

STANISŁAW KUDŁA

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia”
ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle
e-mail: stankud@icso.com.pl

Wybrane aspekty wpływu oddziaływania przeciwutleniaczy fenolowych z nadtleniem dikumylu na właściwości sieciowanych poliolefin

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań wpływu oddziaływania między nadtleniem dikumylu (DCP) a jednym z dwóch przeciwutleniaczy fenolowych (AO) na właściwości usieciowanych polimerów — PE-LD i kopolimeru etylen/octan winylu (EVA). Oznaczano przy tym wydłużenie trwałe pod obciążeniem, liczbę żelową, czas indukcji utleniania (*OIT*), maksymalne naprężenie rozciągające i wydłużenie względne przy zerwaniu, określając zarówno wartości bezwzględne tych wielkości, jak i zmiany procentowe w stosunku do próbek porównawczych. Te ostatnie, w odróżnieniu od próbek badanych, zawierały układy DCP + AO w postaci mieszanin fizycznych, a nie produktów wzajemnego oddziaływania. Zmienne w badaniach stanowiły: rodzaj polimeru, rodzaj AO, stosunek molowy DCP:AO [z zachowaniem stałego udziału procentowego (ok. 2 %) sumy DCP + AO] oraz środowisko reakcji (powietrze lub azot). Stwierdzono, że zastosowanie mieszaniny poreakcyjnej DCP + AO zamiast użycia odpowiedniej fizycznej mieszaniny tych składników korzystnie wpływa na stabilność termooksydacyjną usieciowanego zarówno PE-LD, jak i EVA. Oparta na pomiarze liczby żelowej ocena roli badanych oddziaływań występujących w układach DCP + AO na efektywność procesu sieciowania wskazuje na brak odpowiedniego wpływu w przypadku obydwu polimerów, podczas gdy dane dotyczące wydłużenia trwałego pod obciążeniem świadczą o istnieniu takiego wpływu na sieciowanie kopolimeru EVA.

Słowa kluczowe: poliolefiny, sieciowanie, oddziaływania nadtlenu z przeciwutleniaczem, stopień usieciowania, stabilność termooksydacyjna.

SOME ASPECTS OF THE EFFECTS OF INTERACTIONS OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS WITH DICUMYL PEROXIDE ON THE PROPERTIES OF CROSSLINKED POLYOLEFINS

Summary — The results of investigations of the effects of the interactions between dicumyl peroxide (DCP) and one of two phenolic antioxidants (AO) on the properties of crosslinked polymers: PE-LD and ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) were described. The following properties were determined: hot set tests, gel index, oxidation induction time (*OIT*), tensile strength and tensile strain at break. Absolute values of these parameters were given (Table 1 and 2) as well as percentage values referred to comparative samples which, unlike to the samples investigated, contained DCP + AO systems as physical mixtures — not the products of interactions (Table 3). The following variables were chosen: type of polymer, AO type, molar ration DCP:AO (with constant sum DCP + AO kept) and reaction environment (an air or nitrogen). It was found that the use of post-reaction DCP + AO system, instead of the physical mixture of these components, advantageously influences the thermooxidative stability of crosslinked polymers, both PE-LD and EVA. Estimation of the effect of the investigated interactions occurred in DCP + AO systems on the efficiency of crosslinking process, based on gel index measurement, shows lack of such effect in case of both polymers studied. However, the data concerning hot set tests show this effect on EVA crosslinking exists.

Key words: polyolefins, crosslinking, peroxide and antioxidant interactions, crosslinking degree, thermooxidative stability.

