

УДК 542.943-92'78:546.47:678.742.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НАПОЛНИТЕЛЯ ОКСИДА ЦИНКА НА ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНУЮ СТОЙКОСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНА, ИНГИБИРОВАННОГО ИРГАНОКСОМ 1010

Д. Г. ЛИН⁺, Е. В. ВОРОБЬЕВА

УО «Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины», ул. Советская, 104, 246019 г. Гомель, Беларусь.

Показано, что введение микродисперсного оксида цинка в полиэтилен, ингибированный фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010, приводит к увеличению диффузионной подвижности антиоксиданта в объеме полимера. По мнению авторов, данный факт, объясняет увеличение эффективности антиоксиданта в полимере, наполненном микрочастицами оксида цинка. С уменьшением размеров частиц оксида цинка, например, при переходе от микро- к наночастицам, эффект увеличения ингибирующей способности ирганокса 1010 исчезает, и наполнитель проявляет себя в обычном виде – как катализатор окисления.

Ключевые слова: полиэтилен, термоокисление, наполнитель, антиоксидант фенольного типа, оксид цинка, эффективность антиоксиданта, термоокислительная стойкость.

Введение

Полиолефины (ПО) легко подвержены процессам окисления и характеризуются низкими показателями физико-механических свойств. По этим причинам в промышленности все чаще ПО заменяют полимерными композиционными материалами на их основе. Композиционные полимерные материалы обычно содержат наполнители, упрочняющие полимер, и антиоксиданты (далее АО), ингибирующие процессы окисления в нем. Если наполнитель и АО применяются в качестве модификаторов совместно, то эффективности АО и наполнителя, могут существенно отличаться от тех, которые дают эти же модификаторы, используемые раздельно [1, 2].

Результаты эксперимента, приведенные в работе [3] показывают, что одновременное использование в качестве модификаторов полиэтилена (ПЭ) АО фенольного типа ирганокса 1010 и дисперсного оксида цинка, имеющего микроразмеры (микроны и десятки мкм), приводит к эффекту увеличения ингибирующей способности АО. Оксид цинка (равно как и порошок металлического цинка), для которого характерен катализ окисления неингибированного полимера [4–7], в сочетании с ирганоксом 1010 вместо ожидаемого снижения продолжительности индукционного периода ингибированного окисления (сокращенно ИПО), наоборот, увеличивает его. В этих же усло-

виях дисперсные наполнители на основе меди (например, металлическая медь, оксиды меди (I и II)) являющиеся, как и оксид цинка, катализаторами окислительного процесса, сокращают ИПО ПЭ, содержащего в качестве ингибирующей добавки фенольный АО [3, 8, 9]. Именно такой исход является ожидаемым, поскольку контакт ПЭ с активным медным наполнителем приводит к образованию растворимых медьсодержащих соединений, которые в дальнейшем при диффузном переносе в объем полимера, катализируют в нем окислительные превращения, что, в первую очередь, проявляется в сокращении ИПО. В подобных системах АО и образующиеся растворимые соединения меди в основном действуют независимо друг от друга, выполняя характерные для них функции. Переносимый в объеме полимера катализатор (соединения меди) инициирует окислительные процессы, на подавление которых расходуется антиокислительная добавка. В присутствии медьсодержащих соединений АО расходуется ускоренно и, соответственно, ИПО наполненного ПЭ сокращается, а ингибирующая способность АО – падает.

Если с этих позиций рассматривать окисление ингибированного ПЭ, содержащего в качестве наполнителя микроразмерные частицы оксида цинка, то при выбранных условиях проведения эксперимента [3], образования и переноса актив-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: nis@gsu.by; evorobyova@gsu.by.

ных цинксодержащих соединений на стадии ИПО практически не фиксируется. Поскольку при сочетании в полимере фенольного АО и оксида цинка образование растворимых цинксодержащих соединений подавляется, то не происходит и катализа окисления полимерных композиций. Поэтому встает вопрос – почему в присутствии оксида цинка ИПО ингибированного ПЭ увеличивается, а не сохраняется хотя бы на уровне ненаполненного полимера с АО? Если отсутствие катализа окисления объясняется подавлением процесса образования цинксодержащих соединений, то тогда по какой причине введение в композицию в качестве наполнителя оксида цинка делает полимер более термостабильным? Очевидно, что для изучения данного эффекта необходимы дополнительные исследования.

