

СНИЖЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ФЕНОЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЛЕНОК ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

© Д. Г. Лин, Е. В. Воробьева

Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины
E-mail: nis@gsu.by; evorobyova@gsu.by

Поступило в Редакцию 28 марта 2017 г.

Исследовано влияние технологических факторов (давление, продолжительность его воздействия, концентрация антиоксиданта) при термическом прессовании пленок из смесей полиэтилена с фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010 на эффективность ингибирования полимера. Смеси антиоксиданта с полимером получали путем обработки частиц связующего раствором ирганокса 1010 в ацетоне. После высушивания растворителя из сухих смесей путем термического прессования получали пленки, которые подвергали окислению в расплавленном состоянии на воздухе. С помощью метода ИК спектроскопии следили за характерными полосами поглощения, относящимися как к антиоксиданту, так и к полимеру. Эффективность ингибирования оценивали по индукционному периоду окисления пленок. Установлено, что в ходе термического прессования образцов параллельно протекают два взаимосвязанных процесса: сорбционное поглощение антиоксиданта, приводящее к более равномерному распределению его в объеме образца, и снижение относительного содержания гидроксильных групп, т. е. частичное разрушение ингибитора. Последнее может приводить к уменьшению эффективности ингибирования полимера. Поэтому при разработке полимерных композиций с повышенной антиокислительной стойкостью необходимо проводить оптимизацию технологического режима по ряду параметров: составу ингредиентов в композиции, выбору способа введения антиоксиданта, температурно-временным режимам получения образцов.

Основным принципом антиокислительной защиты полимеров является введение в них в качестве модифицирующих добавок антиоксидантов, или ингибиторов окисления (АО) [1]. Среди АО наиболее эффективными считаются многоядерные стерически затрудненные фенолы [2, 3]. Эти вещества активно вторгаются в процесс окисления полимеров, дезактивируя полимерные радикалы, уменьшая длину окислительных цепей, акцептируя катализатор, а также осуществляют другие воздействия, что в конечном счете приводит к подавлению окислительных превращений [1–3].

Эффективность используемых АО определяется не только химической структурой, но и комплексом характерных для них физических свойств. Именно эти свойства оказывают определяющее влияние на распределение АО в объеме полимерного вещества и миграционную подвижность молекул ингибитора в условиях зарождения и развития окислительных реакций. По мнению исследователей [1, 4–6], АО в полимере может находиться в двух состояниях: со-

рбированном и дисперсном. Дисперсную часть АО образует его избыточная доля по отношению к порогу сорбции (поглощения) добавки полимером. Соответственно другая часть АО находится в сорбированном состоянии и сосредоточена в аморфной зоне полимерного образца. Именно эта часть АО обеспечивает антиокислительную защиту полимера и расходуется в первую очередь. Что касается дисперсной части АО, то она выполняет роль своеобразного резерва, служащего для пополнения потерь растворимого ингибитора. Расходуется же АО не только на подавление окислительных реакций в полимере, но и в процессах испарения, вымывания технологическими жидкостями или выщелачивания [7–12].

В научной литературе достаточно убедительно обоснованы доказательства того, что дисперсная составляющая АО дислоцируется в основном в межфибрillярных участках сферолитов и межсферолитных промежутках [13, 14]. При переводе кристаллизующихся полимеров в расплав происходит поглощение и частичный перенос ранее дисперсного АО в аморф-

ные зоны образца, которые до этого входили в состав кристаллитных структур.

В отношении сорбированного полимером АО зарубежными исследователями [15] предложена модель двойной сорбции, по которой только часть АО поглощается в аморфных зонах образца. Оставшаяся же часть сорбированного полимером АО сосредоточена и достаточноочно прочно удерживается в центрах сорбции и поэтому может лишь условно считаться сорбированной. По оценкам [8] поглощение фенольного АО — 4,4'-тио-бис(3-метил-6-*трем*-бутилфенола) в полиэтилене не превышает 0.01 мас%, в то время как в практике антиокислительной защиты полимеров диапазон рекомендуемых концентраций ингибитора находится в пределах 0.1–0.5 мас%. Отсюда становится понятным, насколько важна высокая диффузионная подвижность АО, который должен своевременно подводиться в зону зарождения окислительных реакций и обеспечивать их подавление.

