

УДК 542.978:678.742.2

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ СНИЖЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ В СОСТАВЕ ПОЛИМЕРОВ

Е.В. Воробьёва, Д.Д. Холявкина

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины
Советская 102, 246003, Гомель, Республика Беларусь
evorobyova@gsu.by

Аннотация: В работе рассмотрены проблемы эффективности антиоксидантов при их введении в полимер. Отмечено, что часть антиоксидантных молекул, введенных в полимер, подвержены физическим процессам испарения, вымывания и неравномерно распределены в полимере. Рассмотрены причины негативных физических процессов приводящих к потерям антиоксидантов в составе полимера, приведены возможные способы устранения или минимизации этих потерь. При изложении материала авторы ссылались в том числе и на опыт собственных исследований.

Ключевые слова: полимер; летучесть; диффузия; распределение; совместимость; миграция; вымывание антиоксиданта.

PHYSICAL CAUSES OF DECREASING EFFICIENCY OF ANTIOXIDANTS IN THE COMPOSITION OF POLYMERS

E.V. Vorobyova, D.D. Holyavkina

Francisk Skaryna Gomel State University
Sovetskay 102, 246003, Gomel, Republic of Belarus

Abstract: The paper deals with the problems of the effectiveness of antioxidants when they are introduced into a polymer. It is noted that some of the antioxidant molecules introduced into the polymer are subject to physical processes of evaporation, washout, and are also unevenly distributed in the polymer. The reasons for the negative physical processes of the loss of antioxidants in the polymer are considered, possible ways to eliminate or minimize these losses are presented. When presenting the material, the authors also referred to the experience of their own research.

Keywords: polymer; volatility; diffusion; distribution; compatibility; migration; antioxidant washout.

Основными факторами, вызывающими окисление и окислительную деструкцию полимеров, являются солнечный свет, влажность и

температура. Для предотвращения процессов естественного и термического окисления органических полимеров в их состав вводят добавки антиокислительных веществ или антиоксидантов. В настоящее время разработано большое количество органических соединений, относящихся к разным классам, обладающих антиокислительными свойствами [1]. Несмотря на это, по механизму действия антиокислительные добавки классифицируют всего на две группы: антиоксиданты, имеющие в своём составе подвижный атом водорода, который «нейтрализует» свободные радикалы (первичные антиоксиданты); антиоксиданты, способные взаимодействовать с промежуточным продуктом окисления гидропероксидом с образованием стабильных соединений (вторичные антиоксиданты).

Антиоксидант химически расходуется в реакциях обрыва цепей радикального окисления, обеспечивая индукционный период в окислении полимера. После расхода антиоксиданта начинается стадия автоускоренного окисления полимера, сопровождающаяся накоплением молекулярных кислородсодержащих продуктов, активизацией процессов деструкции макромолекул. Продолжительностью индукционного периода окисления образцов полимера, содержащего антиоксидант, можно охарактеризовать, как эффективность добавки. Эффективность антиоксиданта зависит от его химической структуры, количества функциональных групп, концентрации, но кроме этих химических характеристик важны физические свойства антиоксиданта, так как они взаимосвязаны с физическими процессами, которые зачастую приводят к существенным потерям антиоксиданта. Содержание антиоксидантов в полимере колеблется от 0,1 до 1% масс., поэтому даже небольшая разница в физических характеристиках антиоксиданта будет отражаться на термоокислительной стойкости материала, содержащего антиоксидант. *Цель работы* заключается в анализе физических причин потерь антиоксиданта в составе полимеров и способов устранения или минимизации этих потерь.