По мнению авторов, ограничения в образовании цинксодержащих соединений в объеме ингибированного ПЭ, обусловлены тем, что используемая антиокислительная добавка ирганокс 1010 изолирует непосредственный контакт полимера с поверхностью частиц наполнителя – оксида цинка. Если АО не использовать, то есть, иметь дело с неингибированным ПЭ, то в условиях окислительного воздействия в зоне полимер-поверхность частиц наполнителя образуются цинксодержащие соединения, при переносе которых в объем полимерных прослоек происходит катализ окисления, и ИПО композиции сокращается. Если допустить, что молекулы АО изолируют или блокируют контакт полимера с частицами оксида цинка, то вполне возможно, что в таких условиях нет никаких возможностей для образования цинксодержащих соединений. По мере участия АО в подавлении окислительных реакций разделительный слой из АО, образуемый на поверхности частиц наполнителя истощается, и только тогда полимер вступает в непосредственный контакт с оксидом цинка. Именно с этого момента возникают условия для образования цинксодержащих соединений и их диффузии в объем полимерных прослоек. В результате происходит катализ окислительного процесса, ИПО заканчивается и окисление полимера переходит в автокаталитическую стадию. Предложенная схема поведения АО на поверхности частиц оксида цинка является специфической для фенольного ингибитора и совершенно не характерна для других активных дисперсных добавок, например, наполнителей на основе меди. При введении медьсодержащих наполнителей в ингибированный полимер процессы образования и переноса медьсодержащих соединений происходят достаточно быстро, и поэтому окислительный процесс ускоряется.

Базируясь на концепции существования разделительного слоя фенольного АО на поверхности частиц оксида цинка, естественно можно ожидать, что толщина этого слоя зависит, в первую очередь, от количества АО, введенного в полимер

и общей величины поверхности частиц наполнителя. Фактически нужно исходить от среднего количества АО, приходящегося на единицу поверхности (можно назвать эту характеристику как удельное количество АО и выражать в $\text{кг}/\text{м}^2$). Очевидно, что при малых расчетных значениях удельного количества АО (высокая поверхность частиц наполнителя и малые количества введенного АО) разделительный слой на отдельных участках наполнителя может прерываться, и тогда в этих местах полимер будет непосредственно контактировать с наполнителем. В результате возникают условия для образования и накопления в объеме полимера растворимых цинксодержащих соединений, и окислительный процесс катализируется. Поэтому в подобных системах механизм окисления будет схожим с окислением ингибированного ПЭ, содержащего дисперсные наполнители на основе меди. Таким образом, при уменьшении удельного количества фенольного АО в ПЭ, наполненном оксидом цинка, можно ожидать более ранний переход к катализу окислительного процесса за счет образования и переноса в полимер растворимых соединений цинка.

С целью проверки высказанного предположения была изучена кинетика окисления ПЭ, содержащего в качестве наполнителя оксид цинка со значительно отличающимися размерами частиц. Главным в этих исследованиях станет выяснение вопроса: в какой мере размер частиц оксида цинка (соответственно, величина общей поверхности частиц наполнителя) отразится на реализации того или иного варианта развития окисления ингибированного ПЭ.

Материалы и методы проведения исследований

Основным объектом исследований являлся порошкообразный нестабилизированный ПЭ низкого давления (ГОСТ 16338–85, марка 20308–005), в который вводили АО, дисперсные наполнители и другие добавки. В качестве АО использовали ирганокс 1010 (эфир 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита), являющийся широко используемым промышленным продуктом. В экспериментах использовали несколько дисперсных наполнителей: оксид алюминия (ГОСТ 8136–85, ОАО «Уральский завод химических реактивов»), оксид меди (II) (ГОСТ 16539–79, ООО «Челябинский химический завод «Оксид»»), а также оксид цинка. Последний имел два размера частиц: микро- (размер частиц 5–10 мкм, ГОСТ 10262–73, ОАО «Уральский завод химических реактивов») и нано- (размер частиц 30 ± 10 нм, фирма Aladdin Chemistry Co. Ltd) частицы. В дальнейшем композиты с оксидом цинка мы будем соответственно называть микро- и нано- композиты. Все остальные дисперсные наполнители, используемые в экспериментах, имели микроразмеры в пределах 5–15 мкм. Наряду с дисперсными наполнителями в по-

лимерные композиты вводили и другие добавки – растворимые в полимере соединения цинка: стеарат цинка (ТУ 6-09-17-316–96, ООО «Ставропольский завод химических реактивов») и адипинат цинка (ТУ6-09-02-286–78, ОАО «Уральский завод химических реактивов»).

