

**Vasin Vladimir Pavlovich** – Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Science, 70, Profsoyunaya street, Moscow, 117393, Russia; e-mail: tetrudakova@yandex.ru; phone: +74953325818, fax: +74957183404; senior scientist.

**Rudakova Tat'yana Alexeevna** – senior scientist.

**Khalturinskij Nikolaj Alexandrovich** – Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Science; e-mail: khalt@chph.ras.ru; 4, Kosigina street, Moscow, 117977, Russia; phone: +70959397253, fax: +74959390996; chief researcher.

**Chuiko Sergej Vasil'evich** – chief researcher.

УДК 541.64, 541.66, 544.23, 544.25, 544.169

**Т.С. Зархина, Н.А. Аксенова, П.С. Тимашев, А.Б. Соловьева**

### **ИНГИБИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМООКСИДЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА**

*Широкое применение низкомолекулярного полиэтиленоксида как стабилизатора в аэрозолях при формовании (керамика, порошковая металлургия), как связующее для стабилизации формы изделий, изготавливаемых литьем из некоторых полимеров (полиуретанов и др.) определяет необходимость поиска эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции полиэтиленоксида, растворимых как в водной среде, так и в органических растворителях.*

*В данной работе методом синхронного термического анализа было исследовано влияние ингибиторов природного происхождения (метионина, таурина, аскорбиновой кислоты, дигидрокверцетина, витамина E) на термоокислительную деструкцию полиэтиленоксида. Показано, что их антиоксидантная активность зависит от химического строения, и, в ряде случаев, при совместном применении наблюдается сильный синергетический эффект при ингибировании термоокислительной деструкции полиэтиленоксида.*

*Ингибитор; термоокислительная деструкция; антиоксидант; полиэтиленоксид.*

**T.S. Zarkhina, N.A. Aksenova, P.S. Timashev, A.B. Solovieva**

### **INHIBITION OF THE PROCESSES OF THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION OF POLYETHYLENE OXIDE**

*The wide-spread application of low-molecular polyethylene oxide as a stabilizer in aerosols during molding (ceramics, powder metallurgy), as an adhesive to stabilize the shape of the articles manufactured by molding from certain polymers (polyurethanes etc.) determines the need in the search of efficient inhibitors of thermooxidative destruction of polyethylene oxide, soluble both in aqueous and organic media.*

*In this study, we applied synchronous thermal analysis to discover the influence of the inhibitors of a natural origin (methionine, taurine, ascorbic acid, dihydroquercetin, vitamin E) on the thermooxidative destruction of polyethylene oxide. We have shown that their antioxidant activity depends on their chemical structure, and, in a number of cases, we observed a strong synergetic effect during their combined application for the inhibition of the thermooxidative destruction of polyethylene oxide.*

*Inhibitor; thermooxidative destruction; antioxidant; polyethylene oxide.*

Низкомолекулярный полиэтиленоксид (ПЭО) широко применяется в фармацевтике и косметике (как связующее для таблеток, кремов, свечей), как стабилизатор в аэрозолях при формовании (керамика, порошковая металлургия), как связующее для стабилизации формы изделий, изготавливаемых литьем из некоторых

полимеров (полиуретанов и др.). Как правило, все эти технологические процессы протекают на воздухе, кроме того, эксплуатация и хранение продуктов, содержащих полиэтиленоксид (ПЭО), протекает в течение достаточно длительного времени. Все это определяет необходимость поиска эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции (ТОД) полиэтиленоксида, растворимых как в водной среде, так и в органических растворителях [1, 2].

В данной работе в качестве ингибиторов ТОД ПЭО были выбраны вещества, широко применяемые как самостоятельные лекарственные формы (аскорбиновая кислота (АС), витамин Е (Е), метионин (МЕТ), так и входящие в качестве добавок к пищевым и лекарственным продуктам для продления срока их годности (дигидрокверцетин (ДГЦ), таурин (ТАУР) [3, 4, 5,].

