УДК 541; 546.711: 538.214

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ТЕРМОПЛАСТАХ АКЦЕПТОРАМИ КИСЛОРОДА

Машуков Н.И.*

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

***mnurali@mail.ru**

Аннотация. *В процессах получения, переработки и эксплуатации термопласты неизбежно загрязняются примесями металлов переменной валентности, склонных к каталитической активности в деструктивных окислительно-восстановительных реакциях. В связи с этим в работе показано, что при помощи активных акцепторов кислорода, в частности, наномодификаторов термопластов – ультрадисперсных металлических сред УДС (например, смеси Fe/FeO и др.) можно превентивно устранить вредное влияние примесных металлов на свойства термопластов.*

Ключевые слова: термопласт, стабилизация, металлы переменной валентности, ПЭВП, термоокислительная деструкция, индукционный период окисления.

DEACTIVATION OF METALS IMPURITIES IN THERMOPLASTS WITH OXYGEN ACCEPTORS

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. *In the processes of production, processing and operation, thermoplastics are inevitably contaminated with impurities of metals of variable valence, prone to catalytic activity in destructive redox reactions. In this regard, the study shows that with the help of active oxygen acceptors, in particular, thermoplastic nanomodifiers – ultrafine metal medium (for example, Fe/FeO mixtures, etc.) it is possible to preventively eliminate the harmful effects of impurity metals on the properties of thermoplastics.*

Keywords: thermoplastic, stabilization, metals of variable valency, HDPE, thermal-oxidative destruction, oxidation induction period.

Введение

Долговременная стабилизация структуры термопластичных полиолефинов антиоксидантами различного механизма действия является актуальной проблемой химии полимерного материаловедения [1]. Проблемы стабилизации (ингибирования термоокислительной деструкции) структур термопластичных полиолефинов в условиях сохранения эффективности антиоксидантов осложняются при контактировании последних с примесными металлами переменной валентности (остатки катализаторов и продукты их превращений, металлополимерные материалы, вторичный полиолефин, загрязненный металлами в процессе эксплуатации и рециклинга и др. факторы) [2, 3].

Известно, что металлы переменной валентности являются инициаторами и катализаторами окислительных процессов термопластов, что приводит к ускоренному расходованию стабилизаторов-антиоксидантов и существенному понижению эксплуатационного ресурса. В связи с этим возникает проблема устранения вредного каталитического влияния металлов переменной валентности на ресурс эксплуатации полимерного материала [4].

Множество реакций с участием ионов металлов может быть представлено двумя основными группами [1, 4].

А. Реакции, катализирующие термоокислительную деструкцию полимеров (группа «вредных» реакций)

1. Взаимодействие с полимером на ранних стадиях окисления:

$$M^{(n+1)} + PH \rightarrow M^{n+} + P^{\cdot} + H^{+} \quad (1)$$

2. Взаимодействие с гидроксильными и альдегидными группами:

$$M^{(n+1)} + P\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow M^{n+} + P\text{-}C^{*}H\text{-}OH + H+ \quad (2)$$

$$M^{(n+1)} + P\text{-}CHO \rightarrow M^{n+} + P\text{-}C^{*}H{=}O + H+. \quad (3)$$

3. Каталитическое разложение гидропероксидов:

$$M^{n+} + POOH \rightarrow M^{(n+1)} + PO^{*} + HO^{*} \quad (4)$$

$$M^{(n+1)} + POOH \rightarrow M^{n+} + PO_2^{*} + H^{-}. \quad (5)$$

4. Прямое взаимодействие ионов переходных металлов с кислородом:

$$M^{n+} + O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + O_2^{-} \quad (6)$$

$$O_2^{-} + H^{+} \rightarrow HO_2^{*} \quad (7)$$

$$O_2^{-} + PH \rightarrow PO^{*} + HO^{-}. \quad (8)$$

5. Регенерация радикалов HO_2^{*}:

$$M^{n+} + O_2 \rightarrow (M^{n+}\text{-}O_2) \text{ комплекс} \quad (9)$$

$$(M^{n+}\text{-}O_2) \text{ комплекс} + M^{n+}(XH) \rightarrow M^{(n+1)}X^{-} + HO_2^{*} + M^{n+}. \quad (10)$$

6. Образование комплексов с радикалами HO_2^{*}:

$$M^{n+} + HO_2^{*} \rightarrow (M^{n+}\text{-}HO_2^{*}) \text{ комплекс}. \quad (11)$$

