

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 11 Volume: 67

Published: 30.11.2018 <http://T-Science.org>

SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

QR – Issue



QR – Article



Elena V. Vorobyova
Candidate of Chemistry, associate professor, Chair of Chemistry in Skaryna Gomel State University
vul. Savieckaja, 106, 246019
Gomel, Belarus
+375 232 601-403
evorobyova@gsu.by

CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE PHENOLIC ANTIOXIDANT IRGANOX 1010 IN THE COMPOSITION OF THE ZINC-CONTAINING POLYMER COMPOSITE WITH CYCLIC THERMAL EFFECTS

Abstract: The study studied the change in the structure of the phenolic antioxidant Irganox 1010 under the conditions of cyclic thermal exposure as part of two types of samples: inhibited polyethylene film and inhibited polyethylene film containing zinc oxide filler. The thermal cycle involved three stages: the heating stage (stage A), the isothermal stage (stage B), and the cooling stage (stage B). The structure of the experimental samples was studied by Fourier-IR-spectroscopy. When presenting and discussing the results of the research, the relative coefficient K_{OH} , which expressed the proportion of hydroxyl groups in relation to ester groups, which in equal amounts form part of the initial molecule of the antioxidant irganox 1010.

The laws governing changes in the coefficient K_{OH} at the stage of isothermal thermal effects (stage B) and at the stage of cooling (stage C) are established; they have the opposite character for two types of film samples. It is shown that the established regularities of changes in the coefficient K_{OH} at the cooling stage are performed for all cycles of thermal testing of film samples carried out during the induction oxidation period.

Key words: polyethylene, antioxidant irganox 1010, zinc oxide, thermooxidation, thermal effect, synergism.

Language: Russian

Citation: Vorobyova, E. V. (2018). Changes in the structure of the phenolic antioxidant irganox 1010 in the composition of the zinc-containing polymer composite with cyclic thermal effects. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 11 (67), 232-239.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-11-67-38> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.11.67.38>

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛЬНОГО АНТИОКСИДАНТА ИРГАНОКСА 1010 В СОСТАВЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ ТЕРМОВОЗДЕЙСТВИИ

Аннотация: В работе изучено изменение структуры фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 в условиях циклического термического воздействия в составе двух типов образцов: ингибированной полиэтиленовой пленки и ингибированной полиэтиленовой пленки, содержащей наполнитель оксид цинка. Цикл термовоздействия включал три стадии: стадию нагрева (стадия А), стадию изотермического воздействия (стадия Б) и стадию охлаждения (стадия В). Исследования структуры экспериментальных образцов проведены методом Фурье-ИК-спектроскопии. При представлении и обсуждении результатов исследований использовали относительный коэффициент K_{OH} , который выражал долю гидроксильных групп по отношению к сложноэфирным группам, которые в равном количестве входят в состав исходной молекулы антиоксиданта ирганокса 1010.

Установлены закономерности изменения коэффициента K_{OH} на стадии изотермического термовоздействия (стадия Б) и на стадии охлаждения (стадия В), они имеют противоположный характер для двух типов образцов плёнок. Показано, что установленные закономерности изменения

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

коэффициента K_{on} на стадии охлаждения выполняются для всех циклов термоиспытаний образцов пленок проведенных в течение индукционного периода окисления.

Ключевые слова: полиэтилен, антиоксидант ирганокс 1010, оксид цинка, термоокисление, термовоздействие, синергизм.