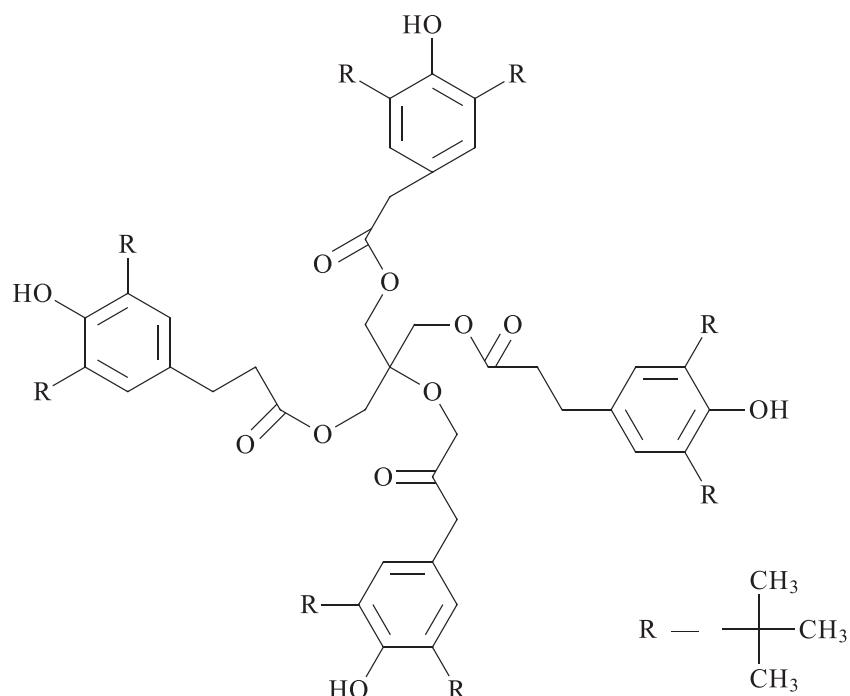
С учетом сложного характера распределения АО в полимерном материале для эффективного ингибирования окисления важное значение имеет метод введения антиокислительной добавки. Известно [16], что АО могут вводиться на любой из технологических стадий: при синтезе полимера, переработке его в гранулы и полуфабрикаты, а также на стадии, предшествующей эксплуатации полученных полимерных изделий. Так, при синтезе термопластов практикуют введение АО в полимеризующуюся массу путем добавления их к мономерам или в жидкую систему уже

после окончания процесса полимеризации. В технологии получения изделий из термопластов АО чаще всего вводят путем впрыскивания добавки в полимерный расплав или их добавляют к порошку и гранулам полимера. Кроме того, получила распространение практика, по которой АО насыщают поверхностный слой изделий. Для этого применяют обработку изделий раствором или суспензией АО, или помещают изделия в газовую среду АО, или на их поверхность наносят специальное покрытие, содержащее ингибитор.

Цель данной работы — изучить, в какой мере термические условия прессования пленочных образцов из смесей порошка полиэтилена с фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010 сказываются на окислительной стойкости полимера. Параллельно планировалось, используя метод ИК спектроскопии, исследовать физико-химические превращения АО, вызываемые условиями получения образцов, и на этой базе связать молекулярные превращения ингибитора с его эффективностью.

Экспериментальная часть

При приготовлении образцов для исследований использовали порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338–85, марка 20308-005), в который вводили фенольный АО ирганокс 1010 (4-окси-3,5-ди-*трем*-бутилпропионовой кислоты пентаэритритовый эфир). Ниже приведена структурная формула АО:



Ирганокс 1010 относится к многоядерным фенольным соединениям — каждая молекула содержит четыре гидроксильные группы, присоединенные к бензольным кольцам, и столько же карбонильных групп, входящих в состав сложноэфирных группировок. Кроме того, молекулярная структура ирганокса 1010 включает в себя *трет*-бутил-радикалы (R), расположенные в *орт*-положениях относительно фенольных гидроксилов. Основным назначением этих радикалов является снижение энергии связи O—H и стабилизация образующихся феноксильных радикалов [17].

Образцы для исследований получали методом термического прессования пленок из смесей порошка полимера с АО. При подготовке смесей порошок полимера смачивали раствором АО в ацетоне, после чего жидкую смесь высушивали на воздухе до полного удаления растворителя. В результате получали механическую смесь полимера с АО, в которой вводимый модификатор был осажден тонким слоем на поверхности частиц полимерного связующего.

С целью более равномерного распределения АО высушенную смесь подвергали дополнительному перемешиванию, затем из смеси получали пленочные образцы для исследований. Смеси прессовали между плитками нагретого до 150°C пресса, используя два режима давления: режим низкого давления — НД (около 0.035 кг·см⁻²) и режим высокого давления — ВД (0.78 кг·см⁻²). Продолжительность прессования образцов составляла от 30 с (минимально необходимое время для получения пленки) до 30 мин. Толщина пленочных образцов, используемых в экспериментах, составляла 100 мкм.