Sieciowanie tworzyw poliolefinowych, zwłaszcza otrzymanych na podstawie polimerów etylenowych, jest szeroko stosowanym w skali przemysłowej sposobem modyfikacji ich właściwości [1—5]. Największe znaczenie spośród metod realizacji tego procesu w tech-

nice mają technologie wykorzystujące zdolności nadtlenków organicznych do homolitycznego rozpadu w podwyższonej temperaturze [6]. W wyniku takiego rozpadu powstają w polimerze wolne rodniki, a następnie tworzą się wiązania między sąsiadującymi ze sobą

makrocząsteczkami. Tego rodzaju przemiany pozwalają na uzyskanie tworzywa usieciowanego o radykalnie zmienionych właściwościach, umożliwiających np. jego zastosowanie w podwyższonej temperaturze [7]. W celu zwiększenia odporności usieciowanych poliolefin na szkodliwe procesy termooksydacyjne stosuje się przeciwutleniacze (AO), którymi najczęściej są pochodne fenolu (m.in. sulfidy difenoli). Jednak podczas przetwarzania polimeru może dochodzić do wzajemnego oddziaływania między różnymi modyfikatorami, prowadzącego do zmiany aktywności użytych substancji. Naszar i in. [8], na przykładzie procesu sieciowania mieszanek polipropylenu z kauczukiem EPDM, analizowali problem dezaktywacji rodników pochodzących z zachodzącego w obecności szeregu przeciwutleniaczy termicznego rozpadu nadtlenku dikumylu (DCP).

W naszej poprzedniej pracy [9] przedstawiliśmy wyniki badania oddziaływań między nadtlenkiem dikumylu a każdym z dwóch wybranych przeciwutleniaczy fenolowych, występujących w temp. 90–110 °C, w atmosferze powietrza bądź azotu.

Stwierdziliśmy wówczas, że w temperaturze niższej od temperatury szybkiego rozkładu DCP (czyli zgodnie z założeniem technologicznym w temp. ≤ 125 °C) przebiegają między tymi związkami reakcje chemiczne z utworzeniem barwnych produktów.

Celem niniejszej pracy było ustalenie, czy w wyniku badanych przez nas uprzednio reakcji przeciwutleniacza ze stosowanym w charakterze inicjatora sieciowania DCP następuje zmiana skuteczności działania tych substancji w polietylenie małej gęstości (PE-LD) lub w kopolimerze etylen/octan winylu (EVA). Wybór tego rodzaju polimerów do badań był podyktowany ich powszechnym użyciem w technologiach wytwarzania sieciowanych odmian izolacji kablowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Polietylen małej gęstości (PE-LD) o nazwie handlowej „Malen E” typ FGX 23D022, produkt firmy Bassell Orlen Polyolefins Sp. z o.o. [masowy wskaźnik szybkości płynięcia (190 °C; 2,16 kg) = 2,0 g/10 min, gęstość = 0,920 g/cm³];

— kopolimer etylen/octan winylu o nazwie handlowej „EVA UL00220”, produkt firmy ExxonMobil Chemical [masowy wskaźnik szybkości płynięcia (190 °C; 2,16 kg) = 2,0 g/10 min, zawartość merów octanu winylu = 20 % mas.];

— nadtlenek dikumylu o nazwie handlowej „Interox DCUP-1”, produkt firmy Peroxid-Chemie GmbH;

— 2,2'-metyleno-bis(6-*t*-butylo-4-metylofenol) (CAS 119-47-1) o nazwie handlowej „Lowinox 22M46” {por. wzór (I) w [9]}, produkt firmy Great Lakes Chemical Corp.

— 1,1'-tio-bis[(3-*t*-butylo-2-hydroksy-5-metylo)benzen], znany również jako 2,2'-tio-bis(6-*t*-butylo-4-mety-

lofenol) o nazwie handlowej „Irganox 1081” (CAS 90-66-4) {por. wzór (II) w [9]}, produkt firmy Ciba Specjalty Chemicals;

— azot techniczny (o czystości 99,9 % obj., zawartość tlenu <1000 ppm), produkt firmy Praxair Polska Sp. z o.o.

Stosowanych surowców przed użyciem nie oczyszczano.

Przygotowanie próbek do badań

Reakcję DCP z wytypowanym AO prowadzono w atmosferze powietrza bądź azotu, w temp. 110 °C przez 60 min wg [9]. Następnie do polimeru dodawano odważoną ilość tak otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej i całość homogenizowano w temp. 120–130 °C w ciągu 10 min za pomocą walcarki laboratoryjnej. Jednorodną masę przenoszono do zimnej prasy laboratoryjnej, sprasowaną płytkę sieciowano w ciągu 20 min w innej prasie ogrzanej do temp. 180 °C, po czym chłodzono w niej usieciowaną próbkę.

