XI. FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA

Kolozsvár, 2006. március 24-25.

STABILIZÁTOROK REAKCIÓMECHANIZMUSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA PHILLIPS TÍPUSÚ POLIETILÉNBEN

Kriston Ildikó

Polymers are exposed to heat and oxygen during processing, as well as to the surrounding environment, especially UV light and oxidative atmosphere in their life cycle. This is leading to various degradations. To avoid these, polymers need the presence of suitable amounts of different additives. These different types of products protect the polymer from degradation during processing (processing stabilizers), but also in their use (antioxidants, UV stabilizers). The stabilizing efficiency and mechanism of a hindered phenolic antioxidant and a phosphorous secondary antioxidant were studied in Phillips type polyethylene during processing. The phosphite was investigated in different concentrations in combination with 700 ppm hindered phenol. The purpose was to determine the correlation between the chemical structure and the efficiency, as well as the mechanism of the phosphorous antioxidant. The polymer samples were processed by extrusion. The rheological properties, functional groups, color and residual thermooxidative stability were studied. FT-IR and HPLC methods were applied to measure the consumption of the stabilizer. The changes in the polymer properties were related to the characteristics of the nascent polymer. Relationships were established between the changes in the different properties of the polymer and the consumption of the additives.

A polimerek hőnek és oxigénnek vannak kitéve mind a feldolgozás alatt, mind pedig a környezetükkel való érintkezés során főleg UV fénynek és levegőnek a használatuk során. Ezek a tényezők különböző degradációkhoz vezetnek. Ezeket elkerülendő a polimerekhez megfelelő mennyiségű stabilizátorokat alkalmaznak. A különböző típusú stabilizátorok védelmet nyújtanak a polimernek a feldolgozás alatt (feldolgozási stabilizátorok), valamint a mindennapi használat során (antioxidánsok, UV stabilizátorok). Phillips katalizátorral előállított polietilénben tanulmányoztunk egy szterikusan gátolt fenolt és egy aromás foszfítot tartalmazó stabilizátor rendszer hatékonyságát és hatásmechanizmusát a polimer feldolgozása során. Célunk, feltárni az összefüggéseket a foszfortartalmú feldolgozási stabilizátorok kémiai szerkezete, hatásmechanizmusa és hatékonysága között. A kutatás során egy aromás foszfit típusú antioxidáns koncentrációváltozásának a hatását tanulmányoztuk azonos mennyiségű fenolos antioxidáns mellett. A polimert extrúzióval dolgoztuk fel, meghatároztuk a kémiai (funkciós csoportok száma) és reológiai (folyásindex) tulajdonságait, színét és maradék

termooxidatív stabilitását. FT-IR spektroszkópiával és HPLC módszerrel mértük a stabilizátor fogyását. A polimer tulajdonságainak változását a feldolgozatlan por jellemzőihez viszonyítottuk, és összehasonlítottuk a polimerhez kevert, valamint a feldolgozási műveletben elreagált stabilizátor mennyiségekkel.

Vizsgált anyagok

Polimer

Tipelin FA 381 márkanevű (TVK gyártmányú), Phillips katalizátorral polimerizált etilén/1-hexén kopolimer. Névleges sűrűség: 0,938 g/cm³; Mw = 126000 g/mol, Mn = 26500 g/mol

Adalékok

IRGANOX[®] 1010 (*Ciba*) – sztérikusan gátolt fenolos primer antioxidáns

Pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)-propionát]

C₇₃H₁₀₈O₁₂

MW = 1178 g/mol

Olvadáspont: 110–125 °C

Hostanox[®] PAR 24 (*Clariant*) – foszfít típusú szekunder antioxidáns

Tri-(2,4-di-*tert*-butilfenil)-foszfít

C₄₂H₆₃O₃P

MW = 647 g/mol

Olvadáspont: 181–187 °C

A kutatás eredményeinek összefoglalása:

- A polietilén feldolgozása során a fenolos antioxidáns és a foszfít egyaránt részt vesz a kémiai folyamatokban. A polimerhez kevert foszfít mennyiségének növelésével csökken a fenolos antioxidáns fogyása (1. ábra).

1. ábra Összefüggés a polimerhez kevert foszfít és az oxidált fenolos antioxidáns mennyisége között

- A polietilén elsősorban láncnövekedési reakciókkal degradálódik a feldolgozás során. A degradáció hatására csökken a vinil csoportok koncentrációja és nő a metil csoportok száma. A vinil csoportok számának csökkenésével lineárisan csökken a polimer folyásindexe (ami arányos a viszkozitás növekedésével) (2. ábra).

2. ábra Összefüggés a vinil csoportok fogyása és a polimer folyásindexének változása között

- A vinil csoportok reakcióit a feldolgozás során elsősorban a rendszerben jelenlévő oxigén okozza. A fenolos antioxidáns és a foszfit együttesen csökkenti a kémiai reakcióban résztvevő vinil csoportok számát. A fenolos antioxidáns hidrogén átadással hidroperoxiddá alakítja (3. ábra) [1], a peroxi gyököket, és a foszfit stabilis termékekké bontja a hidroperoxidot (4. ábra).

3. ábra. Sztérikusan gátolt fenol stabilizálási reakciója

- $$\begin{aligned} & \left[\text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O-P} \right]_3 + \text{RO}^\bullet \longrightarrow \left[\text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O-P-OR} \right]_2 + \text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O}^\bullet \\ & \text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O}^\bullet + \text{ROO}^\bullet \longrightarrow \text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O-CO-CO-OR} \xrightarrow{-\text{RO}^\bullet} \text{polymer-} \text{C}_6\text{H}_3(\text{Me}_3)\text{O-CO-CO} \end{aligned}$$

5. ábra Fenolos antioxidáns kinoidális reakciótermékei

- Kriston Ildikó/ hallgató**

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem/ 1111 Budapest Műegyetem rakpart 3-9

Tel.: 06-70-60-82-402, e-mail: ikriston@mail.bme.hu