При приготовлении полимерных композитов вначале получали ингибированный ПЭ. Для этого рассчитанные и взвешенные массы порошка полимера и АО смешивали, используя растворитель ацетон для равномерного распределения добавки. Перемешивание проводили в магнитной мешалке в течение 3 мин. После полного высушивания растворителя на воздухе к смеси (порошок полимера с осажденным на его поверхности АО) добавляли необходимые количества дисперсных наполнителей или другие добавки. Далее полученную механическую смесь вновь смачивали ацетоном и перемешивали. Смесь еще раз высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления ацетона, сухую смесь вновь тщательно перемешивали. Из полученных композиций методом термического прессования (температура 150 °С, время 30–90 с) получали пленки, требуемой толщины (в основном ~100 мкм), которые использовали в исследованиях. Методика введения модификаторов, значения концентраций АО и наполнителей выбраны такие же, как в работе [3], что давало возможность корректного сравнения.

В ходе экспериментов оценивали термостабильность полимерных композитов. Для этого полученные пленки наплавливали на неактивные к окислению подложки из КВг (прозрачные в ИК-области спектра), после чего образцы переносили в термошкафы для окисления полимеров на воздухе при постоянной температуре 150 °С. Степень окисления определяли по содержанию в ПЭ карбонильных групп, используя для этого метод ИК-

спектроскопии. В ходе испытаний процесс окисления образца прерывали, снимали ИК-спектры при комнатной температуре, а затем образцы вновь помещали в термошкафы для продолжения окисления. Количественно степень окисления полимера характеризовали показателем экстинкции (или оптической плотностью) полосы поглощения 1720 см⁻¹, относящейся к карбонильным группам. Значение показателя рассчитывали, как отношение площади пика поглощения в области 1720 см⁻¹ (диапазон 1840–1670 см⁻¹) к площади базовой полосы в области 1465 см⁻¹ (диапазон 1505–1390 см⁻¹) и выражали в процентах. Термостабильность полимерных композитов характеризовали величиной ИПО, которую определяли по кинетическим кривым накопления карбонильных групп. За продолжительность периода индукции принимали время окисления, необходимое для достижения в пленке показателя экстинкции равного 3–4%. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия), работу со спектрами осуществляли, используя пакет программ OPUS 5.5.

ИК-спектры полимерных пленок использовали также для контроля переноса цинксодержащих соединений в объем композитов, содержащих оксид цинка. Эти соединения, являющиеся аналогом карбоксилатов цинка, проявляются в спектрах в виде сложной полосы поглощения в области 1550–1700 см⁻¹. При испытаниях рассчитывали показатель экстинкции этой полосы. Некоторые другие вопросы, относящиеся к методике испытаний, вынесены в текст обсуждения результатов исследований.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные по окислению полиэтиленовых пленок, ингибированных ирганоксом 1010 и содержащих в качестве напол-

