

3. 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.

4. Лин, Д.Г. Контактное окисление ингибированного полиэтилена на меди при неравномерном распределении антиоксиданта / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 5. – С. 848-852.

УДК 542.943-92'78:546.47:678.742.2

Воробьева Е.В., Лин Д.Г.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ОКСИДОМ ЦИНКА РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ

ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель

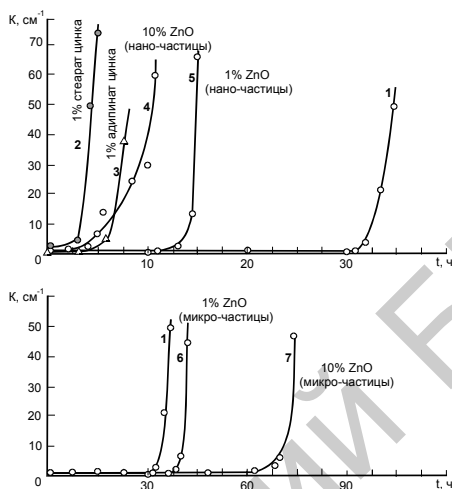
В работах [1-3] было показано, что одновременное использование в качестве модификаторов полиэтилена фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 и микродисперсного оксида цинка приводит к неожиданному эффекту. Оксид цинка, для которого характерен катализ окисления неингибированного полимера [4, 5], в сочетании с ирганоксом 1010 вместо ожидаемого снижения продолжительности индукционного периода окисления (ИПО) образцов, наоборот, увеличивает его [1-3]. Известно, что именно цинксодержащие соединения, образующиеся на поверхности активного наполнителя, катализируют процесс окисления полимера и снижают его термоокислительную стойкость [4]. То есть поверхность наполнителя, активна в процессе окисления полиэтилена. В тоже время механизм увеличения ингибирующей способности ирганокса 1010 в присутствии наполнителя ирганокса 1010 детально не выяснен, не определена однозначно роль поверхности наполнителя при проявлении этого эффекта. Поэтому целью настоящей

работы являлось изучение термоокислительной стойкости полиэтилена, содержащего антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010, и наполнитель оксид цинка разной степени дисперсности.

Основным объектом исследования являлся порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, марка 20308-005) в который вводили антиоксидант ирганокс 1010 (эфир 3,5-дитретбутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита), наполнитель оксид цинка, который имел два размера частиц: микро- (ГОСТ 10262-73, размер частиц 5-10 мкм) и нано- (фирма Aladdin Chemistry Co. Ltd, размер частиц 30 ± 10 нм) частицы. Из полученных композиций методом термического прессования получали пленки, требуемой толщины (100 мкм), которые использовали в исследованиях. Термоокисление проводили в термошкафах при свободном доступе кислорода при постоянной температуре 150°C . Степень окисления определяли по содержанию в полиэтилене карбонильных групп, используя для этого метод ИК-спектроскопии. Количественно степень окисления полимера характеризовали показателем экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} , относящейся к карбонильным группам. За продолжительность периода индукции принимали время окисления, необходимое для достижения в пленке показателя экстинкции равного 3-4 ед. ИК-спектры снимали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия).

На рисунке 1 представлены данные по окислению полиэтиленовых пленок, ингибированных ирганоксом 1010 и содержащих дополнительно в качестве наполнителей нано- и микрочастицы оксида цинка. Как видно, результаты эксперимента показывают, что размер частиц наполнителя противоположным образом сказывается на термоокислительной стойкости композита. Так, если в полимер вводить микродисперсные частицы оксида цинка,

то при выбранной концентрации ингибитора (0,1% масс.) ИПО композитного материала увеличивается (рисунок, кривые 1, 6, 7).