Введение

Термопластичные полимеры легко подвержены процессам старения или окисления [1, 2]. Этот негативный процесс, сопровождающийся изменением эксплуатационных свойств, в частности, уменьшением механической прочности, эластичности, возникновением хрупкости, изменением цвета и др. Обычно процесс окисления ингибируют технологически путем введения низкомолекулярных органических веществ – ингибиторов или антиоксидантов. По своей химической природе это могут быть органические соединения трёхвалентного фосфора (фосфиты и фосфониты), металлические соли дитиокарбаматов и дитиосульфатов и тиозфиры и др., но наиболее часто используются в полимерной индустрии замещённые фенолы (производные моноядерных фенолов, бисфенолов и трисфенолов) и вторичные ароматические амины [3, 4]. В настоящее время синтезируют гибридные антиоксиданты, т.е. вещества, содержащие в своем составе несколько активных функциональных групп или прививают такие группы на инертную матрицу наноразмеров [5,6]. Эффективность антиоксидантов чаще всего оценивают величиной индукционного периода окисления (ИПО) полимерного материала, под ним понимают временной интервал, в течение которого показатели свойств материала существенно не изменяются [4, 7]. В наших исследованиях мы изучали накопление кислородсодержащих карбонильных групп, которое инструментально фиксировали по изменению показателя экстинкции полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектрах образцов [8, 9].

Индукционный период окисления полиэтиленовой пленки толщиной 100 мкм содержащей 0,1% масс. антиоксиданта фенольного типа ирганокс 1010 составляет 31 час при постоянном термовоздействии в $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дополнительное введение в эту систему дисперсного цинка или его оксида (концентрация металла 1% масс.), либо окисление ингибированной полиэтиленовой пленки в контакте с цинковой подложкой приводит к увеличению ИПО пленки примерно 2 раза при условии аналогичного температурного режима [9,10]. Такое явление можно рассматривать как синергизм металлосодержащего наполнителя и антиоксиданта фенольного типа. Увеличение продолжительности ИПО является неожиданным и труднообъяснимым, т.к. ионы цинка являются

катализаторами процесса окисления полиэтилена [11]. Факт неаддитивного увеличения ИПО пленок содержащих цинк или оксид цинка и антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 описан в работах [8-10], но механизм этого явления детально не изучен. В работе [9] высказано предположение о возможности регенерации фенольного антиоксиданта с участием цинксодержащего наполнителя, что приводит к синергизму термоокислительной устойчивости металлополимерной пленки. Изучение изменений структуры фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 в составе ингибированной полиэтиленовой пленки, содержащей наполнитель оксид цинка, может дать информацию о механизме описанного синергического эффекта.

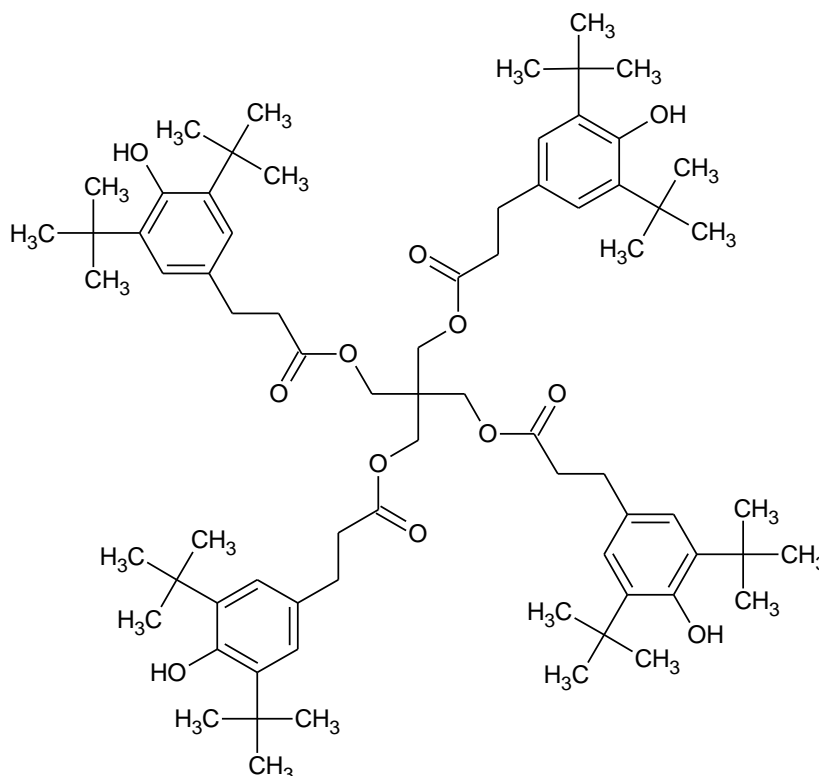
Отметим, что продолжительность ИПО рассматриваемых образцов полимерных пленок значительна, а значит термоиспытания образцов можно провести только в течение нескольких дней. При этом каждый день испытаний исследователи подвергают полимерные образцы циклическому термическому воздействию: сначала пленочный образец нагревают (стадия нагрева, стадия А), выдерживают в расплаве несколько часов (стадия изотермического воздействия, стадия Б), а в конце дня охлаждают (стадия охлаждения, стадия В). ИПО экспериментального образца определяют путем суммирования продолжительностей нахождения образца в расплавленном состоянии до момента резких изменений концентрации кислородсодержащих групп в полимере. Во время циклических воздействий температуры полимер претерпевает фазовые переходы «твердое состояние ↔ расплав», что должно отражаться на состоянии структуры антиоксиданта. Так как концентрация антиоксиданта в полимере очень мала, то достоверно изучить изменения его структуры в составе композита возможно только «in situ», то есть проводить измерения нужно именно в момент термоиспытаний, не изменяя положения образца на протяжении всего эксперимента.