Sporządzano również próbki porównawcze. W tym celu, zamiast produktu reakcji DCP + AO, do polimeru dodawano fizyczną mieszaninę tych substancji. Łączna ilość obu dodatków (nadtlenku i przeciwutleniacza) we wszystkich próbkach (zarówno podstawowych, jak i porównawczych) wynosiła 2 części masowe na 100 części masowych polimeru. Badano układy o stosunku molowym DCP:AO wynoszącym 3:1 oraz 7:1, a także 5:1 w przypadku „Lowinoxu 22M46” lub 8:1 w przypadku „Irganoxu 1081”, ponieważ takie właśnie proporcje są stosowane w procesach technologicznych.

Próbki badanych polimerów oznaczono symbolami, w których pierwsza litera za symbolem rodzaju polimeru (PE- lub EVA-) oznacza użyty przeciwutleniacz (I — „Irganox 1081”, L — „Lowinox 22M46”), cyfra — stosunek molowy DCP:AO, ostatnia litera zaś — postać wprowadzonych dodatków (B — bez reakcji, P — reakcja prowadzona w atmosferze powietrza, A — reakcja prowadzona w atmosferze azotu). Na przykład, próbka o symbolu PE-I3B oznacza próbkę polietylenu zawierającego fizyczną mieszaninę (bez reakcji) nadtlenek dikumylu + „Irganox” w stosunku molowym DCP:AO = 3:1.

Metody badań

Przedmiot oceny stanowiły następujące właściwości otrzymanych, usieciowanych polimerów:

— Czas indukcji utleniania (OIT) określany metodą DSC [10, 11] za pomocą aparatu „Unipan Thermal”, model 605M firmy Unipan. Z badanego materiału przygotowywano co najmniej 3 próbki; każda z nich o masie 5–10 mg stanowiła 2–3 kawałeczki tworzywa takiej wielkości, aby całkowita, łączna, zajmowana przez nie powierzchnia dna standardowego naczynka pomiarowego była jak największa. Oznaczanie prowadzono w strumieniu powietrza, w otwartym naczynku pomia-

rowym. Zasada metody polega na pomiarze czasu upływającego do chwili pojawienia się na osi strumienia cieplnego sygnału odpowiadającego zapoczątkowaniu procesu utleniania.

— Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu badane wg normy PN-81/C-89034 z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej firmy Instron, typ 4466.

— Liczba żelowa obliczana z wyrażenia $(m_1/m_0) \cdot 100\%$. Naważkę sieciowanego polimeru ($m_0 = 1,0\text{--}1,5\text{ g}$) w postaci wiórów grubości $0,10\text{--}0,15\text{ mm}$ umieszczano w woreczkach z gazy młyńskiej i poddawano ekstrakcji wrzącym ksylenem w ciągu 5 h, następnie woreczek z próbką trzymano nad cieczą przez 30 s w celu oddzielenia rozpuszczalnika niewchłoniętego przez żel, po czym próbkę przenoszono do naczynka wagowego i suszono do stałej masy w suszarce próżniowej w temp. $60\text{ }^\circ\text{C}$.

— Wydłużenie trwałe w podwyższonej temperaturze (tzw. *hot-set test*) oznaczane wg PN-EN 60811-2-1, p. 9. Próbkę tworzywa w kształcie wiosełka, z zaznaczonym na nim odcinkiem pomiarowym długości $2,5\text{ cm}$, obciążoną ciężarkiem wywierającym naprężenie 20 N/cm^2 jej przekroju poprzecznego, umieszczano w komorze ogrzanej do temp. $200\text{ }^\circ\text{C}$. Po upływie 15 min ogrzewania mierzono zmianę długości odcinka pomiarowego (wydłużenie, %), próbkę wyjmowano z komory, usuwano obciążnik i po jej ostygnięciu ponownie oznaczano zmianę długości odcinka pomiarowego (powrót, %).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 zamieszczono wyniki oznaczeń wybranych właściwości PE-LD usieciowanego wobec nadtlenu dikumylu a stabilizowanego dodatkiem „Irganoxu 1081” bądź „Lowinoxu 22M46”. Zgodnie z symbolami poszczególnych próbek, DCP oraz AO wprowadzono do polimeru bądź w postaci fizycznej mieszaniny odrębnych substancji (B), bądź też jako produkty ich wzajemnej reakcji prowadzonej w atmosferze powietrza (P) lub azotu (A). Odpowiednie wyniki dotyczące kopolimeru EVA przedstawia tabela 2. W tabeli 3 zestawiono wyrażone w procentach zmiany wartości badanych właściwości próbek serii (P) i (A) względem prób porównawczych — serii (B). Zmianę wartości danego parametru nie przekraczającą 3% oznaczano symbolem 0, zmianę zaś nieco większą lecz nie przekraczającą 5% — symbolem 0 ze wskazaniem kierunku zmiany (+ lub -). W pozostałych przypadkach podawano wartości zaokrąglone do 1%.