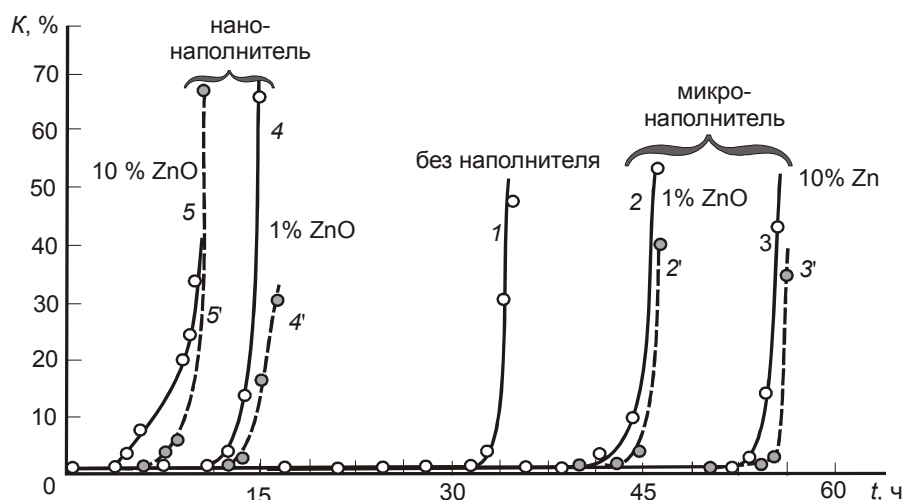


Рисунок 1 – Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см⁻¹ K_{1720} (%) (1–5), и полосы 1620 (2'–5') в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, ингибированных 0,1 мас.% ирганокса 1010 и содержащих дополнительно 1 мас.% (2, 2', 4, 4') и 10 мас.% (3, 3', 5, 5') частиц микро- и нано-оксида цинка от продолжительности окисления пленок t (ч) при 150 °С на подложках из КВг. Кривая 1 – пленка не содержит наполнителя

нителеей нано- и микрочастицы оксида цинка (кривые 2–5). Результаты эксперимента показывают, что размер частиц наполнителя может противоречивым образом сказываться на эффективности используемой антиокислительной добавки. Так, если в полимер вводить микродисперсные частицы оксида цинка, то при выбранной концентрации ингибитора по сравнению с ненаполненным полимером (0,1 мас.%) ИПО композитного материала увеличивается (рис. 1, кривые 1–3). В присутствии микродисперсного оксида цинка эффективность АО растет. Влияние микрочастиц оксида цинка на ИПО ингибированного ПЭ наиболее значительно проявляется при повышенных температурах окисления. Так, при температуре 175 °С ИПО ПЭ, ингибированного 0,1% АО, составил 5 ч. При дополнительном введении в полимер 1–2 мас.% микрочастиц оксида цинка период индукции соответственно увеличился до 25 и 30 ч, то есть относительное увеличение ИПО составило, соответственно, 5 и 6 раз.

При введении в ингибированный ПЭ в качестве наполнителя наноразмерного оксида цинка достигается обратный эффект – ИПО композитного материала снижается, т.е. эффективность АО в присутствии наполнителя становится ниже (рис. 1, кривые 1, 4, 5). Так, если при температуре окисления 150 °С ИПО ингибированного ПЭ, не содержащего наполнителя, составляет 31 ч, то при введении наночастиц оксида цинка в количестве 1 и 10 мас.% ИПО уменьшается до 12 и 3 ч, соот-

ветственно.

Таким образом, при переходе от микрочастиц наполнителя–оксида цинка к наночастицам более высокая эффективность фенольного АО не проявляется. Наоборот, АО становится менее эффективным.

Процесс окисления полимерных композитов, наполненных оксидом цинка, сопровождается образованием и переносом в объем полимера цинксодержащих соединений. Этот процесс происходит в обоих случаях: при катализе окисления, когда используется наноразмерный наполнитель и при дополнительном усилении ингибирующего действия АО, когда используются более крупные – микроразмерные частицы наполнителя. На рис. 2 представлены отдельные участки ИК-спектров, в которых проявляется поглощение цинксодержащими соединениями, перенесенными в объем полимерного композита. Спектры соединений имеют достаточно сложную форму (ИК-область 1500–1700 см^{-1}), характерную для карбоксилатов цинка, но при этом форма полос поглощения не зависит от того, какого размера частицы наполнителя были использованы в эксперименте.

Кинетические кривые накопления цинксодержащих соединений имеют отчетливо выраженный период индукции (рис. 1, кривые 2'–5'), практически совпадающий с ИПО соответствующих композитов (рис. 1, кривые 2–5). Этот факт подтверждает активную роль переносимых соединений цинка на окислительный процесс. Как