Поэтому целью работы является изучение изменений структуры фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 в составе цинксодержащего полимерного композита при циклическом термическом воздействии с использованием методики in situ.

Материалы и методы исследований

В экспериментах использовался порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338-85, базовая марка 20308-005), оксид цинка ZnO (ГОСТ 10262-73, размер частиц 5-10 мкм) и

антиоксидант ирганокс 1010 (эфир 3,5-дитретбутил-4-гидрокси-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрита) [12], формула антиоксиданта представлена ниже.



Химическая формула ирганокса 1010

Порошковые композиции полимера с антиоксидантом и наполнителем перемешивали, при этом использовали растворитель (ацетон). Затем композиции высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя. Методом термического прессования (продолжительность прессования около 30 секунд, температура 150 °С) получали полимерные пленки толщиной 100 мкм, которые затем наплавляли на кристаллы KBr (материал прозрачный в ИК-области спектров. Окисление проводили при температуре 150 °С.

ИК-спектры снимали на Фурье ИК-спектрофотометре Vertex 70 (фирма Bruker, Германия). В исследованиях использовали термостатирующую приставку P/N 21525 (термокувету) к ИК-спектрофотометру, ее температура регулировалась с помощью термоконтролера West 6100. Спектры снимали во

время термоиспытаний в режиме *in situ*, то есть без извлечения образца из термокуветы.

Эффективность антиоксиданта характеризовали величиной продолжительности ИПО пленки-образца. Его определяли по кинетическим кривым накопления в полимерных образцах карбонильных групп, момент достижения значения показателя экстинкции 4 см⁻¹, считали соответствующим моменту завершения ИПО.

Для анализа ИК-спектров пленок ингибированного полиэтилена использовали площади поглощения, относящиеся к антиоксиданту: поглощение, относящееся к гидроксильным (частотный интервал 3530–3730 см⁻¹) и сложноэфирным (1660–1785 см⁻¹) группам [13,14]. Интенсивность поглощения рассчитывали как площадь полос поглощения (измеряются в условных единицах – усл.ед.) используя для этого стандартный пакет программ OPUS 6.5 для ИК-Фурье-спектрофотометра.

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

При представлении результатов исследований рассчитывали относительный коэффициент $K_{on} = \frac{S_{3640}}{S_{1745}}$, который представлял

собой отношение площади полосы 3640 см^{-1} к площади полосы 1745 см^{-1} . Коэффициент выражал долю гидроксильных групп по отношению к сложноэфирным группам в составе антиоксиданта ирганокса 1010. В исходной формуле антиоксиданта 4 гидроксильных и 4 сложноэфирных группы. Показатель K_{on} свидетельствовал о степени поврежденности или расходования ингибитора. Процесс ингибирования окисления полимеров реализуется именно за счет гидроксильных (точнее феноксильных) групп фенольного антиоксиданта [1-4]. Подвижный водород в составе гидроксила еще на стадии периода индукции реагирует с полимерными радикалами, в результате происходит отрыв водорода от гидроксильной группы, и молекула антиоксиданта превращается в малоактивный феноксильный радикал.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Рассмотрим подробно изменение площади полос поглощения 3640 см^{-1} и полосы 1745 см^{-1}

