

В. В. Яценко, доцент; Т. А. Бутько, доцент; Н. Р. Прокопчук, профессор,
член-кор. НАН Беларуси; Ю. П. Лосев, вед. науч. сотрудник БГУ

ВЛИЯНИЕ ДИФИЛЬНОГО ХАРАКТЕРА МОЛЕКУЛ ПОЛИДИСУЛЬФИДОВ НА АНТИОКСИДАНТНУЮ АКТИВНОСТЬ ЭТИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

The properties of the polyethylene compositions with polydisulfides as stabilizers depend on defile character polydisulfides molecule structure.

Основным направлением исследований в области повышения термостабильности полимерных материалов является поиск эффективных антиоксидантов, решение вопросов совместимости антиоксидантов с полимерами, влияния их на окраску, прочность и технологичность материалов [1].

В качестве стабилизаторов полимерных материалов против различных видов старения используют неорганические и органические соединения, способствующие замедлению процессов, приводящих к ухудшению эксплуатационных характеристик материалов под действием, например, света, тепла, радиации и т. д.

Среди антиоксидантов, используемых в настоящее время для подавления процесса окислительной деструкции полиолефинов, известно несколько классов химических веществ: пространственно-затрудненные фенолы и амины, а также серо- и фосфорсодержащие соединения. Серосодержащие соединения относятся к классу разрушителей гидроперекисей. Этот тип стабилизаторов ингибирует стадию разветвления цепи, реагируя с гидроперекисными группами и препятствуя их распаду на радикалы.

В качестве антиоксидантов полиэтиленовых композиций нами изучены полидисульфиды (ПДС), синтезированные при взаимодействии однохлористой серы в среде индифферентного растворителя с рядом органических соединений: галловой кислотой, 5-аминосалициловой кислотой, 2,4-динитрофенилгидразином, дифенилтиосемикарбазидом.

Указанные ПДС использовались нами как стабилизаторы полимерных композиций, полученных на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 10803-020 и наполнителя – стекловолокна (ровинга стеклянного РБТ 132 400030А).

Исследованные полиэтиленовые композиции имели одинаковый состав: 89,5 мас. % ПЭВД, 0,5 мас. % стабилизатора, 10 мас. % стекловолокна. При одинаковом составе способ приготовления композиций с каждым синтезированным стабилизатором был разным: в одном случае стекловолокно перед введением в полиэтиленовую композицию заранее обрабатывали водным или спиртовым раствором стабилизатора, а в другом – предварительной обработки стекловолокна раствором стабилизатора не проводили.

Наполненные композиции получали путем смешения компонентов с расплавом полимера при температуре 120–125°C. Полученный материал был отпрессован в пленки при температуре 170°C.

Проведена оценка ингибирующего эффекта, оказываемого полидисульфидами на термоокисление полиэтиленовых композиций. Для этого изучена кинетика окисления образцов композиционного материала в среде кислорода при температуре 200°C.

Ингибирующий эффект количественно оценивали величиной периода индукции. Определение влияния различных полидисульфидов на кинетику процесса термоокисления проводили на манометрической установке измерением изменения давления кислорода (ΔP) в зависимости от времени (t) взаимодействия навески композиции с кислородом. Продолжительность каждого опыта составила 360 мин. В расчетах принимали $\Delta P = P_1 - P_2$, где P_1 – начальное давление O_2 в манометрической установке, P_2 – давление O_2 после взаимодействия с навеской полимерной композиции.

Величину периода индукции определяли по точке отрыва кинетической кривой от оси времени. На рис. 1, 2 представлены средние значения периода индукции, отклонение от которых при нескольких измерениях не превышало 2–4%. Значительный эффект увеличения устойчивости к термоокислению кислородом получен для образцов полиэтиленовых композиций, в которых стекловолокно перед введением в композицию предварительно обрабатывали раствором, содержащим в качестве стабилизаторов полидисульфиды ПСАСК и ПСНФГ. Период индукции образцов, полученных указанным способом и содержащих ПСАСК, равен 130 мин. Для композиций, полученных без предварительной обработки наполнителя этим стабилизатором, период индукции процесса окисления уменьшается более чем в четыре раза (рис. 1, кривые 1, 2). Такая же закономерность характерна для композиций, содержащих в качестве стабилизатора ПСНФГ (рис. 1, кривые 3, 4). Период индукции процесса термоокисления при предварительной обработке стекловолокна раствором этого стабилизатора увеличивается почти в три раза.

