УДК 678.01:541-416.01

О.Я. Толкач, аспирант;
Н.Р. Прокопчук, профессор;
Л.М. Шостак, инженер

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И СТРУКТУРЫ ПЭВД ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-СВЕТА

It has been shown that the activation energy of the thermal oxidation distruction of polyethylene is feeling to alle processes, which take place into material as a result of impacting of UV-radiation. Accordingly this parametre may be used as criterial for the forecasting of durability of polyolephines.

Широкое применение полиолефинов в сельском хозяйстве и других отраслях народного хозяйства, где изделия эксплуатируются в условиях непосредственного действия света, требует знания срока службы пластмасс в различных климатических условиях. При использовании пленок на основе ПЭВД вне помещений, при хранении без навесов, т.е. когда они подвержены воздействию прямой солнечной радиации, влияние ее может оказаться решающим фактором, определяющим применимость конкретной композиции.

Целью настоящего исследования являлся анализ изменения энергии активации деструкции и структуры ПЭ пленок в процессе воздействия УФ-света в искусственных и естественных условиях.

Объектом исследования служили промышленные сельскохозяйственные пленки на основе ПЭВД:

Образец №1: ПЭВД 15803-020 + 0.5% бис-(2,2,6,6-тетраметил- 4-пиперидинил)терефталата. Образец №2: ПЭВД 10302-020 + 0.5% синергической смеси бис- (2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинил) терефталата и 4-гидрокси-4-этинил-2,2,6,6-тетраметилпиперидина в соотношении (1:1). Образец №3: ПЭВД 10802-020 + 0.5% люминофора 525Т, зеленого (2-0-[2-нафтилинсульфониламино-]фенил/ 4Н-3,1-бензоксазинон-4. Образец №4: ПЭВД 11502-070 без стабилизатора. Образец №5: ПЭВД 15803-020 без стабилизатора.

Старение исходных полиэтиленовых композиций в естественных условиях проводилось в соответствии с ГОСТ 9.708-83. Согласно ГОСТу, образцы при испытании на стойкость к действию атмосферных факторов располагаются на стенде под углом 45±2° к линии горизонта с ориентацией испытываемой поверхности на юг. Старение проводилось с 1 мая по 1 октября. Изменение свойств материалов проверялось через каждые 30 суток.

излучения проводили в лабораторных условиях с использованием ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 (V=92 вольт, I=3.1 А, W=285 Вт, полезная длина дуги 7.5 см). Расстояние от источника до облучаемой поверхности составляло 40 см. Использование в лабораторной практике ртутно-кварцевых ламп обусловливается тем, что в спектре их излучения примерно 55% приходится на долю коротковолнового УФ-излучения [1]. Различия в составе и интенсивности излучения ртутных ламп по сравнению с солнечным спектром не препятствует их применению для определения стойкости полимеров к действию света [2].

Деформационно-прочностные свойства исходных и старенных образцов определяли на разрывной машине РМИ-60 при комнатной температуре. Скорость деформирования составляла 500 мм/мин.

Энергию активации окислительной деструкции, инициированную УФ-излучением и (или) теплом образцов из полиолефинов с различными стабилизаторами и без в процессе их старения определяли методом термогравиметрического анализа (ТГ), который проводили в воздушной среде в динамическом режиме на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей венгерской фирмы «МОМ» типа ОД-103.

Расчет значений эффективной энергии активации проводили по кривым потери массы путем их математической обработки по методу Бройдо [3]. Скорость линейного повышения температуры до 500°С при снятии кривых потери массы составляла 5 градусов/мин. Навеска равнялась 200 мг.

Запись спектров поглощения проводили при комнатной температуре на двулучевом спектрофотометре Specord 75 IR в области волновых чисел 600 - 2500 $см^{-1}$. Оптическую плотность полос поглощения рассчитывали по методу базовой линии. По вычисленному значению оптической плотности для полосы поглощения 1720 $см^{-1}$ определяли содержание карбонильных групп (M_{CO}) в полиэтилене [4].

В условиях воздействия климата и главным образом УФ составляющей солнечного спектра кинетику разрушения можно анализировать с помощью типичной закономерности снижения прочности полимера. Установлено, что УФ-часть солнечной радиации, поступающая на Землю, настолько богата энергией, что способна разрушить практически любые встречающиеся в современных полимерах связи. Доля УФ составляющей в солнечном спектре, которая достигает поверхности Земли, составляет 6,1% [5]. В условиях Беларуси количество энергии УФ-излучения (300...400 нм), необходимое для растрескивания ПЭ покрытия, составляет 202,9 $МДж/м^2$, а наиболее опасным для ПЭ является излучение с длиной волны λ=300...360 нм с суммарной энергией за 6 месяцев 21$кДж/см^2$ [6]. Изменение свойств исследуемых образцов в процессе естественного старения в умеренной климатической зоне приведено в таблице 1.