для образца полиэтиленовой пленки, содержащей только антиоксидант ирганокс 1010 концентрацией 0,1% масс. Как видно из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, на стадии нагрева образца (стадия А, до 100 °C) в ИК-спектрах постепенно нарастают площади полос поглощения S_{3640} и S_{1745} , что указывает на сорбцию или растворение антиоксиданта в полимере. Увеличение сорбционной емкости полимера происходит в результате плавления кристаллитов при фазовом переходе. Известно, что внутри кристаллитных образований кристаллизующихся ингибированных полимеров антиоксидант практически отсутствует, он локализуется в аморфных участках полимерной матрицы [4]. После разрушения кристаллитов и перевода всего полимера в аморфное состояние (стадия Б), становится возможным перенос антиоксиданта в зоны образца, которые раньше входили в состав кристаллитов и не содержали ингибирующей добавки. Подтверждением дополнительной сорбции антиоксиданта полимером является рост площади полосы поглощения, относящейся к карбонильным группам антиоксиданта (таблица 1, стадия Б).

Таблица 1. Динамика изменения площадей полос поглощения для одного цикла термообработки образца полиэтиленовой пленки, содержащей 0,1% масс. ирганокса 1010 на трех стадиях термовоздействия

Стадия испытания	температура/ время/ температура	S_{3640}	S_{1745}
Стадия А – нагрев образца от комнатной температуры до температуры окислительного воздействия в расплавленном состоянии	20 °C	4,33	1,08
	50 °C	4,41	1,10
	80 °C	4,49	1,11
	100 °C	4,50	1,10
	120 °C	4,42	1,11
	130 °C	4,34	1,10
	140 °C	4,21	1,09
Стадия Б – изотермическая обработка образца при данной температуре	0,0 ч	3,29	1,09
	1,0 ч	3,24	1,30
	2,0 ч	3,23	1,50
	3,0 ч	3,19	1,65
	4,0 ч	3,15	1,76
	5,0 ч	3,10	1,84
	6,0 ч	3,18	1,91
Стадия В – перевод расплава полимера в твердое состояние при комнатной температуре	140 °C	3,16	1,93
	130 °C	3,18	1,94
	120 °C	3,62	1,97
	110 °C	4,21	1,98
	100 °C	4,40	2,01

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

	90 °C	4,46	2,03
	80 °C	4,50	2,04
	70 °C	4,62	2,06
	60 °C	4,71	2,07

Несмотря на рост значений площади полос поглощения S_{3640} и S_{1745} на стадии нагрева образца (стадия А) коэффициент $K_{он}$ с ростом температуры снижается (рисунок 1, начальный участок кривой). С переходом образца во вторую стадию термообработки (расплав, стадия Б) значения коэффициента $K_{он}$ снижаются существенно, примерно в 2 раза, что однозначно указывает на разрушение гидроксильных групп в составе антиоксиданта (рисунок 1, серединный участок кривой). На стадии охлаждения образца

(стадия В) отмечен рост значений коэффициента – с 1,61 до 3,52 ед., т.е. относительная концентрация гидроксильных групп в составе фенольного антиоксиданта, увеличивается (рисунок 1, конечный участок кривой). При этом исходных значений коэффициент $K_{он}$ не достигает. Значит, в расплаве полиэтилена кроме процессов растворения, также протекали процессы разрушения антиоксиданта ирганокса 1010, которые привели к снижению его ингибирующей способности.