Wartości wydłużenia trwałego pod obciążeniem oraz liczby żelowej pozwalają na ocenę efektywności nadtlenu dikumylu jako środka powodującego sieciowanie badanych próbek, natomiast czas indukcji utleniania jest miarą skuteczności działania przeciwutleniaczy.

Wyniki pomiarów wydłużenia trwałego pod obciążeniem w przypadku sieciowanego PE-LD były niezadawalające (— oznacza brak wyników w tabeli 3), al-

bowiem próbki (zarówno podstawowe, jak i porównawcze) pękały podczas pomiaru bądź wydłużały się o ponad 600% (tabela 1) dotykając dna komory termostatu. Świadczy to o bardzo dużej niejednorodności próbek usieciowanego PE-LD spowodowanej z jednej strony nierównomiernym usieciowaniem masy polimerowej (stąd wydłużenie $>600\%$), a z drugiej — daleko posuniętą degradacją łańcuchów polimerowych wywołaną nie dość skutecznym działaniem przeciwutleniacza (stąd pękanie próbek podczas badania wydłużenia trwałego pod obciążeniem).

T a b e l a 1. Wpływ stosunku molowego DCP:AO, rodzaju AO oraz sposobu przygotowania próbek (patrz symbol próbki) na wybrane właściwości PE-LD po sieciowaniu

T a b l e 1. Effects of DCP and AO molar ratio, AO type and the way of samples' preparation (see symbol of the sample) on selected properties of PE-LD after crosslinking

Symbol próbki	Wydłużenie trwałe pod obciążeniem, wydłużenie /powrót, %	Liczba żelowa % mas.	Czas indukcji utleniania w temp. $215\text{ }^\circ\text{C}$ min	Maksymalne naprężenie rozciągające MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu %
PE-I3B	$>600/120$	79,5	126	16,0	640
PE-I7B	p ^{*)}	76,6	16,6	19,1	608
PE-I8B	p	75,0	9,40	18,7	610
PE-I3P	$>600/98$	78,9	139	15,4	586
PE-I7P	p	76,3	27,4	18,9	613
PE-I8P	$500/142$	75,9	13,9	17,3	577
PE-I3A	$>600/120$	76,2	166	17,8	680
PE-I7A	p	77,2	29,8	19,9	674
PE-I8A	$320/40$	79,2	21,8	20,3	614
PE-L3B	$>600/76$	78,8	40,2	16,7	611
PE-L5B	p	79,0	9,70	18,9	633
PE-L7B	p	79,4	4,10	19,0	600
PE-L3P	$>600/84$	82,1	52,7	15,0	617
PE-L5P	p	77,9	9,90	17,7	623
PE-L7P	$260/0$	78,8	4,95	17,0	570
PE-L3A	$600/81$	74,1	52,1	14,0	504
PE-L5A	p	75,6	13,6	18,4	619
PE-L7A	$340/16$	78,0	5,70	16,6	568

*) p — próbka pękła podczas testu.