7. Разложение H_2O_2:

$$M^{n+} + H_2O_2 \rightarrow M^{(n+1)} + HO^{*} + HO^{-} \quad (12)$$

$$M^{n+} + HO^{*} \rightarrow M^{(n+1)} + HO^{-} \quad (13)$$

$$HO^{*} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{*} \quad (14)$$

$$HO_2^{*} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{*} \quad (15)$$

$$HO_2^{*} \rightarrow O_2^{*} + H^{+}. \quad (16)$$

Б. Группа «полезных» реакций, ингибирующих термоокислительную деструкцию полимеров, дезактивируют алкильные и пероксидные радикалы:

$$M^{n+} + POO^{*} \rightarrow M^{(n+1)} + POO^{-} \quad (17)$$

$$M^{(n+1)} + \sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH^{*}\text{-}CH_2 \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow M^{n+} + \sim CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 \sim + H^{+}. \quad (18)$$

Набор «вредных» реакций (1–15) демонстрирует, что спектр вредного влияния металлов переменной валентности на полимер чрезвычайно широк. В силу таких причин предотвращение термоокислительной деструкции термопластов, инициируемой и катализируемой соединениями металлов гораздо сложнее, чем чистых полимеров. Условно существующие методы дезактивации примесей металлов можно разделить на технологические и химические [2, 3]. Анализ вышеприведенных методов показывает, что реализация технологических методов для крупнотоннажных полиолефинов с технико-экономической точки зрения высокозатратная, а химические методы связаны с повышенным расходом стабилизаторов-антиоксидантов. В этой связи превентивная дезактивация примесей металлов в полимерах представляется актуальной и целесообразной [4–6].

В настоящее время существует два подхода для ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: цепная и нецепная антиокислительная стабилизация [1, 4]. Первый подход связан с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование), по схеме

$$R^{*} + InH \rightarrow RH + In^{*}, \quad (19)$$

где R* – активный центр деструкции; InH – антиоксидант (цепной ингибитор).

Второй подход – дезактивация веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его деструкции (нецепное ингибирование), по схеме

$$A + Z \rightarrow \text{инертные продукты}, \quad (20)$$

где А – химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов; Z – акцептор А (нецепной ингибитор-акцептор кислорода).

Анализ «вредных» реакций (1–15), показывает, что цепные антиоксиданты не в состоянии в достаточной мере ингибировать термоокислительную деструкцию, катализируемую металлами переменной

валентности. Образующиеся в условиях цепного окисления гидропероксиды разрушаются соединениями металлов по реакциям (4, 5) с выходом активных радикалов, что приводит к росту кинетических цепей окисления, в результате антиоксидант ускоренно расходуется, а полимер интенсивно окисляется. В таких условиях цепной антиоксидант сам становится катализатором вырожденного разветвления термоокислительной деструкции, и переводит процесс в автокаталитический режим.

Стабилизаторы-разрушители гидропероксидов (фосфиты, сульфиды и др.) могут частично дезактивировать каталитическое влияние металлов [1]. В этом случае квазисостояние системы «деструкция-стабилизация» определяется соотношением скоростей реакций

$$2\ POOH \xrightarrow{K_1} PO^* + PO_2^* + H_2O \qquad (21)$$

$$POOH + P(OP)_3(SR_2) \xrightarrow{K_2} POH + \text{продукты}. \qquad (22)$$

Если $K_2 >> K_1$ реализуется стабилизация; при $K_2 << K_1$ – полимер разрушается; если $K_1 \sim K_2$, то распад гидропероксидов сопровождается образованием как активных, так и инертных продуктов: система находится в квазисостоянии с непрогнозируемым направлением процесса.

Введение акцептора кислорода Z в полимер при условии выполнения основного кинетического критерия нецепной стабилизации значительно снижает скорость окисления полимера [4]: $W_{z+O} >> \sum W_i$, где $W_{z+O2\ -}$ скорость взаимодействия акцептора Z с кислородом; $\sum Wi$ – суммарная скорость процессов окисления с участием макромолекул (или их фрагментов).

Известно, что при определенных условиях акцептор кислорода Z способен регенерироваться по схеме: инертные продукты → Z за счет собственного восстановительного потенциала системы (полимер + Z) и температуры при их одновременном воздействии [5]. В таких условиях реакции (4, 5) практически не могут быть реализованы из-за отсутствия кислорода в системе. В такой ситуации гидропероксиды не образуются и примесные металлы не проявляют свои «вредные» каталитические функции. Впервые такое предположение было выдвинуто в работе [6], а эффект назван именем автора [4].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования было приготовлено 4 типа образцов полимерных композиционных материалов ПКМ:

Первый тип образцов приготовлен обработкой исходного промышленного порошкообразного ПЭВП без добавок в кипящем п-ксилоле в течение 5 ч с последующим осаждением (**ПЭ1**). Условия обработки предполагали «вымывание» возможных примесей при сохранении когезионных свойств полимера, ответственных за конденсированное состояние [7, 8].