Изучали изменение химической структуры пленок, используя для этого метод ИК спектроскопии. В испытаниях сопоставляли ИК спектры ингибионных пленок полиэтилена, полученных при различных режимах прессования. Контроль за химическими превращениями АО осуществляли в первую очередь по изменению площадей полос поглощения, относящихся к гидроксильным (максимум пика полосы при 3640 см⁻¹) S_{3640} и карбонильным (максимум при 1745 см⁻¹) S_{1745} группам [18, 19]. Одновременно следили и за другими полосами поглощения, относящимися к АО. Это были полосы, связанные с колебаниями связи C—O в области 1075–1020 см⁻¹ (пик при 1050 см⁻¹) и с колебанием ароматических структур АО в области 580–520 см⁻¹ (пик при 540 см⁻¹) [18, 19]. Более подробная информация об использовании ИК спектроскопии при исследованиях ингибионного полиэтилена приводится в работе [20].

Метод ИК спектроскопии был также использован для сопоставления термостабильности пленок ингибионного полиэтилена, имеющих различную предысторию на стадии прессования образцов. Для этого пленки после их получения помещали на пластины из KBr (прозрачные в ИК области спектра) и подвергали окислительному воздействию на воздухе при одной открытой поверхности образцов. Испытания вели при 150°C. Окисление пленок периодически прерывали, образцы охлаждали до комнатной температуры и записывали ИК спектры. Затем расплав полимера вновь подвергали окислению. При испытаниях по кинетическим зависимостям накопления в полимере карбонильных групп определяли индукционный период окисления (ИПО). Величину ИПО контролировали, рассчитывая по методике, приведенной в работе [21]. Величина периода индукции является объективным показателем эффективности АО [22]. Считается, что при одинаковой концентрации разных АО более эффективной является ингибирующая добавка, для которой ИПО выше.

По ИК спектрам оценивали кристалличность испытуемых образцов, используя для этого площадь полосы поглощения в области 1980–1850 см⁻¹ (пик полосы при 1894 см⁻¹). В монографии [23] указано, что полоса 1894 см⁻¹ связана только с кристаллическими областями полиэтилена.

ИК спектры полимера регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия).

Обсуждение результатов

На рис. 1 (кривые 1–4) приведены зависимости для площадей базовых полос поглощения АО в ИК спектрах полиэтиленовых пленок от продолжительности их прессования. Обращает на себя внимание нехарактерный и несоответствующий характер зависимости площади, относящейся к гидроксильным группам (S_{3640} , рис. 1, кривая 1), и площадей остальных полос поглощения, относящихся к АО (S_{1745} , S_{1050} и S_{540}) (рис. 1, кривые 2–4). Если для полос поглощения, связанных с карбонильными группами, связями C—O и ароматическими структурами, происходит нарастание их площадей, то в случае гидроксильных групп площадь соответствующей полосы поглощения практически не изменяется. Другими словами, в то время как для трех полос поглощения (карбонильные группы, связи C—O и ароматические структуры) в ходе прессования пленок концентрация АО, фиксируемая в ИК спектрах, увеличивается, для полосы гидрок-

сильных групп этого не происходит. По результатам эксперимента можно сформулировать некоторые выводы.

Во-первых, очевидно, что не весь введенный в образец АО фиксируется методом ИК спектроскопии. Определяется лишь та часть АО, которая поглощена или находится в центрах сорбции аморфной фазы полимера. С увеличением продолжительности прессования количество сорбированного полимером АО увеличивается, и это проявляется в нарастании площади полосы, относящейся, например, к карбонильным группам (равно как и по нарастанию площадей полос связей С–О и ароматических структур). Вторая, убывающая со временем, часть введенного в образец АО продолжает оставаться в виде дисперсной фазы. Этот АО в основном дислоцируется вблизи прежних границ межпорошкового контакта полимерных частиц и в ИК спектрах не фиксируется. Такой вывод находится в полном соответствии с результатами работы [5], в которой утверждается, что АО в полимере может находиться в двух состояниях: в виде дисперсной и сорбированной частей. Дисперсную фазу образует АО, который либо не успел сорбироваться полимером, либо являлся избыточным по отношению к порогу его предельного поглощения. Именно эта, вторая часть выполняет роль своеобразного резерва, восполняющего потери и расходование сорбированного АО, находящегося в аморфной фазе полимера.

Во-вторых, очевидным является и то, что наблюдаемое в ходе термического прессования увеличение доли сорбированного в полимере АО сопровождается частичным его разрушением, т. е. расходованием. Такой вывод следует из сопоставления характера зависимостей изменения площадей полос поглощения, относящихся к гидроксильным и карбонильным группам (рис. 1, кривые 1, 2). Уже говорилось, что ход этих зависимостей является несоответствующим — на фоне увеличения содержания карбонильных групп количество гидроксильных групп практически не изменяется. Это может быть, если одновременно с поступлением АО в аморфную фазу полимера доля входящих в ингибитор гидроксильных групп непрерывно уменьшается. Другими словами, в условиях прессования АО, поступая в полимер, не привносит того количества гидроксильных групп, которое отвечало бы исходному составу введенной добавки. Часть гидроксильных групп АО разрушается при его диффузионном поступлении в полимер, и это позволяет говорить о расходовании ингибитора на стадии прессования образцов.