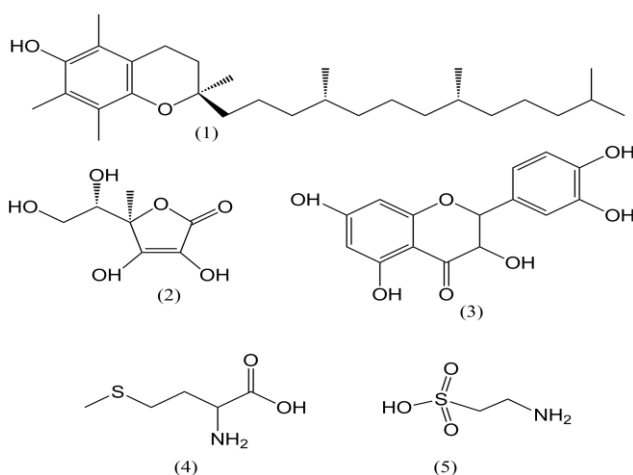


Рис. 1. Структурные формулы исследованных ингибиторов, где 1 – витамин Е; 2 – аскорбиновая кислота; 3 – дигидрокверцетин; 4 – метионин; 5 – таурин

### Экспериментальная часть

Методом синхронного термического анализа (СТА) была исследована термоокислительная деструкция полиэтиленоксида в изотермическом режиме при температуре 130 °С в течение длительного времени (свыше 3500 мин) в потоке воздуха (со скоростью 30 мл/мин). Изменения потери массы регистрировались с точностью до  $10^{-3}$  мг, относительная погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1,5$  °С, тепловых эффектов  $\pm 3$  %. Процесс деструкции описывали зависимостями потери массы (ТГ), скорости потери массы (ДТГ) и тепловых эффектов (ДТА) от времени.

Образцы представляли собой порошки, полученные удалением растворителя (смеси спирта с хлороформом) из совместных растворов ПЭО с ингибитором (ИН), при этом содержание ИН варьировалось в интервале 1,5–3 %, масс.

В качестве параметра, определяющего эффективность ингибитора была выбрана величина антиоксидантной активности [6]:

$$AOA = T_{доб.} - T_{пг} / T_{пг}$$

где  $T_{инд}$  – период индукции, время в течение которого образец теряет 5 % массы.

### Результаты и обсуждение

Из данных рис. 2 видно, что введение в ПЭО таурина и витамина Е не приводит к появлению периода индукции ТОД, однако уменьшается скорость потери массы ( $W_{50\%_{пм}}$ ). В случае витамина Е она уменьшается почти в три раза (табл. 1).

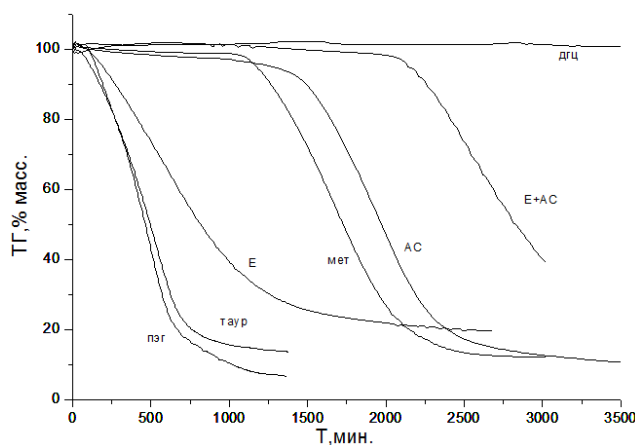


Рис. 2. Кривые потери массы ПЭО и его композиций с ингибиторами (ПЭО+ИН) при ТОД в изотермическом режиме при 130 °С

В то же время, в результате введения в ПЭО метионина, аскорбиновой кислоты, дигидрокверцетина наблюдается появление длительного периода индукции ТОД (в случае дигидрокверцетина  $T_{инд.}$  больше 6000 мин.) и также существенное снижение скорости потери массы  $W_{50\% \text{ пм}}$ . Введение всех исследуемых ингибиторов приводит к увеличению коксового остатка (табл. 2).

Из данных табл. 1 видно, что наибольшей антиоксидантной активностью (АОА) обладают метионин, аскорбиновая кислота и дигидрокверцетин.

Ингибирующий эффект витамина Е существенно отличается эффектом от других исследованных нами соединений, поскольку при отсутствии периода индукции наблюдается значительное снижение скорости потери массы и увеличение коксового остатка более чем в три раза.

Кроме того, обращает на себя внимание сильный синергетический эффект, наблюдаемый при введении в ПЭО смеси витамина Е с аскорбиновой кислотой, причем следует заметить, что концентрация в смеси каждого из этих компонентов в два раза меньше (1,5 % мас.), по сравнению с применением каждого из них индивидуально (3 % мас.).