Второй тип образцов приготовлен смешением экструзией первого типа образцов ПЭ1 с оксидом меди CuO марки «ЧДА» и имел состав ПЭВП+ 0,1 % масс. CuO (ПЭ2) [2].

Третий тип образцов-нанокомпозит состава ПЭВП+0,05% масс.Fe/FeO (ПЭ3) [9].

Четвертый тип образцов приготовлен также смешением экструзией ПЭ2+ ПЭ3. Состав: ПЭВП +0,05 % масс.Fe/FeO +0,1 % масс. CuO (ПЭ4).

Сравнительный анализ динамики изменения индукционного периода окисления ИПО ПКМ при различных температурах экспозиции. Термоокислительная и фотоокислительная устойчивость полимера относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам во многом определяющим сферу и ресурс эксплуатации изделий из них. Для превентивного анализа последующего контроля и управления динамикой изменения термо- и фотоокислительной устойчивости полимерных композиционных материалов ПКМ в соответствующих агрессивных средах необходим соответствующий критерий. В связи с этим в работе исследован индукционный период окисления ИПО, часто применяемый для анализа стабильности расплавов ПКМ в условиях термо-и фотоокислительного воздействия [10]. На рис. 1 приведены типичные кривые ТГА (термогравиметрического анализа) термопласта для определения ИПО. Методика измерения и оценки ИПО подробно изложена в [10].

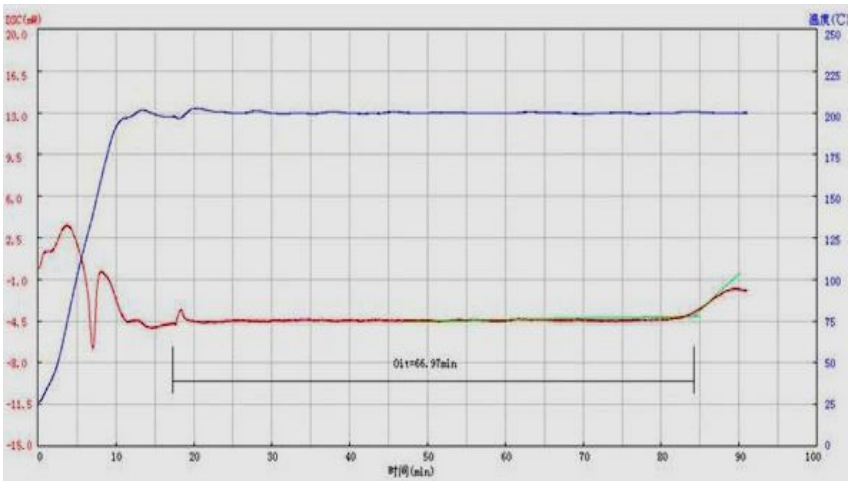


Рис. 1. Фрагмент кривой ТГА, используемый для определения ИПО. Методика ASTMD 3895 [10]

Таблица 1

Термоокислительная устойчивость расплавов ПЭВП (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4), оцениваемая по значениям ИПО

№ п/п	Составы ПКМ	Значения ИПО, мин. (ASTMD 3895)				
		Температура экспозиции образцов, ºС				
		200	220	240	260	280
1	ПЭ-1	34,3	35,1	28,8	25,1	21,7
2	ПЭ-2	37,5	36,1	27,3	24,3	20,8
3	ПЭ-3	47,6	47,9	46,8	45,9	43,5
4	ПЭ-4	42,5	40,9	41,4	40,1	37,5

Из данных табл. 1 следует, что в условиях термоокислительной экспозиции расплавы ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4) демонстрируют различную термоокислительную устойчивость. Так, ПЭ3 (образец № 3, табл. 1), по известным причинам [4–10], по значениям ИПО значительно превосходит другие образцы. Образцы ПЭ1 и ПЭ2 (образцы №№ 1, 2, табл. 1) демонстрируют низкую и равную термоокислительную устойчивость расплава, что указывает на интенсивную реализацию деструктивных окислительных процессов. Образец ПЭ4 по значениям ИПО близок к ПЭ3. Последнее обстоятельство указывает на то, что акцептор кислорода Z эффективно нивелирует вредное влияние примеси металла (CuO) на свойства ПЭВП.