Табл.1. Изменение свойств ПЭВД в процессе старения в условиях атмосферы

Исследуемый материал	Число месяцев	ε, %	σ, МПа	Ед, кДж/моль	Тпл., °С
Образец №1	0	690	10.8	114	100
	2	650	17.8	101	105
	3	640	12.7	90	114
	4	610	12.3	70.5	110
	5	585	11.8	67	106
Образец №2	0	605	20.1	112	100
	2	605	16.8	94	105
	3	540	12.7	73.1	109
	4	560	12.8	69.5	100
	5	510	12	64.3	100
Образец №4	0	390	15.3	93	107
	2	310	15	93	109
	3	230	10.4	89.7	113
	4	70	12.5	87	117
	5	55	10.2	55	105
Образец №5	0	555	15	95.5	107
	2	430	15.5	78.1	112
	3	296	11.8	62	110
	4	140	10.1	54	102
	5	112	9.3	49	102

Как видно из таблицы 1, у нестабилизированных полиэтиленовых пленок уже за 4 месяца нахождения в условиях атмосферы относительное удлинение при разрыве ε снизилось более чем в два раза. Если у образца №5 снижение ε сопровождалось монотонным понижением эффективной энергии активации и Тпл, то у образца №4 за 4 месяца экспонирования Ед упало лишь на 6 кДж/моль. Это можно объяснить тем, что в этом полиэтилене под действием солнечной радиации значительно возросла степень кристалличности и степень сшивки макромолекул, так как увеличилась на 10°С температура плавления. За пятый месяц испытаний у образца №4 резко падают все эксплуатационные характеристики, что можно объяснить интенсивным протеканием процессов деструкции с разрывом межмолекулярных связей.

Стабилизированные пленки незначительно снизили свои эксплуатационные характеристики и пригодны для использования в следующем сезоне.

Анализ проведения длительных испытаний на старение в естественных климатических условиях свидетельствует о наличии значительного разброса результатов изменения физико-механических свойств исследуемых полимеров после старения. Это снижает надежность получаемых сроков гарантийной сохраняемости материалов. Источниками разброса являются как неоднородность испытываемых образцов одного и того же материала, так и случайные колебания в сочетании и интенсивности воздействия внешних факторов. Кроме того, существует мнение, что число образцов, снимаемых для промежуточного определения контролируемого показателя, не должно оставаться постоянным, а нарастает для полиолефинов с 10 до 25 образцов в течение года [7].

Натурные испытания сопряжены со значительными затратами времени, поэтому особое значение приобретают ускоренные методы испытаний. Различные сочетания климатических факторов, непостоянство их действия осложняет их удовлетворительную имитацию в искусственных условиях. Однако это не следует понимать как полное отрицание возможности и целесообразности проведения испытаний пластмасс в искусственных условиях с применением того или иного источника света.

Полиолефины, не содержащие стабилизаторов, при облучении УФ-светом быстро изменяют свои эксплуатационные свойства, несмотря на то, что они должны быть прозрачными для светового излучения вплоть до 200 мкм [8]. Установлено, что при облучении полиолефинов в них возникают свободные радикалы, одной из причин появления которых считают наличие хромофорных групп, отличающихся по составу от основных регулярных связей в макромолекуле полиолефина.

Процесс разрушения под действием коротковолнового света представляет собой три стадии [6]. На первой стадии в материале при действии УФ-облучения наблюдаются упругие деформации. С увеличением времени действия УФ-облучения появляются напряжения сжатия, возникают дефекты дислокационного характера, наблюдаются частично обратимые деформации, происходит структурная (конформационная) переориентация. Эти процессы характерны для второй стадии изменения материала. Они обусловлены в значительной степени НМС полимера. Именно этим фактором можно объяснить разную атмосферостойкость исследуемых полиэтиленов (в особенности нестабилизированных). На третьей стадии протекают процессы окислительной деструкции: идет накопление кислородсодержащих , виниловых и винилиденовых групп.

Изменение свойств различных полиэтиленов, испытываемых на стойкость к воздействию УФ-излучения от ртутно-кварцевой лампы, показано в таблице 2.