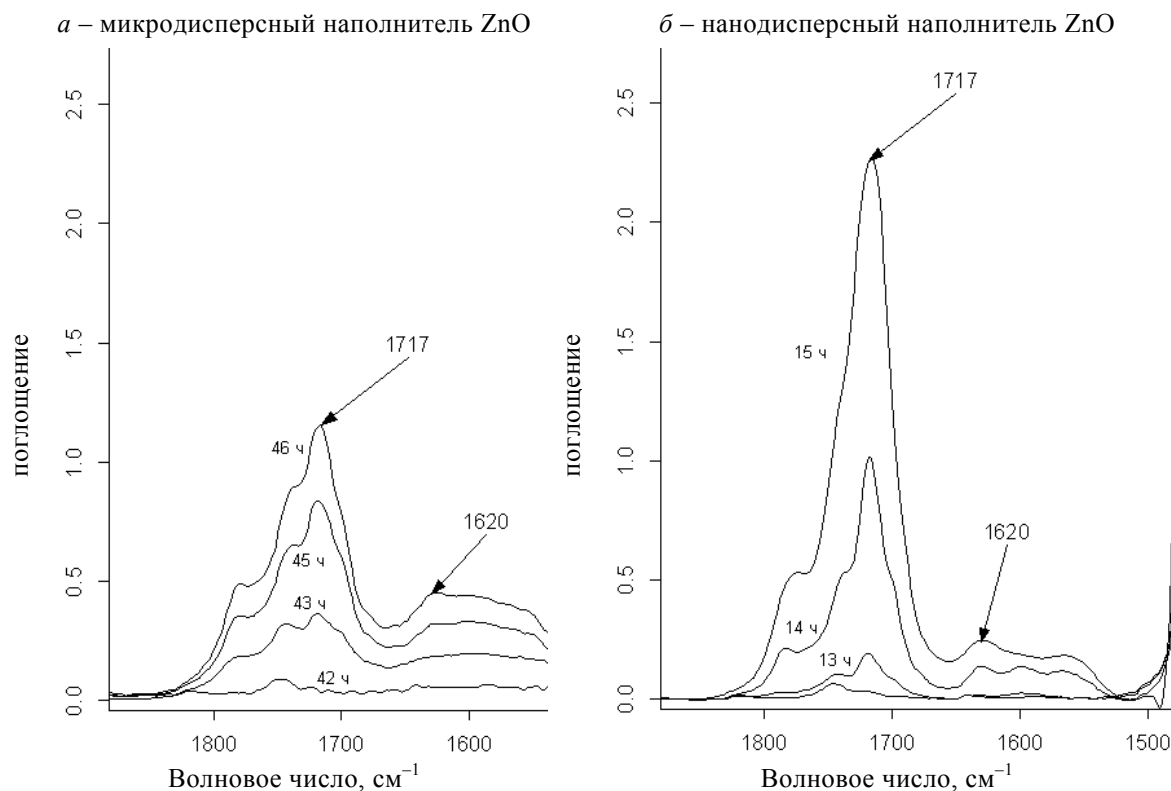


Рисунок 2 – ИК спектры полиэтиленовых пленок, ингибированных 0,1 мас.% ирганокс 1010 и содержащих дополнительно 1 мас.% микро- (а) и нано- (б) частиц оксида цинка. Время окисления в часах при 150 °С указано на спектрах

только возникают условия, при которых могут образовываться цинксодержащие соединения, поступление этих продуктов в объем полимера инициирует его окисление и ИПО композитного материала резко сокращается. Далее начинается автокаталитическая стадия окисления полимера. Что касается условий, необходимых для образования соединений цинка, то здесь главным остается существование прямого контакта полимерного материала с поверхностью частиц наполнителя. Такой контакт может возникнуть только после исчезновения (пусть на части локальных участков) разделительного слоя, образуемого на поверхности наполнителя антиокислительной добавкой [10].

Высокая активность растворимых соединений цинка подтверждается результатами сравнительных исследований. На рис. 3 представлены данные по накоплению карбонильных групп в ингибированных полиэтиленовых пленках, содержащих кроме АО стеарат цинка (концентрация 1 мас.%) – низкомолекулярный аналог цинксодержащих солевых соединений, образующихся при окислении ПЭ в контакте с оксидом цинка. Как видно, стеарат цинка катализирует окислительный процесс, сокращая ИПО пленок с 31 ч до 1,5 ч (температура окисления 150 °С) (рис. 3, кривая 2). Аналогичное влияние на кинетику окисления ингибирования ПЭ оказывают другие растворимые соединения металла, например, адипинат цинка (рис. 3, кривая 3).