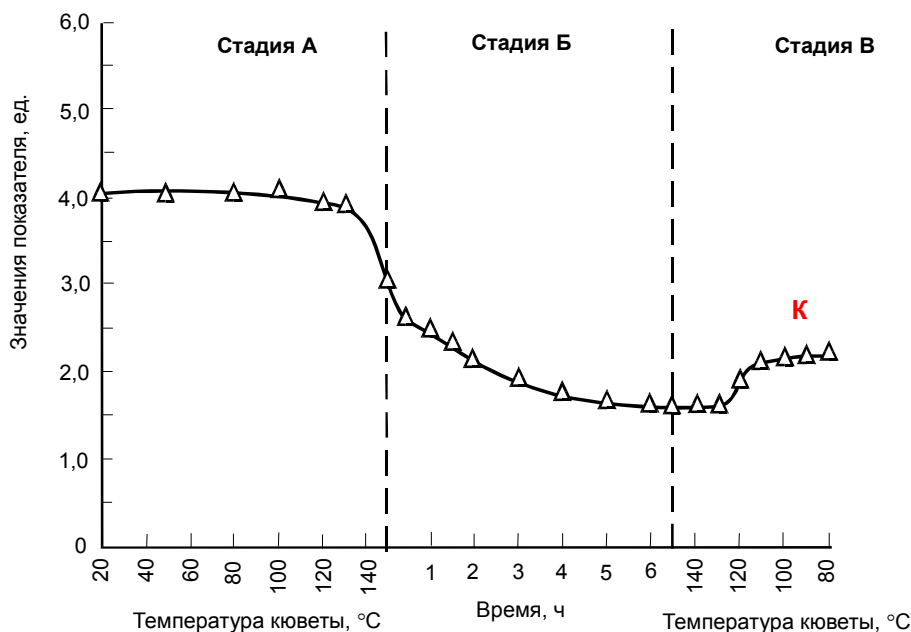


Рисунок 1 – Зависимость показателя $K_{он}$ в процессе первого цикла термоиспытаний (стадия А – нагрев, стадия Б – изотермическая термообработка расплава, стадия В – охлаждение); состав пленочного образца: полиэтилен + 0,1% масс. ирганокс 1010

Рассмотрим изменения площадей полос поглощения 3640, 1745 см^{-1} и коэффициента $K_{он}$ для другого типа образца – полиэтиленовой пленки, содержащей антиоксидант ирганокс 1010 и наполнитель оксид цинка. Экспериментальные данные представлены на рисунке 2. Как мы видим, по окончании нагрева (стадия А) площади полоса поглощения S_{1745} в ИК-спектрах образца уменьшаются (рисунок 2, кривые 1, 2), что можно объяснить только протекающим процессом адсорбции антиоксиданта на поверхности твердого наполнителя. Адсорбционный процесс закономерно активизируется при фазовом переходе «твердый полимер → расплав», кроме того протекают и процессы сорбции антиоксиданта расплавом полимера, которые подробно описаны выше.

Следующая стадия, стадия изотермической обработки (стадия Б) образца в расплавленном состоянии, является основной в изучении поведения антиоксиданта в индукционном периоде окисления. Для этой стадии характерно отсутствие рассеяния света на кристаллитах и поэтому величина S_{3640} становится достаточно точной характеристикой содержания гидроксильных групп в составе антиоксиданта, сорбированного полимером. При рассмотрении изменений значений коэффициента $K_{он}$ выявлено принципиальное отличие двух типов образцов. При изотермической термообработке расплава образца содержащего антиоксидант и наполнитель показатель $K_{он}$ возрастает (рисунок 2, кривая 3). Рост коэффициента $K_{он}$ свидетельствует о повышении концентрации

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

гидроксильных групп относительно сложноэфирных, а, следовательно, об увеличении эффективности антиоксиданта или его регенерировании.

На стадии охлаждения образца (стадия В) в образце с наполнителем заметен рост значений площадей полос поглощения S_{3640} (рисунок 2, кривая 1), и коэффициента $K_{он}$ – с 0,92 до 1,42 ед. (рисунок 2, кривая 3). Такая закономерность отмечена и для образца, который не содержал цинксодержащего наполнителя (таблица 1, рисунок 1), но значение коэффициента $K_{он}$ не достигало исходного значения, которое было в начале изотермического воздействия (начало

стадии В). В случае с образцом, содержащем наполнитель оксид цинка, коэффициент $K_{он}$ по окончании стадии охлаждения превышает свои исходные значения полученные при переходе в стадию термоиспытаний Б. Этот факт служит еще одним доказательством протекания процессов восстановления или регенерации антиоксиданта ирганокс 1010.