При растворении антиоксиданта в полимерах, его молекулы перемещаются (диффундируют) в объёме полимерного изделия [2, 3]. В процессе диффузии участвуют отдельные молекулы, которые перемещаются во всех направлениях в результате теплового движения. Результатом перемещения частиц антиоксиданта является выравнивание концентраций растворённого вещества в образце. Перемещение растворённого вещества требует достаточно высокой подвижности сегментов полимера, которые должны освободить путь диффундирующим молекулам, а подвижность требует наличия свободного объёма. Следствием низкой подвижности молекул в жесткоцепных полимерах является относительно низкие коэффициенты диффузии антиоксидантов. Установлено, что коэффициенты

диффузии органических молекул в полимерах, в том числе и антиоксидантов, коррелируют с параметрами, описывающими размер, форму и гибкость молекул. Это позволило даже классифицировать молекулы по режимам перемещения молекул в полимере (ползание, прыжки или двойной режим) [4]. Коэффициент диффузии в большинстве случаев зависит от концентрации антиоксиданта, а также других веществ, растворённых в полимере [3, 5]. В некоторых случаях добавка инертного вещества к ингибированному полимеру приводит к увеличению эффективности добавки, что связано с вытеснением молекул антиоксиданта из «зон нарушенного порядка», в которых обычно локализуются молекулы антиоксиданта [6]. В то же время в [7] показано, что растворимость антиоксиданта в полимере не является линейной функцией концентрации дополнительного вещества (например, пластификатора) в полимере. В [8] выявлены физико-химические изменения растворенного или сорбированного антиоксиданта в зависимости от фазового состояния полимера и количества фазовых переходов.

Важным физическим фактором эффективности антиоксидантов является равномерность распределения его молекул в полимере [9]. На практике идеального распределения антиоксиданта получить не удастся, причины неравномерного распределения частиц разнообразны: структурно-физическая неоднородность полимера, плохое смешивание частиц антиоксиданта с полимером, ускоренное расходование в части полимерного образца и др. При неравномерном распределении антиоксиданта, окисление может начаться в определённом участке изделия, которое не содержит антиоксиданта, или содержит его в критической концентрации, которой мало для осуществления процессов антиокислительной защиты. В таких незащищённых областях развиваются пространственно-локализованные нестационарные автоускоренные процессы окисления. Диффузия радикалов и разветвляющих агентов из таких областей в другие области полимерной матрицы, инициирует процессы окисления, вовлекая весь полимерный материал и приводя к его разрушению. Процесс окислительной деструкции может быть либо полностью ингибирован, либо активирован во всей полимерной матрице в зависимости от соотношения процесса окисления в незащищённых областях полимера и процесса диффузии антиоксиданта в эти области [1]. Введение неорганического наполнителя, обладающего адсорбционной активностью к антиоксиданту может резко изменить его распределение в полимере. Так, например, введение шунгита в полиэтилен, ингибированный фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010, привело практически к полной потере окислительной стойкости полученного материала [10]. Авторы объяснили полученный результат специфической

адсорбционной активностью шунгита по отношению к фенольным соединениям.

В ряде работ [11-14] для антиоксидантов отмечена высокая летучесть (волатильность) или способность испаряться из полимерной матрицы, что, соответственно, приводит к снижению их эффективности как ингибиторов процесса окисления. Процесс испарения антиоксидантов зависит в первую очередь от природы антиоксиданта, его молекулярной массы и температуры эксплуатации материала. Летучесть антиоксиданта является лишь одним из проявлений совместимости полимера и антиоксиданта, чем быстрее улетучивается антиоксидант, тем меньше его сродство к полимеру. Для устранения волатильности иногда стоит подобрать антиоксидант другой природы, однако есть и другой достаточно простой способ. В работах [14, 15] показано положительное влияние наполнителя (оксида кремния) на эффективность достаточно летучего антиоксиданта (неозон Д). Волатильность определяет предельное количество и характер распределения антиоксиданта в полимерной матрице, а в конечном счёте целый комплекс свойств полимерного материала, в том числе и термоокислительную стойкость.