Табл.2 Изменение свойств ПЭВД в процессе старения под действием УФ-облучения

Исследуемый материал	Время облучения, ч	ε, %	σ, МПа	Ед, кДж/моль	Тпл., °С
Образец №1	0	690	10.8	114	100
	65	620	17.3	112	112
	100	625	16.2	65.7	104
	165	140	16.3	41.5	100
Образец №2	0	605	20.1	112	100
	78	445	12.9	56.7	100
	100	565	14.6	61.5	100
	160	215	16.2	40.7	100
Образец №3	0	640	18.5	112	110
	60	485	14.1	101.4	110
	75	540	15.4	97.8	106
	100	660	18.5	103.8	108
	160	560	19.9	72.3	108
	180	390	17.2	63.4	108
	200	300	17.3	65	112
Образец №4	0	390	15.3	93	107
	40	300	12.2	91.4	108
	45	253	13.0	86.3	110
	55	143	13.4	73	105
Образец №5	0	555	17	95.5	107
	30	355	13.4	80	108
	40	460	13.2	79	110
	45	180	15.5	76	112
	50	90	17.4	74	104

Как видно из таблицы 2, наиболее стойким к воздействию интенсивного УФ-излучения от ртутно-кварцевой лампы является образец №3, содержащий фотостабилизатор люминофор зеленый. У этого образца относительное удлинение при разрыве снизилось более чем в два раза лишь к 200 ч облучения, в то время как у образцов, стабилизированных пространственно затрудненными аминами, - к 160 ч . Нестабилизированные образцы потеряли свои эксплуатационные свойства уже к 50 - 55 часам экспозиции. Таким образом, введение исследуемых стабилизаторов в 3-4 раза повышает долговечность ПЭВД при воздействии УФ-света.

В процессе фотостарения в облучаемых образцах происходят сложные изменения надмолекулярной стуктуры. Конформационные переходы

макроцепей, происходящие в твердой фазе полимера, сопровождаются ростом внутренних напряжений,вызывающих возникновение микротрещин, которые в свою очередь снижают долговечность материала. Одной из причин возникновения внутренних напряжений является процесс кристаллизации, приводящий к относительному уменьшению линейных размеров кристаллических элементов. Внутренние напряжения тем больше, чем выше доля структурноупорядоченных областей и подвижность молекулярных цепей.

С помощью ИК-спектроскопии было установлено, что у образца №5 увеличивается степень кристалличности (2016 $см^{-1}$, 1895 $см^{-1}$), которая ,по-видимому, и ведет к нарастанию внутренних напряжений и падению долговечности. В образце №4 степень кристалличности , уровень упорядоченности (1461 $см^{-1}$) снижаются, растет степень разветвленности макромолекул (1378 $см^{-1}$). Это объясняет более монотонное снижение свойств данного материала. Такой вывод подтверждает и поведение Тпл. нестабилизированных образцов полиэтилена. Стабилизированные пленки ведут себя в процессе фотостарения несколько иначе. Введение стабилизаторов способствует нарастанию нестабильных изомеров в аморфной фазе (1303 $см^{-1}$ и 1352 $см^{-1}$).

В результате продолжительного действия света эти полимеры становятся хрупкими. Появление хрупкости может быть следствием одного или комбинации трех процессов - разрыва основной цепи, фотоинициированной кристаллизации, образования поперечных химических связей [8]. Изменение механических (эксплуатационных) показателей в этих случаях по своему значению несопоставимо со степенью только одного физико-химического превращения. Процессы ветвления и сшивки обусловливают минимальную степень структурной упорядоченности и меньшую подвижность молекулярных цепей, что ведет к снижению внутренних напряжений. Процессы кристаллизации вызывают обратный эффект.

При облучении полиэтилена УФ-светом, основные изменения молекулярной подвижности и надмолекулярной структуры происходят в аморфной фазе, которая в значительной мере определяет способность полимера к высоким деформациям. Это подтверждается уменьшением относительного удлинения при разрыве и изменением ИК-спектра.

Наблюдаемое при фотостарении исследуемых образцов ПЭВД снижение долговечности происходит не только вследствие изменения молекулярной подвижности, но и в результате окисления полимера в поверхностном слое. В процессе УФ-облучения в экспонируемых материалах идет накопление карбонильных (1720 $см^{-1}$), эфирных (1603 $см^{-1}$) (в образце №3) и виниловых (909 $см^{-1}$) группировок. Динамика этого процесса изображена на рис.