Как уже отмечалось, цинксодержащие соединения образуются, если существует прямой контакт полимера с поверхностью частиц оксида цинка. Такие условия возникают при малой толщине разделительного слоя АО на поверхности частиц наполнителя, когда возможны разрывы слоя на отдельных участках и оголение наполни-

теля. Линейные размеры (например, радиус) частиц оксида цинка, используемого в экспериментах различаются примерно в 1000 раз (микро- и наночастицы). Если допустить, что форма частиц является сферической, легко рассчитать, что при одной и той же массовой концентрации наполнителя, общая поверхность наночастиц в композите примерно в 1000 раз выше, чем соответствующая поверхность микрочастиц. Отсюда, при одинаковой концентрации антиоксиданта (0,1% по отношению к массе полимера) толщины разделительных слоев будут также различаться в такое же число раз, то есть при наполнении полимера микрочастицами оксида цинка толщина разделительного слоя будет примерно в 1000 раз больше, чем при наполнении полимера наночастицами. Поскольку при окислительном воздействии на композит разделительный слой истощается (АО постепенно расходуется на подавление зарождающихся окислительных реакций), то, понятно, что в нанокompозитах быстрее, чем в микрокомпозитах, образуются цинксодержащие соединения – катализаторы окисления. Естественно, что в нанокompозитах фиксируются и более низкие значения ИПО.

Механизм усиливающего влияния микрочастиц оксида цинка на эффективность ирганокса 1010 является чрезвычайно сложным и на данном исследовательском этапе лишь продолжается сбор данных, которые могли бы способствовать его выявлению. В этом плане отдельный интерес представляют результаты следующего эксперимента.

Образцы для исследований формировали в виде трехслойного пакета полиэтиленовых пленок. Схема образца представлена на рис. 4. В образце верхняя пленка (толщина 100 мкм) не содержала никаких модификаторов, т.е. это была пленка ненаполненного и неингибированного ПЭ.

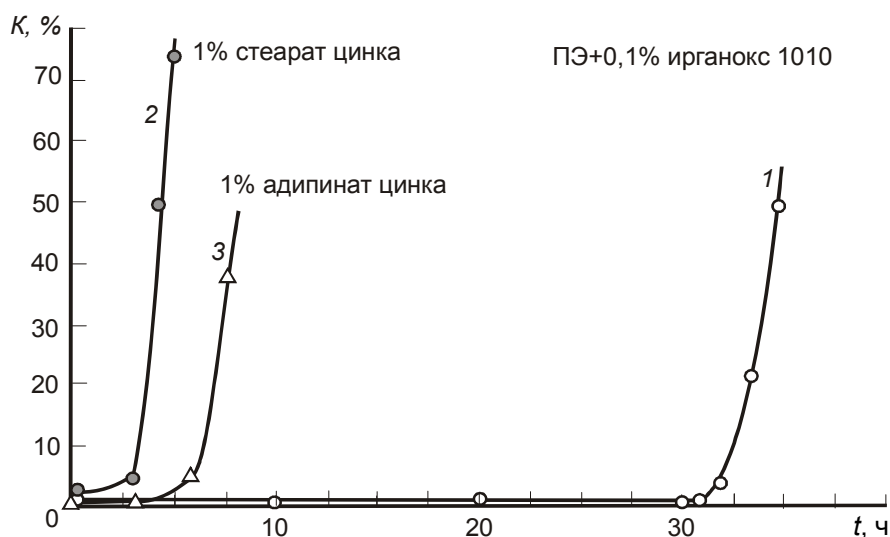


Рисунок 3 – Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения $1720 \text{ см}^{-1} K_{1720}$ (%) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, содержащих 0,1 мас.% ирганокса 1010 и которые дополнительно включали по 1 мас.% стеарата цинка (2) и адипината цинка (3), от продолжительности окисления пленок t (ч) при 150 °С на подложках из КВг. Кривая 1 – из добавок пленка содержит только АО