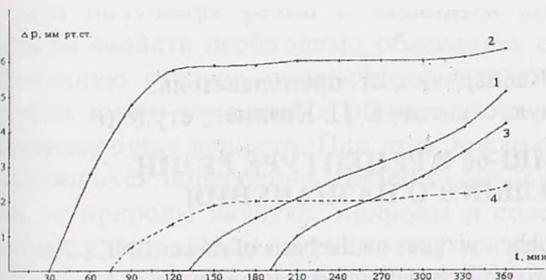


Рис. 1. Кинетические кривые процесса ингибирования термоокислительной деструкции полиэтиленовых композиций полидисульфидами ПСАСК (1, 2) и ПСНФГ (3, 4):

1, 3 – стекловолокно перед введением в композицию заранее обрабатывали раствором полидисульфида; 2, 4 – предварительной обработки стекловолокна не проводили

Рис. 2 отражает противоположную закономерность – период индукции процесса окисления для образцов композиции, содержащих в качестве стабилизатора ПСГК (кривые 1 и 2) или ПСФТК (кривые 3, 4), значительно уменьшается при предварительной обработке ими стекловолокна. Полученные результаты могут быть использованы для практических рекомендаций при получении наполненных стекловолокном полиэтиленовых композиций.

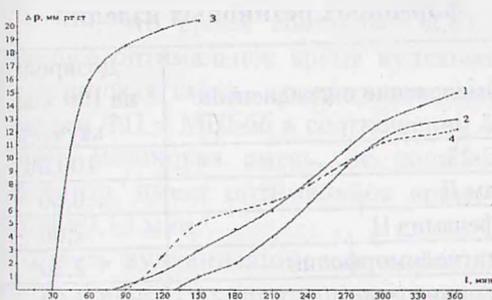


Рис. 2. Кинетические кривые процесса ингибирования термоокислительной деструкции полиэтиленовых композиций полидисульфидами ПСГК (1, 2) и ПСФТК (3, 4):

1, 3 – стекловолокно предварительно обрабатывали ПДС; 2, 4 – предварительной обработки стекловолокна не проводили

Исследовано адсорбционное взаимодействие на границе раздела стабилизатор – стекловолокно, и установлено наличие химической

адсорбции ПСАСК на стекловолокне из водного раствора и ПСНФГ – из раствора этанола.

В отличие от ПСАСК и ПСНФГ полидисульфиды ПСГК и ПСФТК в воде не растворимы. При растворении в этаноле они образуют опалесцирующие очень устойчивые коллоидные растворы, коагуляция которых не наступила в течение 60 суток наблюдения. Эти полидисульфиды химически не адсорбируются на стекловолокне.

Очевидно, разная растворимость изученных полидисульфидов в водных и органических средах, а также способность химически адсорбироваться на стекловолокне только некоторых из них объясняется дифильным характером строения молекул этих соединений. На основании полученных данных можно утверждать, что гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) дифильных молекул полидисульфидов ПСАСК и ПСНФГ сдвинут в сторону гидрофильности. Именно эти соединения химически адсорбируются на относительно гидрофильной поверхности стекловолокна.

Установлено, что композиции ПЭВД с 0,5 мас. % ПСГК и ПЭВД с 0,5 мас. % ПСФТК в течение всего времени наблюдения, т. е. 360 мин, не подвергаются термодеструкции в среде кислорода при 200°C. Такая зависимость установлена для композиций, содержащих в качестве стабилизаторов полидисульфиды, дифильная структура молекул которых характеризуется смещением ГЛБ в сторону липофильности. Это обеспечивает совместимость компонентов композиций и их стойкость к термоокислению.

Отметим, что чистый полиэтилен мгновенно подвергается термоокислению при контакте с кислородом при 200°C.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что при синтезе полимерных композиционных материалов, содержащих полидисульфиды в качестве стабилизаторов, важно учитывать дифильный характер строения молекул этих соединений и выбирать оптимальный режим получения композиций.

Литература

1. Смоляк Л. Ю., Прокопчук Н. Р., Лосев Ю. П. Термостабилизаторы полиэтилена класса полидисульфидов с внутримолекулярным синергизмом // Докл. НАН Беларуси. – 2002. – Т. 46. – № 6. – С. 53–56.