В целом, антиоксиданты вследствие наличия полярных групп в своем составе (фенольных, аминных и др.) плохо совместимы с неполярными полимерами. По этой причине антиоксиданты, вводимые в полиолефины, могут переходить из полимерной матрицы в окружающую среду или «выпотевать», что также приводит к физическим потерям антиоксиданта и резкому снижению термоокислительных свойств полимера. Если в полимер вносится антиоксидант с концентрацией большей, чем может распределиться в полимере, то происходит концентрирование избытка антиоксиданта на поверхности полимера в виде порошковой смеси или в капельно-жидкой фазе. Именно по этой причине диапазон вводимых концентраций антиоксиданта в полимер столь узкий (0,1-1,0 %, в некоторых случаях до 3,0 %). Введение антиоксиданта выше рекомендуемых норм может приводить к снижению термоокислительной стойкости.

В научной литературе широко обсуждается вопрос миграции антиоксидантов из полимерной упаковки в жиросодержащие продукты [15-16], так как миграция гидрофобного антиоксиданта в гидрофобную фазу (жиросодержащий продукт) наиболее вероятна. Здесь также мы сталкиваемся с физическим процессом потери антиоксидантов, но значимость этого процесса в аспекте здоровья человека резко возрастает. Схожий по физической природе процесс вымывания антиоксиданта происходит в полимерных изделиях, которые постоянно контактируют с водой (пластмассовые водопроводные трубы) или техническими жидкостями [17].

Скорость вымывания их растворителями, значительно выше скорости испарения при тех же температурах. Несмотря на то, что многие антиоксиданты, такие как ароматические амины и алкилированные фенолы, плохо растворяются в воде, проточная вода быстро вымывает их из полимерного изделия (чаще всего это водопроводные трубы). Установлено, что антиоксиданты различаются по скорости вымывания водой, например, алкилированные фенолы вымываются медленнее, чем ароматические амины. Наиболее быстро антиоксиданты вымываются органическими растворителями, что объясняется хорошей растворимостью органических молекул антиоксиданта в растворителях.

Подводя итоги, можно сказать, что физические причины потерь антиоксиданта разнообразны, но все они являются следствием плохой совместимости полимера и антиоксиданта. Для снижения летучести антиоксидантов исследователи предлагают синтез высокомолекулярных антиоксидантов (для увеличения молекулярной массы антиоксиданта), модификация полимера путём сшивки [19], однако эти меры увеличивают вероятность неравномерного распределения антиоксиданта, что также может привести к снижению термоокислительной стойкости. В настоящее время учеными предложена новая альтернативная стратегия: прививка антиоксидантов ковалентной связью к макромолекулам полимера [20, 21]. Но и у этой идеи есть недостатки: предложенная функционализация полимера трудно контролируется в промышленных масштабах и значительно увеличивает конечную стоимость материала.

По этим причинам проблемы поиска способов лучшей совместимости антиоксиданта и полимера, способов устранения физических потерь антиоксиданта, по-прежнему, актуальны для современного полимерного материаловедения и химии высокомолекулярных соединений.

Библиографические ссылки

1. Денисов, Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров / Е.Т. Денисов. – Л.: Химия, 1990. 288 с.
2. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация / Ю.А. Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П. Марьин.– Москва: Химия, 1986. 256 с.
3. Ait Cherif, G, Kerkour, A, Baouz, T, Pillin, I, Grohens, Y. Investigating the diffusional behaviour of Irganox 1076 antioxidant in HDPE / Cloisite 15A nanocomposite based food contact packaging films: Effect of nanoclay loading // Packag Technol Sci. 2018. Vol. 31. P. 621-629.
4. Reynier, A., Dole, P., Humbel, S. and Feigenbaum, A. Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameterst // J. Appl. Polym. Sci. 2001. Vol.82. P. 2422-2433.