Znacznie lepsze wyniki uzyskano w przypadku kopolimeru EVA (tabela 2), ponieważ żadna z badanych próbek nie pękła, a stosunkowo niewielkie wydłużenia mogą świadczyć o dość wysokim stopniu usieciowania próbek. Wraz ze zwiększaniem stosunku molowego DCP:AO wartości wydłużenia trwałego pod obciążeniem malały, co oznacza, że zwiększenie ilości nadtlenu (w granicach stężeń badanych w tej pracy) powoduje wzrost stopnia usieciowania polimeru. Największy wpływ oddziaływań między nadtlentem dikumylu

T a b e l a 2. Wpływ stosunku molowego DCP:AO, rodzaju AO oraz sposobu przygotowania próbek (patrz symbol próbki) na wybrane właściwości kopolimeru EVA po usieciowaniu

T a b l e 2. Effects of DCP and AO molar ratio, AO type and the way of samples' preparation (see symbol of the sample) on selected properties of EVA copolymer after crosslinking

Symbol próbki	Wydłużenie trwałe pod obciążeniem, wydłużenie /powrót, %	Liczba żelowa % mas.	Czas indukcji utleniania w temp. 215 °C min	Maksymalne naprężenie rozciągające MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu %
EVA-I3B	140/12	86,4	>100	26,9	609
EVA-I7B	28/0	94,7	18,0	29,1	537
EVA-I8B	20/0	95,0	7,30	28,9	544
EVA-I3P	360/42	85,0	73,9	20,9	578
EVA-I7P	28/0	93,6	33,0	16,1	482
EVA-I8P	20/0	94,2	14,5	21,2	527
EVA-I3A	140/12	87,0	>100	28,5	611
EVA-I7A	20/0	94,6	28,0	26,4	526
EVA-I8A	16/0	95,4	15,1	24,9	522
EVA-L3B	124/10	85,3	42,0	19,6	549
EVA-L5B	28/0	93,4	9,10	20,6	527
EVA-L7B	20/0	94,5	5,30	20,2	518
EVA-L3P	280/20	85,2	47,9	20,0	580
EVA-L5P	40/0	93,2	10,3	16,7	503
EVA-L7P	28/0	95,0	6,20	23,6	529
EVA-L3A	92/0	86,2	53,0	17,1	530
EVA-L5A	28/0	93,1	11,1	22,1	520
EVA-L7A	22/0	94,8	5,90	19,3	494

a przeciwutleniaczem na wydłużenie trwałe pod obciążeniem kopolimeru EVA można zaobserwować w przypadku próbek, w których zastosowano produkty reakcji DCP z AO (w stosunku molowym 3:1), prowadzonej w atmosferze powietrza — por. tabela 3, próbki EVA-I3P oraz EVA-L3P. Obserwowany wzrost w odniesieniu do obu tych kompozycji znacznie przekraczał 100 %. Natomiast najwyraźniejsze zmniejszenie wartości wydłużenia trwałego pod obciążeniem (o ok. 30 %) uzyskano w przypadku próbki EVA-I7A.

Jak wynika z tabel 1 i 2, badane przez nas polimery charakteryzowały się stosunkowo dużymi wartościami liczby żelowej, przy czym polietylenowi odpowiadał zakres 74—82 %, a kopolimerowi EVA 85—95 %. Wyniki te potwierdzają fakt, że kopolimer EVA ulega sieciowaniu łatwiej niż PE-LD [12]. Jest przy tym interesujące, że, poza dwoma wyjątkami (próbki PE-I8A oraz PE-L3A, tabela 3), nie stwierdzono, praktycznie biorąc, żadnego wpływu oddziaływania między DCP a AO na wartość liczby żelowej.

Odporność termooksydacyjna badanych próbek usieciowanych poliolefin, mierzona czasem indukcji utleniania w temp. 215 °C, ulegała zwiększeniu (niekiedy dość znacznemu) w wyniku oddziaływań zachodzących między DCP a AO. Większy wzrost odporności wystę-

T a b e l a 3. Procentowe zmiany właściwości usieciowanych próbek PE-LD i EVA (serii P i A względem porównawczej serii B) wg tabel 1 i 2

T a b l e 3. Percentage changes of the properties of crosslinked PE-LD and EVA (series P and A vs reference samples B) according to Table 1 and 2