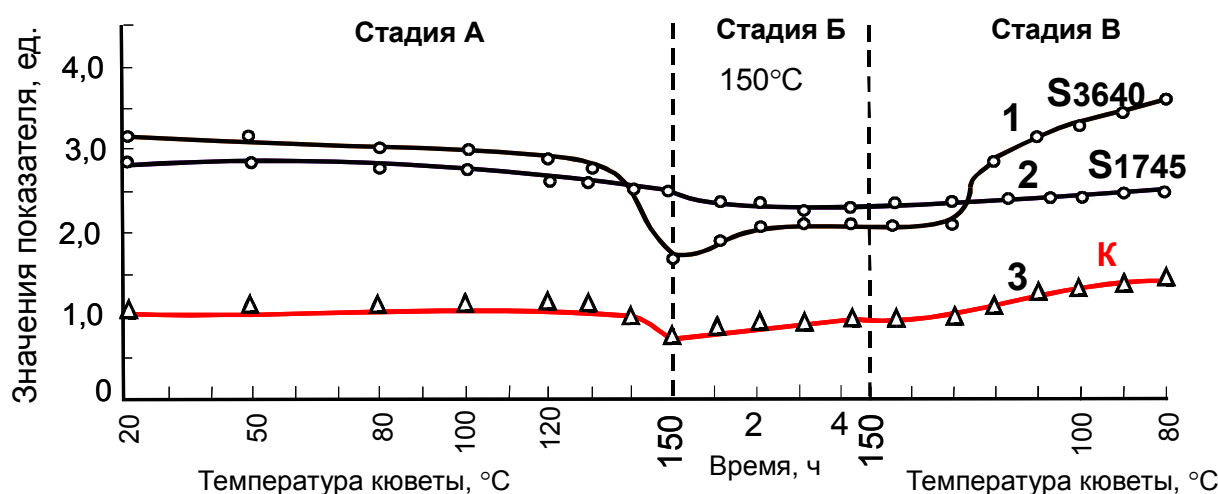


Рисунок 2 – Зависимость площадей полос поглощения S_{3640} (1), S_{3640} (2) и показателя $K_{он}$ (3) в процессе первого цикла термоиспытаний (стадия А – нагрев, изотермическая термообработка расплава – стадия Б, охлаждение – стадия В); состав пленочного образца: полиэтилен + 0,1% масс. ирганокс 1010 + 1 % масс. оксида цинка

На рисунках 1 и 2 представлены данные по изменению значений коэффициента $K_{он}$ только в течение одного цикла испытаний трехстадийной обработки образцов. Как мы видим из данных рисунка 1, в первом цикле испытаний изотермическая обработка образца продолжалась 6,5 часов, что значительно меньше ИПО который для изучаемой концентрации антиоксиданта составляет 31 час. Из данных рисунка 2 следует, что стадия Б протекала для наполненного образца всего 4,5 часа, что также значительно меньше ИПО, который для такой пленки составляет около 65 часов. Установленные особенности изменению коэффициента $K_{он}$ на стадии охлаждения образцов (стадия В) повторяются для каждого цикла испытаний, проведенного на стадии ИПО.

Данные по динамике коэффициента $K_{он}$ при переходе от одного цикла к другому для обоих типов образцов представлены на рисунке 3 а, б. На рисунке приведены значения коэффициента

$K_{он}$ в моменты окончания стадии изотермической термообработки расплава – четные точки (2,4,6,8...) и значения коэффициента $K_{он}$ в моменты окончания воздействия высокой температуры 150°C каждого нового цикла термообработки – нечетные точки (1, 3, 5, 7, 9...). На рисунке 3 пунктиром обозначена суммарная продолжительность изотермической обработки образцов в расплавленном состоянии. Как мы видим, время ИПО образца, содержащего синергическую смесь антиоксиданта ирганокса 1010 и оксида цинка, составило 65 часов, то есть в 2 раза больше, чем в присутствии только одного антиоксиданта.