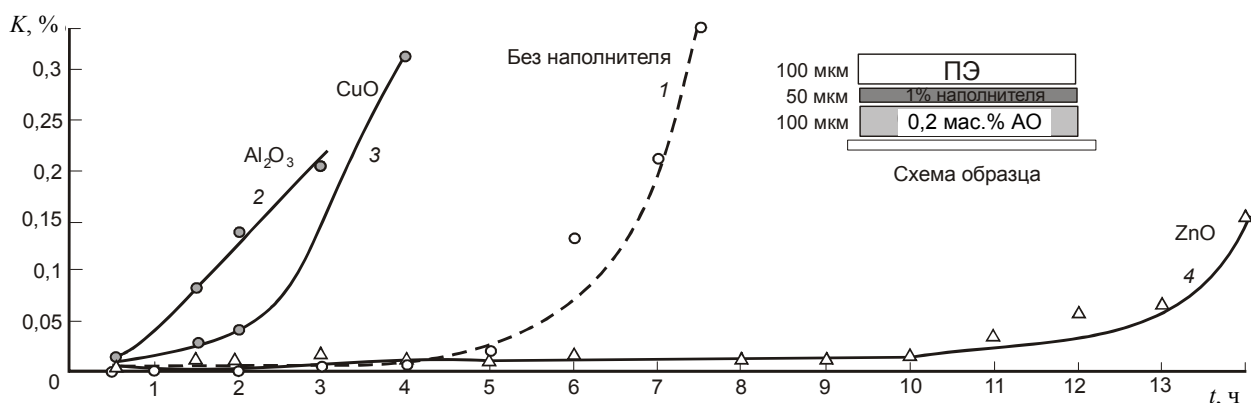


Рисунок 4 – Изменение оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах трехслойных образцов (схема образцов представлена в верхней части рисунка) от продолжительности их окисления при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кривые 2–4 – серединный слой содержит 1 мас.% Al_2O_3 , CuO , ZnO , соответственно, кривая 1 – наполнитель в серединном слое отсутствует

В серединной части образца размещали пленку неингибированного ПЭ (толщина 50 мкм), содержащего дополнительно 1 мас.% того или иного наполнителя. В нижней части образца помещали пленку ПЭ (толщина 100 мкм), ингибированную 0,2 мас.% ирганокса 1010. Из трехслойного пакета путем термического прессования (температура $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность 30 мин) получали образцы (общая толщина 250 мкм), которые помещали на пластины из KBr , а затем подвергали окислению при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. В ходе испытаний снимали кинетические зависимости по накоплению карбонильных групп, по которым определяли ИПО образцов. В ходе эксперимента меняли только состав серединной пленки, вводя в нее различные по природе наполнители. В качестве наполнителей использовали дисперсные оксиды цинка, алюминия и меди. При исследованиях использовали наполнители с частицами микронных размеров. Результаты испытаний представлены на рис. 4.

Неоднородность образца по составу предопределяла различную устойчивость его слоев к окислительному воздействию. Наименее устойчивым был верхний – неингибированный слой образца, в который легко поступал кислород воздуха и откуда свободно удалялись газообразные продукты окисления. Однако здесь следует учитывать, что верхний слой образца не содержал АО только в начальной стадии эксперимента. Но уже в ходе испытаний в этот слой путем диффузионного переноса поступал АО. Поэтому регистрируя ИПО образца, мы фактически фиксировали момент начала интенсивного окисления его отдельной части – верхней пленки.

Результаты эксперимента показали, что величина ИПО образца существенно зависит от природы наполнителя, введенного в серединный слой. Такие наполнители как Al_2O_3 и CuO способствовали тому, что продолжительность ИПО сокращалась по сравнению с образцами, в которые наполнитель вообще не вводился (рис. 4, кривые 1–3). В этих случаях влияние наполнителей осу-

ществлялось по разным схемам, общим результатом для которых было ограничение диффузионной проницаемости АО через серединный слой образца. Причины такого положения могли быть вызваны адсорбцией АО наполнителем [4], снижением коэффициента диффузии из-за вынужденного огибания молекулами АО частиц наполнителя [11] и из-за образования в структуре полимера граничных слоев в зонах, контактирующих с твердым наполнителем [12].

Активный к окислению полимера наполнитель оксид меди сокращал ИПО также через образование металлсодержащих растворимых соединений, диффузионное поступление которых в верхний слой образца ускоряло окислительный процесс.

В образцах, содержащих в качестве наполнителя ZnO , ИПО, наоборот, увеличился по сравнению с ИПО образцов, не имеющих в серединном слое наполнителя (рис. 4, кривые 1, 4). Так, если в образцах без наполнителя ИПО составил 5 ч, то при введении в серединный слой 1% оксида цинка величина ИПО выросла до 11 ч. Этот факт свидетельствует только об одном – полиэтилен, наполненный оксидом цинка, является более проницаемым по отношению к АО, чем ненаполненный полимер. Поступая в верхнюю часть образца в большем количестве, АО сдерживает начало интенсивного окислительного процесса на более длительный период, и продолжительность ИПО образца увеличивалась.