Зависимость показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок, ингибированных 0,1 % масс. ирганокса 1010 и содержащих дополнительно 1% масс. (5,6) и 10 % масс. (4,7') микро- и наноксида цинка от продолжительности окисления пленок при 150°C на подложках из КВг кривые 2, 3 – пленки содержат 1 % масс. солей цинка (стеарат, адипинат)

При введении в ингибированный полиэтилен в качестве наполнителя наноразмерного оксида цинка достигается обратный эффект – ИПО композитного материала сокращается, то есть эффективность антиоксиданта становится ниже (рисунок, кривые 1, 4, 5). Так, если при температуре окисления 150°C ИПО ингибированного полиэтилена, не содержащего наполнителя, составляет 31 час, то, соответственно, при концентрации наночастиц оксида цинка в количестве 1 и 10 % масс. ИПО уменьшается до 12 и 3 часов. Такая же низкая термостабильность у композитов, наполненных солями цинка: стеаратом цинка (рисунок, кривая 2), адипинатом цинка

(рисунок, кривая 3). То есть, при переходе от микрочастиц наполнителя оксида цинка к наночастицам более высокая эффективность фенольного антиоксиданта уменьшается.

Как уже отмечалось, цинксодержащие соединения образуются, если имеется прямой контакт полимера с поверхностью частиц оксида цинка. Линейные размеры (например, радиус) частиц оксида цинка, используемого нами в экспериментах различаются примерно в 1000 раз (микро- и нано- частицы). Если допустить, что форма частиц является сферической, легко рассчитать, что при одной и той же концентрации наполнителя, общая поверхность наночастиц в композите будет в 1000 раз выше, чем поверхность микрочастиц. Поскольку при окислительном воздействии на композит антиоксидант расходуется на подавление зарождающихся окислительных реакций, то в нанокompозитах быстрее, чем в микрокомпозитах возникают цинксодержащие соединения – катализаторы окисления.

Таким образом, можно заключить, что процесс окисления полимерных композитов, наполненных оксидом цинка (любой дисперсности), сопровождается образованием и переносом в объем полимера цинксодержащих соединений. Этот процесс происходит в обоих случаях: при катализе окисления, когда используется наноразмерный наполнитель (сокращение ИПО композитов, снижение термоокислительной стойкости) и при использовании более крупных микроразмерных частицы наполнителя (увеличение ИПО композита, увеличение термоокислительной стойкости).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Лин, Д.Г. Окисление ингибированного фенольным антиоксидантом полиэтилена в условиях контакта с металлическим

цинком / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, Н.В. Марченко // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 11. – С. 1866-1871.

3. Лин, Д.Г. Термоокислительная стабилизация полимерных композитов, содержащих дисперсные наполнитель на основе металлов (обзор) / Д.Г. Лин, Е.В. Воробьева, В.М. Шаповалов // Материалы, технологии, инструменты. – 2013. – № 1. – С. 36-45.

4. Егоренков, Н.И. Исследование окисления и адгезии наполненного полиэтилена / Н.И. Егоренков, Д.Г. Лин, А.И. Кузавков // Высокомолек. соед. – 1975. – Т. 17А. – № 8. – С. 1858-1861.

УДК 621.793

Комаровская В.М., Гладкий В.Ю., Терещук О.И.

ОСАЖДЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО СОПРОВОЖДЕНИЯ

БНТУ, Минск

Ассистирование пучком ионов при конденсации покрытия обеспечивает поддержание высокой подвижности поверхностных атомов. Ионная бомбардировка управляет механизмом роста конденсируемого покрытия при помощи энергии, поставляемой в пленку ионами. Кинетическая энергия бомбардирующих ионов превращается в тепловую в очень малых объемах, которые затем охлаждаются с крайне высокими скоростями. Ионная бомбардировка в процессе осаждения также увеличивает плотность центров зародышеобразования, подвижность атомов, уменьшает количество вакансий и пор, вводит тепловую энергию непосредственно в поверхностную зону, стимулируя реакции и диффузионные процессы. Это приводит к уменьшению размеров зерен, способствует формированию нано-кристаллических пленок [1].