В начальном положении (рисунок 3а,б, точка 1) образцы были впервые нагреты до температуры 150 °C и далее продолжалась их обработка при этой температуре (стадия Б). По завершению термообработки значение $K_{он}$ снизилось для ненаполненной ингибированной пленки (рисунок 3а, точка 2) и повысилось для

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

наполненной ингибированной пленки (рисунок 3б, точка 2). Следующая точка 3, за это время образцы прошли стадии охлаждения и повторного нагрева до 150 °С. Значение $K_{он}$ несколько выросло для ненаполненной ингибированной пленки, так как часть антиоксиданта из сорбированного состояния была вытеснена в дисперсную фазу (рисунок 3а, точка 3). При этом во время нахождения образца при комнатной температуре для наполненной

ингибированной пленки значение $K_{он}$ снизилось (рисунок 3б, точка 3). То есть характер изменения коэффициента $K_{он}$ в образцах ингибированного полиэтилена с наполнителем оксидом цинка противоположное, чем в аналогичных образцах без дисперсного наполнителя оксида цинка. Далее вплоть до окончания ИПО (указан на графике вертикальной пунктирной линией) цикличность в изменении $K_{он}$ повторится.

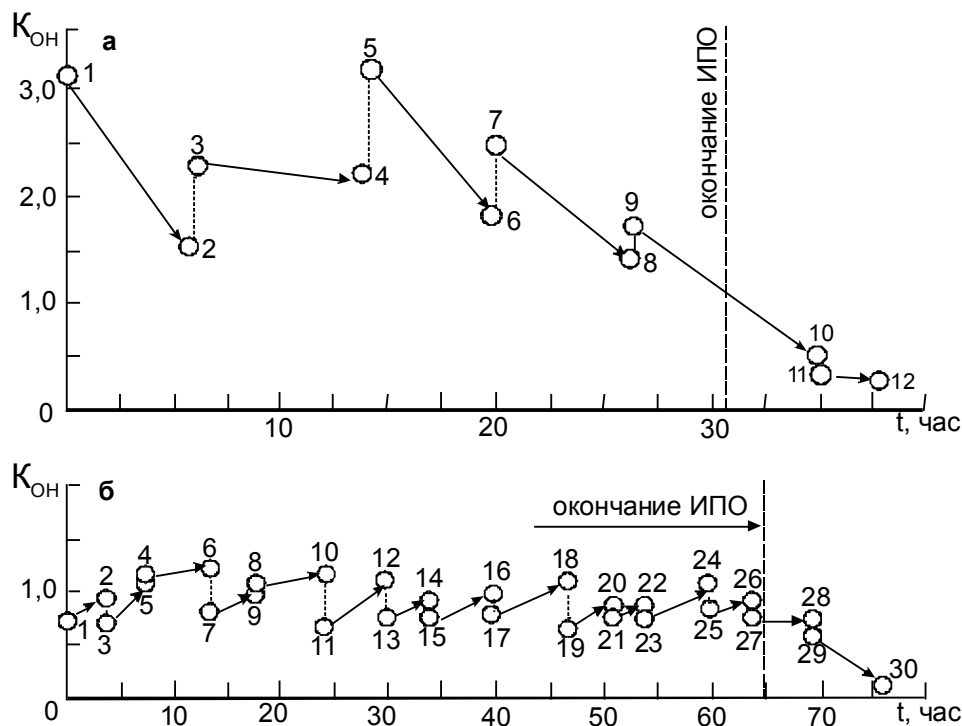


Рисунок 3 – Значения коэффициента $K_{он}$ от продолжительности изотермической обработки образцов полиэтиленовой пленки при температуре 150 °С.

Нечетные точки – значения коэффициента $K_{он}$ перед началом термообработки, четные – в момент завершения изотермической обработки.

Состав пленочного образца: а) полиэтилен+0,1% масс. ирганокс 1010;

б) полиэтилен+0,1% масс. ирганокс 1010+1 % масс. оксида цинка

По окончании ИПО коэффициент $K_{он}$ значительно снижается в обоих типах образцов, так как в пленках начинают накапливаться продукты окисления полимера в виде карбонильных групп.