На рис. 1 (кривая 5) приведена зависимость относительного содержания гидроксильных групп от продолжительности прессования образцов. Данный показатель рассчитывали как отношение площадей полос поглощения, относящихся к гидроксильным и карбонильным группам: $K_{\text{отн}} = S'_{3640}/S_{1745}$. Зависимость имеет убывающий характер — от максимального значения $K_{\text{отн}} = 4.25$ (начальная точка графика) до уровня 0.9 (конечная точка графика). Максимальное значение показателя соответствует минимально необходимому времени прессования пленки, равному 30 с, при котором уже успевает сформироваться пленка с качеством, необходимым для ИК исследований. Если бы гидроксильные группы не расходовались, то величина относительного показателя $K_{\text{отн}}$ независимо от продолжительности прессования образцов сохранилась бы на примерно постоянном уровне, близком к 4.25. На самом деле при продолжительности прессования 30 мин значение $K_{\text{отн}}$ составило только 0.90, т. е. $K_{\text{отн}}$ снизился более чем в 4 раза.

Данные по изменению $K_{\text{отн}}$ (рис. 1, кривая 5) позволяют рассчитать значения площадей полосы поглощения гидроксильных групп S'_{3640} , которые были бы в предположении, что эти группы на стадии прессования образцов не разрушаются:

$$S'_{3640} = 4.25 S_{1745},$$

где 4.25 — максимальное значение $K_{\text{отн}}$; S_{1745} — текущие значения площади полосы поглощения, относящейся к карбонильным группам (представлены на рис. 1 кривой 2).

Зависимость S'_{3640} от продолжительности прессования образцов приведена на рис. 1 (кривая 6). Сопоставляя графики (рис. 1, кривые 1, 6) для S'_{3640} (гипотетические значения площади полосы 3640 см^{-1}) и S_{3640} (реальные значения площади этой полосы), видим, что с увеличением времени прессования разность между значениями площадей нарастает.

Зная значения S'_{3640} и S_{3640} , можно для каждого конкретного времени прессования рассчитать абсолютный уровень потерь гидроксильных групп: $\Delta S = S'_{3640} - S_{3640}$, а уже от него перейти к долевому расходованию гидроксильных групп, выразив его в процентах: $\Delta S'(\%) = \frac{\Delta S'_{3640}}{S'_{3640}} \cdot 100$. График $S'_{3640} (\%)$ от продолжительности прессования образцов представлен на рис. 1 (кривая 7). Можно отметить, что при выбранном режиме давления (режим НД) после 30 мин прессования образцов потери гидроксильных