Symbol próbki	Wydłużenie trwałe pod obciążeniem, %	Liczba żelowa % mas.	Czas indukcji utleniania w temp. 215 °C, min	Maksymalne naprężenie rozciągające, MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu, %
PE-I3P	—	0	+10	-0	-8
PE-I3A	—	-0	+32	+11	+6
PE-I7P	—	0	+65	0	0
PE-I7A	—	0	+80	+0	+11
PE-I8P	—	0	+48	-8	-5
PE-I8A	—	+6	+132	+9	0
PE-L3P	—	+0	+31	-10	0
PE-L3A	—	-6	+30	-16	-18
PE-L5P	—	0	0	-6	0
PE-L5A	—	-0	+40	0	0
PE-L7P	—	0	+21	-10	-5
PE-L7A	—	0	+39	-13	-5
EVA-I3P	+157	0	brak danych	-22	-5
EVA-I3A	0	0	brak danych	+6	0
EVA-I7P	0	0	+83	-45	-10
EVA-I7A	-29	0	+56	-9	0
EVA-I8P	0	0	+99	-27	-0
EVA-I8A	-20	0	+107	-14	-0
EVA-L3P	+126	0	+14	0	+6
EVA-L3A	-26	0	+26	-13	-0
EVA-L5P	+43	0	+13	-19	-0
EVA-L5A	0	0	+22	+7	0
EVA-L7P	+40	0	+17	+17	0
EVA-L7A	+10	0	+11	-0	-0

pował wówczas, gdy w reakcji brał udział „Irganox 1081” a nie „Lowinox” (por. próbki PE-I8A i EVA-I8A, tabela 3).

Inną zaobserwowaną prawidłowością jest spadek odporności termooksydacyjnej usieciowanych polimerów wraz ze wzrostem udziału masowego DCP w układzie DCP + AO.

Wpływ atmosfery reakcji między nadtlaniem a przeciwutleniaczem najlepiej widoczny był w przypadku próbek PE-LD zawierających „Irganox 1081”. Beztlenowe środowisko azotu pozwoliło na uzyskanie produktów skuteczniej przeciwdziałających termooksydacji obu polimerów. Mianowicie, średni wzrost wartości OIT badanych polimerów wyniósł 36 % przy użyciu produktów reakcji prowadzonej w atmosferze powietrza i 52 % — produktów reakcji prowadzonej w atmosferze azotu.

Określano także wpływ omawianych oddziaływań zachodzących między nadtlaniem a przeciwutleniaczem na właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu sieciowanych próbek PE-LD i EVA. Zmiany maksymalnego naprężenia rozciągającego mieściły się w za-

kresie od -16 % do +11 % w przypadku PE-LD, natomiast w odniesieniu do kopolimeru EVA były większe i zawierały się w granicach od -45 % do +17 %. Zmiany wydłużenia względnego przy zerwaniu były mniejsze i obejmowały przedział od -18 % do +11 %.

Należy dodać, że największej poprawie odporności termooksydacyjnej kopolimeru EVA na ogół towarzyszyło wyraźne pogorszenie się właściwości wytrzymałościowych; zjawisko to nie występuje w przypadku polietylenu.

PODSUMOWANIE

Już poprzednio wykazaliśmy, że między nadtlaniem dikumylu a wybranym przeciwutleniaczem fenolowym, w temperaturze niższej od temperatury szybkiego rozkładu nadtlenu, zachodzą reakcje chemiczne [9]. W niniejszym artykule przedstawiliśmy natomiast wyniki badań przeprowadzonych w celu wyjaśnienia, czy reakcje te powodują zmiany aktywności układu DCP + AO, użytego jako modyfikator właściwości PE-LD bądź kopolimeru EVA.