Заключение

В работе было изучено изменение структуры фенольного антиоксиданта ирганокса 1010 в составе ингибированной полиэтиленовой пленки (ненаполненный образец) и ингибированной полиэтиленовой пленки, наполненной оксидом

Показано, что на стадии охлаждения образца (стадия В) происходит рост значений площадей полос поглощения S_{3640} , S_{3640} и коэффициента $K_{он}$

цинка (наполненный образец), в условиях циклического термического воздействия.

Установлено, что коэффициент $K_{он}$ на стадии изотермического термовоздействия (стадия Б) снижается для ненаполненного образца и возрастает для наполненного образца. Рост коэффициента $K_{он}$ свидетельствует о повышении концентрации гидроксильных групп относительно сложноэфирных в составе фенольного антиоксиданта, а, следовательно, об увеличении эффективности антиоксиданта или его регенерировании.

для обоих типов образцов. При этом коэффициент $K_{он}$ не достигал исходных значений в экспериментах с ненаполненным образцом, а в

Impact Factor:

ISRA (India) = 3.117	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.156	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 5.015	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 5.667	

экспериментах с наполненным образцом – коэффициент $K_{он}$ превышал исходные значения. Это служит еще одним доказательством протекания процессов восстановления или регенерации антиоксиданта ирганокс 1010.

Выявленные особенности изменения коэффициента $K_{он}$ повторяются для каждого цикла термовоздействий, проведенного на стадии ИПО.

References:

1. Al-Malaika, S. (1993). Atmospheric Oxidation and Antioxidants. In G. Scott & Vol. I. (Eds.), *Elsevier Scientific Publishing Company*, Amsterdam, Ch. 2.
2. Stivala, S. S., Kimura, J., & Gabbay, S. M. (1983). Degradation and Stabilization of Polyolefins. In N.S. Allen (Eds.), *Applied Science Publishers*, London and New York.
3. Grassie, N. (1988). Polymer Degradation and Stabilisation / N. Grassie, G. Scott.–Cambridge New York, New Rochelle Melbourne, p.232.
4. Shlyapnikov, Y. A., Kiryushkin, S. G., & Maryin, A. P. (1986). Antiokislitel'naya Stabilizatsiya Polimerov (Antioxidizing Stabilization of Polymers). *Khimia*, Moscow, p. 252. [in Russian].
5. Zhang, L., et al. (2018). Functionalized graphene as an effective antioxidant in natural rubber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol.107, 47-54.
6. Lu, M., et al. (2018). Synthesis of nanoparticle-immobilized antioxidants and their antioxidative polymer matrices: a review. *Polymer International*, Vol. 67, Issue 4, 356-373.
7. Foygt, I. (1972). Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla (Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat) *Khimiya*, Leningrad, p. 544. [in Russian].
8. Lin, D. G., & Vorob'eva, E. V. (2013). Performance of a Phenolic Antioxidant Introduced by Different Procedures into Polyethylene Containing Dispersed Fillers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 86, Issue 1, 82-86.
9. Marchenko, N. V., Lin, D. G., & Vorobyeva, E. V. (2007). Inhibition of the oxidation of polyethylene containing active metallic fillers. *Materials, technologies, tools*, T. 12, No. 3, 59-65 [in Russian].
10. Lin, D. G., Vorobyeva, E. V., & Shapovalov, V. M. (2013). Thermal-oxidative stabilization of polymer composites containing dispersed filler based on metals (review). *Materials, technologies, tools*, № 1, 36-45.
11. Belyi, V. A., Dovgyalo, V. A., & Yurkevich, O. R. (1976). Polymer coating. - Minsk: *Science and Technology* [in Russian].
12. (1981). Chemical additives to polymers: a Handbook. In I.P. Maslova (Eds.). - M.: *Chemistry*, p.264. [in Russian].
13. Dehant, I., Dants, R., Kimmer, V., & Shmolke, R. (1976). Infrared spectroscopy of polymers. *Khimiya*, Moscow, p. 472. [in Russian].
14. Lobo, H. (2003). Handbook of plastics analysis. New York: *Marcel Dekker, Inc.*, p. 656.