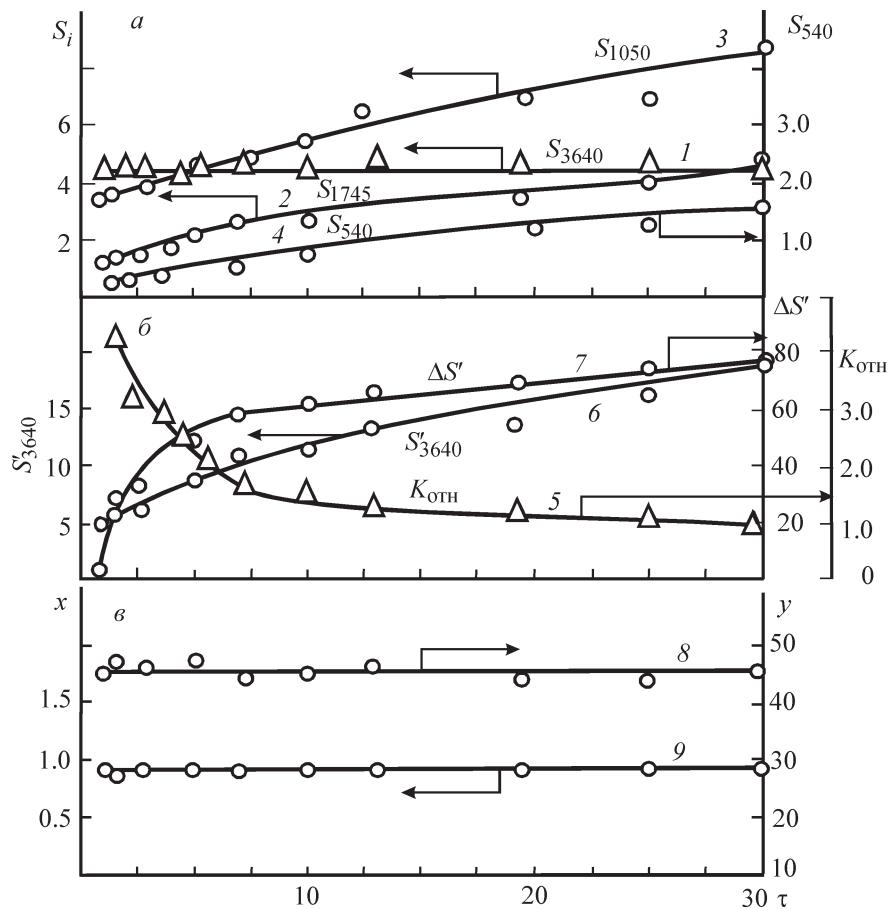


Рис. 1. Зависимости от продолжительности прессования τ (мин) в режиме НД при 150°C композиций полиэтилена с 0.1 мас% фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 площадей полос поглощения S_i (усл. ед.) в ИК спектрах пленок, относящихся к гидроксильным (1), карбонильным (2) группам, связи С—О (3) и ароматическим структурам (4) (а); показателя относительного содержания гидроксильных групп $K_{\text{отн}}$ (отн. ед.) (5), площади полосы поглощения гидроксильных групп, рассчитанной в предположении их сохранности при сорбировании полимером антиоксиданта, S'_3640 (усл. ед.) (б), а также доли расходования гидроксильных групп антиоксиданта S_{3640} (7) (б); доли свободных гидроксильных групп в их общем количестве x (%) (8) и относительной степени кристалличности полимера y (отн. ед.) (9) (в).

групп в составе сорбированного АО составили примерно 75%.

Повышенный интерес к гидроксильным группам вызван в первую очередь тем, что они играют определяющую роль в механизме ингибирующего действия фенольного АО. Именно подвижный водород в составе гидроксильных групп еще на стадии периода индукции реагирует с полимерными радикалами, развивающими цепи реакций окисления [1–3]. В результате гомолитического разрыва связи О—Н образуется радикал водорода, который участвует в реакциях обрыва образовавшихся цепей окисления, а молекула АО превращается в феноксильный радикал, т. е. происходит расход ингибитора.

В-третьих, необходимо учитывать, что на эффективности АО неизбежно отражается степень свободы ги-

дроксильных групп, входящих в его структуру. В ИК спектрах валентные колебания водорода гидроксила проявляются в виде широкой полосы поглощения в области 3580–3670 cm^{-1} , в пределах которой можно выделить два пика: высокочастотный с максимумом около 3640 cm^{-1} и низкочастотный — около 3610 cm^{-1} . Такое раздвоение полосы обусловлено тем, что часть гидроксильных групп вступает в водородную связь, и это приводит к выделению отдельной полосы поглощения в низкочастотной области спектра (частота v_H) [24]. Водородная связь образуется за счет взаимодействия атомов водорода гидроксила с кислородом, входящим в состав карбонильных групп АО, проявляющих электронодонорную способность [24]. Эти связи могут возникать в пределах как одной, так и двух соседних молекул АО, т. е. они являются и внутри- и межмолекулярными. В то же время другая,

оставшаяся часть атомов водорода гидроксильных групп в такое взаимодействие не вступает и продолжает совершать свободные колебания с частотой v_c . Очевидно, что возможное перераспределение гидроксильных групп АО на свободные и связанные может проявляться в эффективности ингибирования.

Поэтому представляло интерес оценить, в какой мере режим прессования пленок изменяет соотношение между свободными и связанными (ассоциаты с водородной связью) гидроксильными группами, входящими в состав АО. Для этого в широкой полосе поглощения, относящейся ко всем гидроксильным группам, выделяли две полосы: высокочастотную ($3670-3630 \text{ см}^{-1}$) и низкочастотную ($3630-3580 \text{ см}^{-1}$). Первую из выделенных полос условно относили к поглощению свободных гидроксильных групп, вторую, естественно, к поглощению ассоциатов с водородной связью. Исходя из значений площадей полос, рас-

считывали процентные доли свободных и связанных гидроксильных групп по отношению к их общему содержанию. На рис. 1 (кривая 8) приведены данные, показывающие, что доля свободных групп (соответственно и доля связанных групп) в ходе прессования образцов остается примерно одинаковой — около 45% (для ассоциатов остальные 55%). Результаты эксперимента оказались несколько неожиданными. Несмотря на большой расход гидроксильных групп в ходе получения образцов, соотношение между свободными группами и водородными ассоциатами практически не изменилось. Интересным является и то, что в результате прессования пленок практически не изменяется их степень кристалличности (рис. 1, кривая 9).