Таблица 1

Параметры ТОД в изотермическом режиме ПЭО и его композиций с ингибиторами

образец	$T_{инд.}$ , мин	АОА (отн.ед.)	$W_{50\% \text{ пм}}$ (%/мин) * $10^2$	$t_{50\% \text{ пм}}$ (мин)	Кокс. остаток % мас
ПЭГ	106	0	16	500	6
ПЭГ+ТАУР	158	0,49	15	495	14
ПЭГ+Е	192	0,81	6	818	20
ПЭГ+МЕТ	1167	10,0	10	1727	13
ПЭГ+АС	1333	11,6	10	1967	12
ПЭГ+Е+АС	2146	19,2	5	2840	-
ПЭГ+ДГЦ	6000	>50	-	-	-

**Выводы.** Полученные результаты позволяют сделать вывод, что различие антиоксидантной активности и специфика взаимодействия с ПЭО в процессе его ТОД определяется химической структурой ингибитора. Так, в случае с витамином

Е особенности его влияния на процесс ТОД ПЭО, по всей вероятности, связаны с наличием в его структуре длинного алифатического фрагмента, а сильный антиоксидантный эффект дигидрохверцетина – с большим полем полисопряжения, что позволяет удерживать образующиеся при ТОД перекисные радикалы, препятствуя развитию разветвленной цепной реакции.

#### БИЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив. – М.: Мир, 1969.
2. *Коротких Н.И., Матвеев Н.Н., Сидоркин А.С.* Пироэлектрические свойства полиэтиленоксида // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – Вып. 6.
3. *Jacobson J., Smith L.* Biochemistry and physiology of Taurine and Taurine derivatives, Phys.Rev.48. – 1968.
4. *Тюкавкина Н.А., Колесник Ю.А., Руленко И.А.* Дигидрохверцетин как антиоксидант // Тез. докл. П Росс. нац. Конгресса «Человек и лекарство». – М., 1995. – С. 295.
5. *Дэвис М., Дж. Остин Д. Патридж.* Витамин Е. Химия и биохимия. – М.: Мир, 1999.
6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / Под ред. Заикова Г.Е. – СПб.: НОТ, 2008.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.П. Савостьянов.

**Зархина Татьяна Сидоровна** – Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН; e-mail: zarkhina@mail.ru; 119991, Москва, ул. Косыгина 4; тел.: 84959397104; к.х.н.; с.н.с.

**Аксенова Надежда Анатольевна** – e-mail: naksenova@mail.ru; тел.: 84959397395; к.х.н.; с.н.с.

**Соловьева Анна Борисовна** – e-mail: anna@chph.ras.ru; тел.: 84959397395; д.х.н.; зав. лабораторией.

**Тимашев Петр Сергеевич** – Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН; e-mail: timashev.peter@inbox.ru; 140700, г. Шатура Московской области, ул. Святоозерская, 1; тел.: 84992693482; к.х.н.; с.н.с.

**Zarkhina Tatiana Sidorovna** – Semenov Institute of Chemical Physics RAS; e-mail: zarkhina@mail.ru; 4, Kosigina street, Moscow, 119991, Russia; phone: +74959397104; cand. of chem. sc.; senior researcher.

**Aksenova Nadezda Anatol'evna** – e-mail: naksenova@mail.ru; phone: +74959397395; cand. of chem. sc.; senior researcher.

**Solovieva Anna Borisovna** – e-mail: anna@chph.ras.ru; phone: +74959397395; dr. of chem. sc.

**Timashev Piotr Sergeevich** – Institute of problem of Laser and Information Technologies RAS; e-mail: timashev.peter@inbox.ru; 1, Svyatoozerskaya street, Shatura, Moskovskaya obl., 140700, Russia; phone: +74992693482; cand. of chem. sc.; senior researcher.

УДК 678.5

**А.С. Мостовой, Л.Г. Панова, А.А. Санукова, Е.В. Плакунова**

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И ГОРЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*Целью данной работы являлось повышение показателей механических свойств эпоксидных композитов в сочетании с хорошими теплофизическими свойствами и пониженной горючестью. Для получения эпоксидных композитов с повышенной эластичностью, большей жизнеспособностью и повышенной ударной прочностью в качестве отвердителя использовали низкомолекулярный полиамид марки ПО-300. Методами термогравиметрического анализа и высокотемпературного пиролиза установлено влияние пластификатора*