Stwierdziliśmy, że, co prawda, aktywność nadtlenu dikumylu, oceniana na podstawie wartości liczby żelowej sieciowanych polimerów, nie zmienia się w wyniku oddziaływania z przeciwutleniaczem w warunkach stosowanych w tej pracy (atmosfera powietrza lub azotu, temp. 110 °C, czas 60 min), to jednak oznaczane wartości wydłużenia trwałego pod obciążeniem kopolimeru EVA świadczą o tym, że reakcja DCP z badanym przeciwutleniaczem fenolowym powoduje pewne zmiany aktywności nadtlenu. Mianowicie, reakcja DCP z „Lowinoxem 22M46” przebiegająca w atmosferze powietrza prowadzi do zmniejszenia aktywności nadtlenu jako źródła wolnych rodników inicjujących proces sieciowania polimeru. Natomiast jeżeli reakcję tę prowadzi się w atmosferze azotu (zwłaszcza w przypadku „Irganoxu 1081”), jej skutek jest przeciwny, o czym świadczą mniejsze wartości wydłużenia trwałego pod obciążeniem (próbki EVA-I7A, EVA-I8A oraz EVA-L3A w tabeli 3). Ponieważ wartości liczby żelowej z jednej strony oraz wydłużenia trwałego pod obciążeniem z drugiej są odzwierciedleniem nieco różnych cech charakteryzujących sieć przestrzenną usieciowanych polimerów [13–15], to zaobserwowane rozbieżności w wynikach omówionych powyżej pomiarów stają się zrozumiałe.

Wyniki oznaczania czasu indukcji utleniania są bardziej jednoznaczne. Na ich podstawie można bowiem stwierdzić, że omawiane reakcje, we wszystkich prawie badanych przypadkach, wpływają korzystnie na odpor-

ność termooksydacyjną obu polimerów. Jest to wyraźnie widoczne w odniesieniu do przeciwutleniacza fenolowego zawierającego atom siarki (tj. „Irganoxu 1081”). Spostrzeżenie to jest potwierdzeniem wyników prac innych badaczy [16], próbujących wyjaśnić mechanizm działania przeciwutleniaczy tiobisfenolowych w obecności DCP przed i po sieciowaniu polimeru. Niekorzystnym przy tym zjawiskiem jest jednak dość znaczne zmniejszenie wartości maksymalnego naprężenia rozciągającego kopolimeru EVA w warunkach maksymalnego wzrostu odporności termooksydacyjnej; wady tej nie stwierdzono w przypadku polietylenu.

Podsumowując rezultaty opisanych powyżej badań można stwierdzić, że omawiane oddziaływania zachodzące między DCP a użytymi tu AO mogą mieć dość istotny wpływ na właściwości sieciowanych polimerów etylenowych. Skala i kierunek tego wpływu zależą od stosunku molowego DCP:AO, budowy chemicznej przeciwutleniacza, obecności tlenu atmosferycznego w środowisku prowadzonej reakcji oraz rodzaju użytego polimeru.

LITERATURA

1. Zamore A.: *Wire J. Int.* 1996, **9**, 68.
2. Whittaker A. K.: *Radiat. Phys. Chem.* 1996, **48**, 601.
3. Shieh Y.-T., Hsiao K.-I.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 1075.
4. Panzer L., Bizang V.: *Plast. Massy* 1998, nr 3, 3.
5. Materiały z konferencji „Crosslinking Polyolefins 2005”, Düsseldorf, Niemcy, 18–20 października 2005.
6. Uhnat M., Kudła S., Zemlak M., Balcerowiak W.: *Polimery* 2004, **49**, 180.
7. Chodak I.: *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 1165.
8. Naskar K., Kokot D., Noordermeer J.: *Polym. Degrad. Stab.* 2004, **85**, 831.
9. Kudła S.: *Polimery* 2005, **50**, 43.
10. Dobkowski Z.: *Polimery* 2004, **49**, 343.
11. Dobkowski Z.: *Polimery* 2005, **50**, 213.
12. Uhnat M., Zemlak M., Kudła S., Balcerowiak W.: *Polimery* 2003, **48**, 816.
13. Gheysari D., Behjat A.: *Eur. Polym. J.* 2002, **38**, 1087.
14. Shah G., Fuzail M., Anwar J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **92**, 3796.
15. Smedberg A., Hjertberg T., Gustafsson B.: *Polymer* 2004, **45**, 4867.
16. Pospišil J., Klemchuk P. P.: „Oxidation Inhibition in Organic Materials”, vol. I, CRC Press, Boca Raton 1990, str. 38–41.

Otrzymano 26 IV 2005 r.