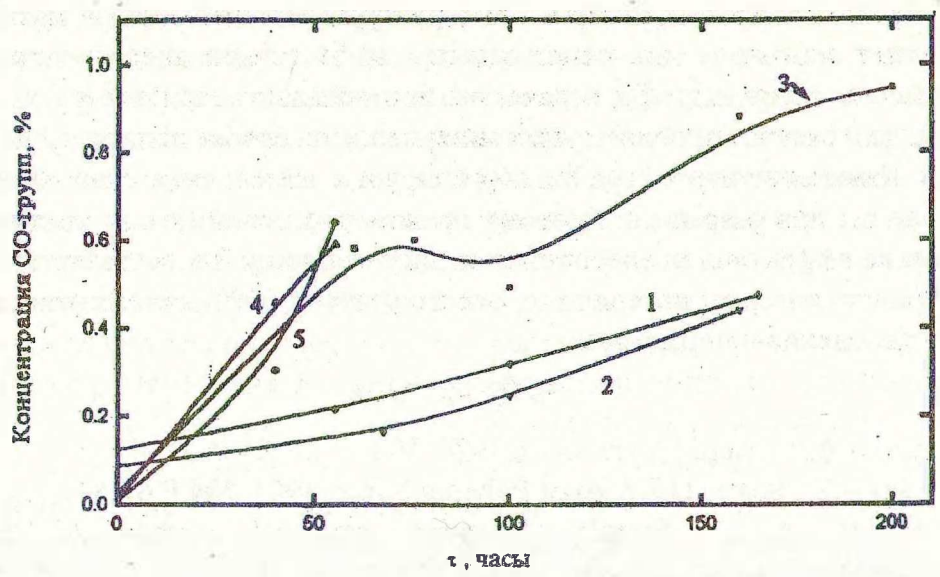

Рис. Зависимость концентрации карбонильных групп в ПЭВД от времени искусственного УФ- облучения. 1- образец № 1, 2- образец № 2 , 3 - образец № 3, 4 - образец № 4, 5 - образец № 5.

Как видно из рисунка, наиболее интенсивно окисляется образец №4. Стабилизированные образцы №1 и №2 окисляются примерно одинаково. Образец №3 имеет самые высокие концентрации кислородсодержащих групп в процессе фотостарения, но в то же время его долговечность наивысшая. Это можно объяснить наличием в составе композиции стабилизатора, содержащего нафтэновые ядра, которые способны поглощать и рассеивать энергию УФ-света. ИК-спектр образца №3 указывает на его высокую степень кристалличности, которая растет в процессе старения. Но достаточно высокие значения относительного удлинения при разрыве говорят о наличии значительной аморфной фазы. Можно предположить, что кристаллизация идет в тонком поверхностном слое , а высокие деформации обеспечиваются центральной аморфной фазой. Вследствие градиента напряжений в объеме при УФ-облучении на поверхности образца действуют напряжения сжатия, присущие только кристаллической фазе[4], которые и препятствуют процессам деструкции и зарождению дефектов.

Таким образом, в процессе старения под действием УФ-света в образцах ПЭВД идут одновременно процессы деструкции, сшивки и кристаллизации. После 100 часов облучения процессы разрыва связей начинают преобладать над процессами структурирования. Поэтому наблюдается снижение относительного удлинения при разрыве и эффективной энергии активации деструкции Ед. Исходя из проведенного исследования, можно сделать вывод, что параметр Ед чувствителен не только к химиче-

составу материала и к термическому воздействию, но и к воздействию УФ-излучения и сопровождающим его структурным изменениям в материале. Это дает основание для использования эффективной энергии активации процессов деструкции Ед в качестве критериального параметра для прогноза долговечности полимерных материалов на основе полиолефинов.

Изменение параметра Ед коррелирует с изменением относительного удлинения при разрыве ε. Поэтому правомерно принимать за критическое значение эффективной энергии активации величину Ед, соответствующую материалу, который потерял в процессе старения 50% своего относительного удлинения при разрыве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis A.// J.Appl.Polymer Sci. 1976. Vol. 20. P. 1165-1174.
2. Hirt B.C., Searle N.Z.// Appl.Polymer Sump. 1967. №4.P.61-83.
3. Broido A. A Simple. Sensitive graphical method of treating thermogravmetric analysis data // J. Polym. Sci., Pt A-2, vol.7 (1969), N10, 1761-1773.
4. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Высшая школа, 1977.
5. Kockott D.//Polymer Degradation and Stability. 1989. Vol. 25. P.208.
6. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных материалов. Мн.: Наука, 1993.
7. Татевосян Г.О., Кузнецова И.Б. Климатические испытания пластмасс в Узбекистане. Ташк.: Узбекистан, 1981.
8. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982.

УДК 678.076

Р.М.Долинская, вед.н.сотр.;
Н.Р.Прокопчук, профессор;
Е.И.Родионова, мл.н.сотр.;
Е.И.Щербина, профессор

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

The halfemperic prognosis of the property's of the polymers material depending on the energy of the polymers is a very actual problem.

Создание и широкое внедрение новых материалов с комплексом заданных свойств является важной задачей физики и химии полимеров. Однако теоретически предсказать проявление тех или иных свойств полимер-