5. Свиридова, Е.А. О связи эффективности антиоксиданта со структурой твердого полимера: модификация полиэтилена октаметилциклотетrasilоксаном / Е. А. Свиридова, А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 1990. Т.32. №. 1.
6. Калинина, И. Г. и др. Растворимость низкомолекулярных веществ в сополимерах // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2006. Т. 48. №. 8.
7. Billingham, N.C., Calvert, P.D., Manke, A.S. Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins//*J.Appl.Polym.Sci.* 1981. Vol.26. P. 3543-3555. DOI: 10.1002/app.1981.070261103
8. Vorobyova, E.V. Physicochemical Transformations of a Phenol Type Antioxidant during the Multiple Phase Transitions of Stabilized Polyethylene / E.V. Vorobyova // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, Vol. 14, No. 3, P. 422–430.
9. Д. Г. Лин, Е. В. Воробьева Контактное окисление ингибированного полиэтилена на меди при неравномерном распределении антиоксиданта / Д. Г. Лин, Е. В. Воробьева // *Журнал прикладной химии.* 2011. Т. 84, № 5. С. 848-852.
10. Воробьева, Е.В. Особенности применения диспергированного шунгита в качестве наполнителя для ингибированного полиэтилена / Е.В. Воробьева, Е.Н. Волнянко, Я. Мацуткевич // *Полимерные материалы и технологии.* 2020. Т. 6. №. 4. С.86-92.
11. Летучесть стабилизаторов и их совместимость с полимером / Ю.И. Темчин, Е.Ф. Бурмистров, А.И. Медведев, Ю.В. Коханов, М.А. Гушина, М.А. Киселёв // *Высокомолекулярные соединения.* Т. 12. №8. 1970. С.1901-1907.
12. Billingham, N. Calvert, P. Manke, A. Solubility of phenolic antioxidants in polyolefins // *Journal of Applied Polymer Science.* 1981. Vol. 26. P. 3543 - 3555.
13. Воробьева, Е.В. Синергизм антиоксидантов и инертных металлсодержащих наполнителей в полиолефинах при термоокислительном воздействии на материал / Е.В.Воробьева // *Материалы Международной научно-практической конференции «Современные технологии в образовании», 23-24 ноября 2017, г. Минск. Ч. 2.– Минск: БНТУ, 2017; гл ред.: С.В. Харитончик. С.78-82.*
14. Лин, Д.Г. Эффективность ингибирования полиэтилена при введении в него металлооксидных наполнителей / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, В.М. Шаповалов // *Материалы, технологии, инструменты.* 2015. № 1, Т.20. С.70-77.
15. Lin, D.G. Influence of Chemically Inert Fillers on the Efficiency of Polyethylene Inhibition by Antioxidants / D.G. Lin, E.V. Vorobyova, V. M. Shapovalov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2014. Vol. 87. № 7. P. 966-971.
16. Калугина, Е. В. К вопросу о миграции вредных веществ из полимерных материалов / Е.В. Калугина, Т.Л. Горбунова // *Пластические массы.* 2007. №. 8. С. 52-54.
17. Khajavi, M. Z., Ahmadi, S., Abedi, A. S., Mohammadi, R., & Farhoodi, M. A model study on the migration of Irganox 1010 from low density polyethylene into a fatty food simulant as a function of incorporated spherical and plate-like nanoparticles // *Food Packaging and Shelf Life.* 2019. P.100333.

18. Malik, J. Новые системы стабилизаторов в полиолефиновых водопроводных трубах/ J. Malik, M. Sldgi. // Пластические массы. 2006. №. 10. С. 36-39.
19. Al-Malaika, S. Reactive antioxidants for peroxide crosslinked polyethylene/ S.Al-Malaika, S. Riasat, C. Lewucha // Polymer Degradation and Stability. 2017. Vol.145. P. 11-24.
20. Manteghi, A. Enhanced thermo-oxidative stability through covalent attachment of hindered phenolic antioxidant on surface functionalized polypropylene / Manteghi, Amin, Shervin Ahmadi, Hassan Arabi // Polymer. 2018. T. 138. P. 41-48.
21. Scott, G. Migration and loss of antioxidants from polyethylene / G. Scott // Food Additives and Contaminants. 1988. Vol. 5. P. 421-432.