Интенсивности сорбции ирганокса 1010 полимером и расходования гидроксильных групп зависят от исходной концентрации АО в смеси и технологических

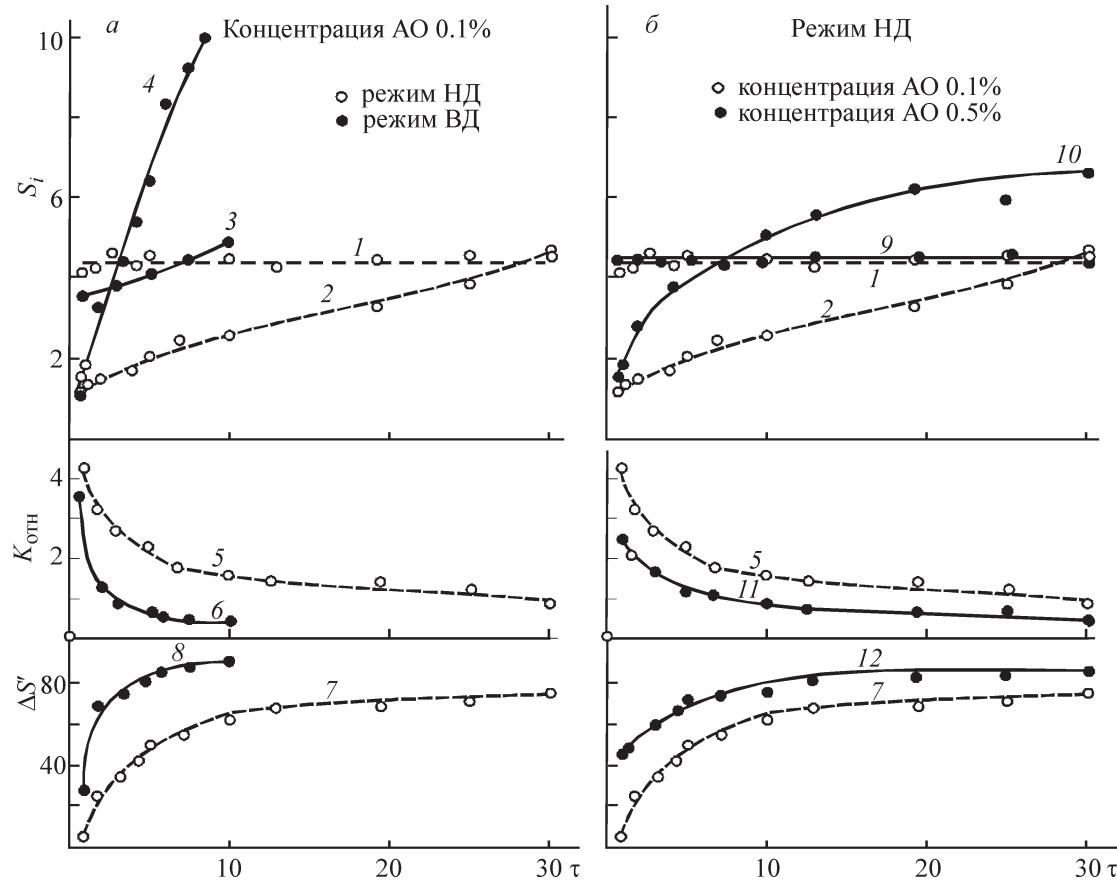


Рис. 2. Зависимости от продолжительности прессования τ (мин) композиций полиэтилена, содержащих 0.1 (1–8) и 0.5 мас% ирганокса 1010 (9–12), с использованием режимов НД (1, 2, 5, 7, 9–12) и ВД (3, 4, 6, 8) площадей полос поглощения S_i (усл. ед.) гидроксильных (1, 3, 9), карбонильных (2, 4, 10) групп в ИК спектрах пленок; относительного содержания гидроксильных групп $K_{\text{отн}}$ (отн. ед.) (5, 6, 11); доли расходованных гидроксильных групп при сорбировании антиоксиданта полимером $\Delta S'$ (%) (7, 8, 12).