Вышеприведенные выводы подтверждают и результаты исследования термо- и фотоокислительной стойкости образцов (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4), приведенные в табл. 2.

По термическим характеристикам образцы ПЭ1; ПЭ2 близки (см. табл. 2). Нанокомпозит ПЭ3 по своим термическим свойствам значительно превосходит остальные образцы [4–10]. Потенциал термических свойств ПЭ3 позволяет надежно дезактивировать вредное влияние примеси- оксида меди (CuO) на полимер (см. образец № 4 из табл. 2).

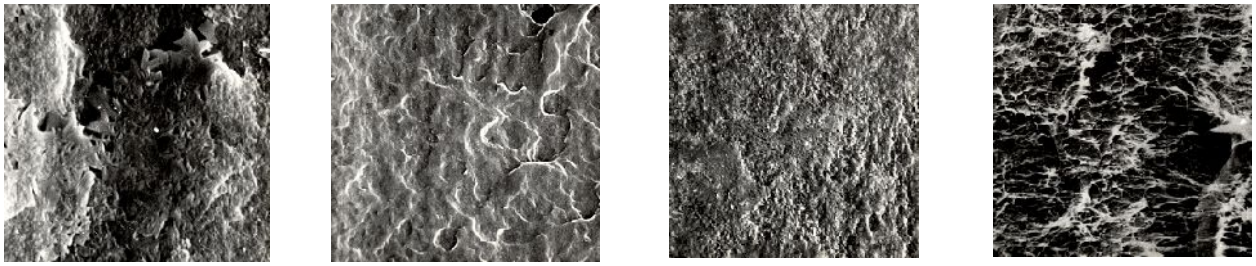
Таблица 2

Термо- и фотоокислительная стойкость ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4)

№ п/п	Составы ПКМ	Температура потери массы, °С				Стойкость к ФОД*, час.
		$T_н$	$T_{2\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	
1	ПЭ-1	264	288	324	370	60
2	ПЭ-2	266	312	336	358	58
3	ПЭ-3	286	336	402	418	92
4	ПЭ-4	270	322	386	406	82

*ФОД – фотоокислительная деструкция

Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения (при T=77K) исследованных образцов ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4, (рис. 2) демонстрируют переход от сферолитно-кристаллитной структуры с большим размерным разбросом для ПЭ1 и ПЭ2 к более равномерной мелкокристаллитной структурной организации для ПКМ ПЭ3 и ПЭ4, что указывает на значительные структурные перестройки, определяющие понижение диффузионных свойств и повышение термических характеристик в изученных ПКМ [1, 9, 11].



а б в г

Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения исследованных образцов ПКМ: а – ПЭ1*;* б – ПЭ2*;* в – ПЭ3; г – ПЭ4 после экспозиции при T=220 ºС

Выводы

Негативная каталитическая активность металлов переменной валентности приводит к инициированию активных радикалов и активизации деструктивных цепных радикально-окислительных реакций с переводом последних в автокаталитический режим в термопластах. Введение в матрицу термопласта активных акцепторов кислорода (например ультрадисперсных металлических частиц УДС-Fe/FeO) позволяет превентивно дезактивировать негативную каталитическую активность металлов переменной валентности. Априори [1, 9, 11] УДС служит барьером для доступа кислорода в полимер и соответственно к частицам металлов переменной валентности.

Библиография

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.

2. Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. Окисление ингибированного фенольным антиоксидантом полиэтилена в условиях контакта с металлическим цинком // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 11. С. 1866–1867.

3. Лин Д.Г., Воробьева Е.В. Влияние антиоксидантов на окисление полиэтилена, катализируемое медью // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 12. С. 61–66.

4. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.

5. Гладышев Г.П., Жапабаев А.К., Гладких И.Ф. Высокоэффективная регенерация акцепторов кислорода при стабилизации полимеров и органических композиций // ДАН СССР. 1990. Т. 310, № 2. С. 384–387.

6. Машуков Н.И., Гладышев Г.П. Окислительного старения не будет! // Наука и техника. 1985. № 11. С. 11.

7. Машуков Н.И. Некоторые парадоксы нанотехнологии в полимерном материаловедении // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Микитаевские чтения. Нальчик, Принт Центр, 2022. С. 213.

8. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Гладышев Г.П. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Научное издание. М.: ИХФ АН СССР. 1990. 64 с.

9. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron (III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.

10. ASTM D 3895-19. Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry.

11. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.