Учитывая результаты этого эксперимента, увеличение эффективности фенольного АО ирганокса 1010 в присутствии оксида цинка можно связать с повышением коэффициента диффузии ингибитора в наполненном полимере. Как известно [13, 14], диффузия АО является одним из важнейших показателей его эффективности. Если АО более подвижен в среде полимера, то он быстрее попадает в зону зарождения окислительных реакций и подавляет начавшееся там окисление. В результате подвижный АО расходуется менее ин-

тенсивно, и ресурс его действия в полимере (соответственно, ИПО) будет более продолжительным. В дальнейшем необходимы детальные исследования по изучению выдвинутой гипотезы.

Выводы

Установлено, что введение оксида цинка в ПЭ, ингибированный ирганоксом 1010, увеличивает диффузионную проницаемость антиоксиданта. Этот факт, возможно, объясняет увеличение эффективности антиоксиданта в наполненном полимере.

С уменьшением размеров частиц оксида цинка, например, при переходе от микро- к наночастицам наполнителя, эффект увеличения эффективности фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 исчезает, и наполнитель проявляет себя как катализатор окисления.

Литература

1. Prokopchuk, N.R. The Method of Increasing the Thermostability of Filled Polymers / N.R. Prokopchuk, L.A. Lenartovich // Science Journal of Volgograd State University. Technology and innovations. – 2015. – № 3 (18). – P. 57–64.
2. Ленартович, Л.А. Новый способ получения наполненных стабилизированных полимеров / Л.А. Ленартович, Н.Р. Прокопчук // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 45–51.
3. Лин, Д.Г. Изменение эффективности фенольного антиоксиданта при окислении полиэтилена в условиях контакта с оксидами металлов / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т. 15, № 4. – С. 94–99.
4. Егоренков, Н.И. Исследование окисления и адгезии наполненного полиэтилена / Н.И. Егоренков, Д.Г. Лин, А.И. Кузавков // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. 17А, № 8. – С. 1858–1861.
5. Egoronkov, N.I. Study of oxidation and Adhesion of Filled Stabilized Polyethylene / N.I. Egoronkov, D.G. Lin, V.A. Belyi // Journal of Adhesion. – 1976. – Vol. 7. – P. 269–277.
6. Каталитические свойства веществ: справочник / Под общ. ред. В.А. Ройтера. – Киев: Наукова думка, 1968. – 1462 с.
7. Gorghiu, L.M. The effect of metals on thermal degradation of polyethylene's / L.M. Gorghiu, S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu, I. Mihalceac // Polymer Degradation and Stability. – 2004. – Vol. 84. – P. 7–11.
8. Hawkins, W.L. Factors influencing the thermal oxidation of polyethylene / W.L. Hawkins, M.G. Chan, G.L. Link // Polymer Engineering & Science. – 1971. – Vol. 11. – P. 377–380.
9. Hawkins, W.L. Polymer Degradation and Stabilization / W.L. Hawkins. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. – 122 p.
10. Лин, Д.Г. Влияние химически инертных наполнителей на эффективность ингибирования полиэтилена антиоксидантами / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, В.М. Шаповалов // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 7. – С. 966–973.
11. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. – М: Химия, 1974. – 271 с.
12. Липатов, Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
13. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников, С.Г. Кирюшкин, А.П. Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
14. Громов, Б.А. Растворимость антиоксиданта в кристаллическом полиэтилене / Б.А. Громов, Н.Е. Кордунер, В.Б. Миллер, Ю.А. Шляпников // Докл. АН СССР. – 1970. – Т. 190, № 6. – С. 1381–1382.

Lin D. G. and Vorobyova E. V.

Thermal-oxidative stability of polyethylene inhibited by Irganox 1010.

The study shows that an introduction of fine zinc oxide into polyethylene inhibited by Irganox 1010 phenolic antioxidant leads to an increase in diffusion mobility in the volume of the polymer. According to the authors, this fact explains the increase in antioxidant efficiency in the polymer filled with microparticles of zinc oxide. It is shown that with decreasing of particles size of zinc oxide, e.g., in passing from micro- to nanoparticles, the effect of increasing the inhibitory power of Irganox 1010 disappears and the filler behaves in the usual way, i.e. as a catalyst for oxidation.

Keywords: polyethylene, thermal oxidation, filler, phenol type antioxidant, zinc oxide, antioxidant efficiency, thermal-oxidative stability.

Поступила в редакцию 09.03.2016.

© Д. Г. Лин, Е. В. Воробьева, 2016.