режимов получения пленок (давления при прессовании). Данные, представленные на рис. 1, относились к образцам, содержащим 0.1 мас% АО и полученным в режиме НД. На рис. 2 для сравнения представлены соответствующие данные для образцов, полученных в более жестких условиях — режиме ВД (кривые 3, 4, 6, 8). Для удобства сопоставления на рис. 2 повторно приведены данные для образцов, полученных в режиме НД (штриховые кривые 1, 2, 5, 7). Как видно, ужесточение режима прессования образцов приводит к ускоренной сорбции АО полимером, что проявляется в более быстром нарастании концентрации карбонильных групп. В то же время увеличение давления на стадии получения образцов приводит к более быстрому расходованию гидроксильных групп. В этом можно убедиться по быстроте снижения относительного коэффициента, который в случае режима ВД изменяется крайне быстро (рис. 2, кривая 6). К такому же выводу приводит динамика изменения показателя S'_{3640} — гипотетическая площадь полосы поглощения гидроксильных групп, рассчитанная в предположении, что при получении образцов гидроксильные группы не разрушаются, т. е. между ними и карбонильными группами сохраняется соотношение, характерное для исходной структуры АО. Так,

после 10-минутного прессования смесей в режиме ВД расходуется около 90% гидроксильных групп (рис. 2, кривая 8). В то же время в смесях с таким же количеством АО, но прессуемых в режиме НД, расход гидроксила составил менее 60% (рис. 2, кривая 7).

Влияние концентрации ирганокса 1010 на сорбцию его полиэтиленом и расходование гидроксильных групп проявляется схожим образом, как и увеличение давления на стадии прессования образцов. Данные, подтверждающие это положение, приведены на рис. 2, б. Видно, что при концентрации АО 0.5 мас% количество карбонильных групп в полимере увеличивается быстрее, чем при концентрации 0.1 мас% (рис. 2, кривые 2, 10). Однако при этом в пленках с повышенной концентрацией АО более быстро снижается относительное содержание гидроксильных групп (рис. 2, кривые 5, 11), т. е. быстрее нарастает процент их расходования (кривые 7, 12). Отсюда следует, что существует аналогия во влиянии концентрации АО в смесях и фактора давления на поглощение АО полимером и расходование входящих в состав ингибитора гидроксильных групп. Фактически складывается парадоксальная ситуация: с одной стороны, технологический процесс прессования образцов способствует

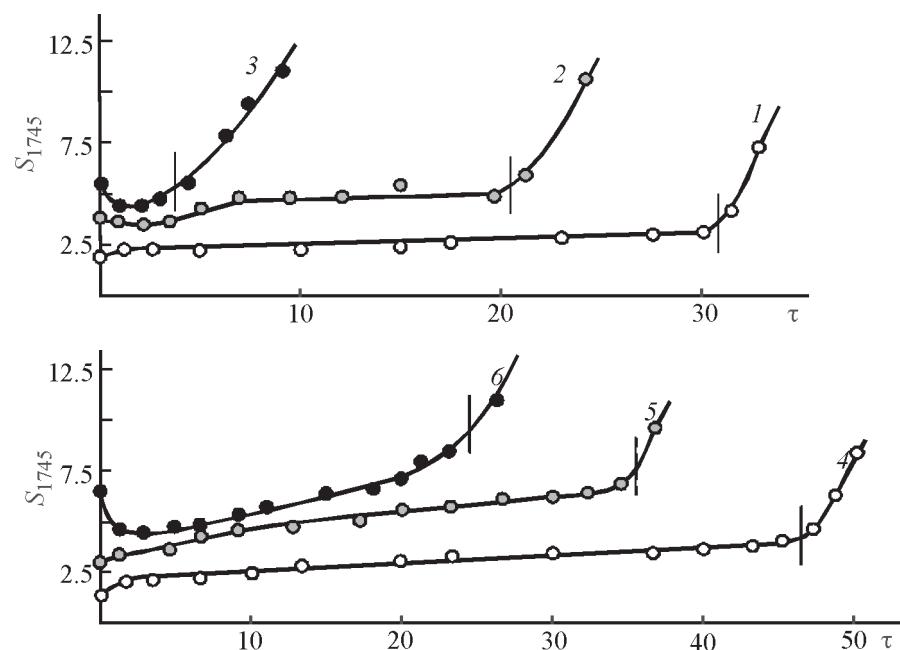


Рис. 3. Зависимости площадей полос поглощения 1745 см^{-1} S_{1745} (усл. ед.) в ИК спектрах полиэтиленовых пленок, ингибированных 0.1 (1–3) и 0.5 мас% (4–6) ирганокса 1010, от продолжительности τ (ч) окисления пленок полимера на воздухе при 150°C .

Перед испытанием смеси порошка полимера с антиоксидантом подвергли прессовой обработке при 150°C в режиме НД в течение 30 с (1, 4), 15 мин (2, 5) и 30 мин (3, 6) (окончание ИПО обозначено отсечками).

увеличению концентрации растворенного в полимере АО, а с другой — нарастает негативный процесс — идет расходование гидроксильных групп, ответственных за проявление АО ингибирующих функций. Очевидно, что при выборе режимов прессования образцов необходима оптимизация технологических параметров проведения технологических операций.

Так, увеличение концентрации растворенного АО должно приводить к увеличению окислительной стойкости полимерного материала. Но одновременно с переносом АО протекает процесс разрушения входящих в его состав гидроксильных групп, а это, несомненно, должно снижать эффективность ингибитора. Для прояснения поставленного вопроса необходимы прямые исследования.

На рис. 3 представлены результаты испытаний на термоокислительную стойкость образцов полиэтиленовых пленок, содержащих 0.1 (а) и 0.5 мас% (б) ирганокса 1010, полученных путем термического прессования в режиме НД в течение различного времени. Оказалось, что дополнительная прессовая термообработка образцов перед окислением отрицательно оказывается на окислительной устойчивости полимера. Так, при содержании в смеси 0.1 мас% ирганокса 1010 и малой продолжительности прессования пленок (30 с) период индукции составил 31 ч (рис. 3, кривая 1). Если же для этой смеси увеличить продолжительность прессования до 30 мин, то, несмотря на увеличивающееся в пленке количество сорбированного полимером АО, индукционный период окисления сокращается до 4 ч (рис. 3, кривая 3). В случае смесей, содержащих 0.5 мас% ирганокса 1010, соответствующие данные по периоду индукции составляли 45 и 23 ч (рис. 3, кривые 4 и 6).

Выводы

Термическое прессование смесей полиэтилена с фенольным антиоксидантом ирганоксом 1010 сопровождается ростом сорбционного поглощения антиокислительной добавки полимером, т. е. способствует более равномерному распределению ее в объеме образца. Одновременно развивается и другой процесс — при диффузионном переносе ингибитора происходит частичное разрушение входящих в его состав гидроксильных групп. Последнее может стать одной из причин снижения эффективности ингибиравания. С целью недопущения такого рода отрицательных последствий необходимо оптимизировать условия получения пленок как с позиции состава используемых

смесей, так и с позиции технологических режимов проведения термического прессования.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.35, № 20160352), а также при поддержке БРФФИ (договор № Т17-033).

Список литературы

- [1] Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 252 с.
- [2] Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton; London; New York; Singapore: CRC Taylor & Francis Group, 2005. 510 p.
- [3] Handbook of Polyolefins. Second Ed. / Ed. by Cornelia Vasile. CRC Press, 2000. 1032 p.
- [4] Richaud E., Fayolle B., Verdu J. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. N 1. P. 1–11.
- [5] Richaud E., MonchyLeroy C., Colin X. et al. // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. N 11. P. 2004–2014.
- [6] Hedenqvist M. S., Mattozzi A., Gedde U. W. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. N 7. P. 1571–1580.
- [7] Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Шаповалов В. М. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 7. С. 966–973 (Lin D. G., Vorobyeva E. V., Shapovalov V. M. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 7. P. 966–971).
- [8] Bair H. E. // Polym. Eng. Sci. 1973. V. 13. N 6. P. 435–439.
- [9] Lundback M., Hedenqvist M. S., Mattozzi A., Gedde U. W. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. N 7. P. 1571–1580.
- [10] Mallégol J., Carlsson D. J., Deschênes L. // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 73. N 2. P. 259–267.
- [11] Thörnbloma K., Palmlöf M., Hjertberga T. // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. N 10. P. 1751–1760.
- [12] Viebke J., Hedenqvist M., Gedde U. W. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. N. 24. P. 2896–2904.
- [13] Polymer Permeability / Ed. by J. Comyn. School of Chemistry, Leicester Polytechnic, UK; Springer Science & Business Media, 2012. 384 p.
- [14] Földes E. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 48. N 11. P. 1905–1913.
- [15] Koros W. J., Paul D. R. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. N 10. P. 1903–1907.
- [16] Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Т. 2 / Под ред. А. А. Герасименко. М.: Машиностроение, 1987. 784 с.
- [17] Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1971. 326 с.
- [18] Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: Справ. материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

- [19] *Stuart B. H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 242 p.
- [20] *Vorobyova E. V., Lin D. G.* // ISJ Theoretical Appl. Sci. 2016. V. 39. N 7. P.17–27.
- [21] *Лин Д. Г., Воробьева Е. В.* // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 1. С. 89–95 (*Lin D. G., Vorob'eva E. V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 1. P. 82–86).
- [22] *Meurant G.* Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Elsevier, 2012. 556 p.
- [23] *Хувинк Р., Ставерман А.* Химия и технология полимеров. Т. 1. Основы химии и физики полимеров: Пер. с нем. М.; Л.: Химия, 1965. 676 с.
- [24] *Guerin A. C., Riley K., Rupnik K., Kuroda D. G.* // J. Chem. Educ. 2016. V. 93. N 6. P.1124–1129.
-