

УДК 678.01:53:678.742

**ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТОВ
НА КИНЕТИКУ СВЕТОСТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Ю. А. Ершов, Р. К. Анкундинова

При светостарении добавка пигмента к полимеру может привести к различным эффектам: уменьшению количества поглощенного полимером света вследствие экранирования, увеличению или падению скорости инициирования радикалов вследствие сенсибилизации или десенсибилизации и уменьшению этой скорости вследствие тушения возбужденных состояний полимерных молекул [1]. Эти эффекты могут проявляться одновременно и в зависимости от их соотношения те или иные процессы, определяющие кинетику светостарения, будут при внесении добавки ускоряться или замедляться.

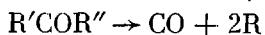
В предлагаемой работе исследовано проявление указанных эффектов при ускоренном светостарении полиэтилена (ПЭ), окрашенного пигментами, широко применяемыми в полимерной технологии: фталоцианиновый голубой (ФГ), фталоцианиновый зеленый (ФЗ), ярко-красный — 4Ж и желтый — 5К.

Экспериментальная часть

Образцы для облучения готовили в виде пленок толщиной 50 мк прессованием нестабилизированного ПЭ (индекс расплава 0,43 г/10 мин, плотность 0,96 г/см³, $M_w = 17\,000$, $M_n = 22\,000$, кристалличность 55%, разветвленность 0,7 метильных групп на 1000 атомов С). Пигменты: ФГ — ГОСТ 6220-52, ФЗ — ТУ 3289-52, ярко-красный — ТУТСМХ, 51-59, желтый — СТУ П-570-64. Облучение проводили на установках типа описанных в работе [2] лампой ПРК-2 в вакууме 6 · 10⁻⁴ мм или на воздухе при температуре образцов 30 ± 2°. Интенсивность света измеряли с помощью радиационного термоэлемента. Количество карбонильных групп определяли по ИК-спектрам поглощения, снятым на приборе UR-10. Содержание геля определяли растворением образца, помещенного на стеклянный фильтр, в горячем м-ксилоле [3]. Спектры поглощения в УФ-области снимали на приборе СФ-4.

Результаты и их обсуждение

Как было показано ранее [4, 5], наиболее вероятным механизмом инициирования светостарения ПЭ без добавок является разрыв полимерной цепи в области возбужденных светом карбонильных групп



(Разрыв может также происходить и без образования радикалов по схеме $R'COR'' \rightarrow RCHO + CH_2 = CH - R$.) В результате взаимодействия радикалов между собой, с кислородом и полимерными молекулами образуются спивки, кислородсодержащие и газообразные продукты.

В соответствии с моделью, предложенной в работе [5], изменение концентрации карбонильных групп n и стационарная концентрация радикалов v на глубине x при больших интенсивностях возбуждающего света I_0

в присутствии добавки с концентрацией A описываются уравнениями:

$$\partial u / \partial t = k_7 [O_2] v - a_2 I_0 u \exp[-(aA + a_3 u)x] \quad (1)$$

$$v = \sqrt{2k_c}^{-\frac{1}{2}} a_2^{\frac{1}{2}} I_0^{\frac{1}{2}} \left(u + \frac{a_0}{a_2} A \right)^{\frac{1}{2}} \exp[-0.5(aA + a_3 u)x], \quad (2)$$

где a, a_3 — коэффициенты экстинкции добавки и карбонильных групп соответственно; a_0, a_2 — параметры, определяемые реакциями гашения и инициирования для добавки и карбонильных групп соответственно; k_7 —

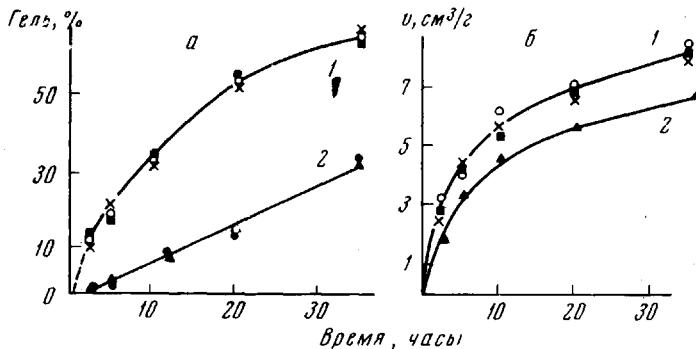


Рис. 1. Образование гель-фракции (а) и летучих продуктов (б) в пленках ПЭ при облучении в вакууме; $I_0 = 0,2 \text{ ет}/\text{см}^2$:
 1 — неокрашенный ПЭ (\circ) и ПЭ с 0,1 вес.% ФГ (\times) и ФЗ (\square);
 2 — ПЭ с 1,0 вес.% ФГ и ФЗ.

эффективная константа скорости накопления карбонильных групп; k_c — константа скорости образования спивок; $[O_2]$ — концентрация кислорода.

По ИК-спектрам определяется интегральная величина

$$m(t) = S \int_0^L u(x, t) dx,$$

где $m(t)$ — количество карбонильных групп, приходящихся на участок пленки площадью S . В соответствии с теоремой о среднем

$$m(t) = u(\xi, t) SL,$$

т. е. экспериментально определяемая концентрация карбонильных групп пропорциональна концентрации на некоторой средней глубине $x = \xi$. В связи с этим ниже мы будем говорить о величине u , имея в виду указанное различие.

Косвенным методом, позволяющим судить о концентрации радикалов, может служить кинетика накопления спивок, число которых в принципе может быть определено по количеству образовавшегося геля.

Количественное изменение концентрации спивок (c) со временем описывается уравнением

$$\partial c / \partial t = k_c v^2,$$

т. е. спивки образуются в результате рекомбинации. В соответствии с (2)

$$\partial c / \partial t = 2a_2 I_0 \left(u + \frac{a_0}{a_2} A \right) \exp[-(aA + a_3 u)x] \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что скорость образования спивок определяется концентрацией пигмента A и карбонильных групп u . Обе величины входят в показатель экспоненты и предэкспоненциальный множитель.

Рассмотрим отдельно два множителя, из которых состоит выражение для dc/dt . Экспоненциальный множитель характеризует экранирующее действие полимерной среды в целом; предэкспоненциальный множитель определяется фотохимическими свойствами среды.

Как следует из данных о спектрах поглощения в УФ- и видимой области, показатель экспоненты заметно изменяется лишь в первые часы облучения в коротковолновой области (220–300 мкм) спектра неокрашенного ПЭ и ПЭ с добавкой ФЗ и в видимой области спектра ПЭ, окрашенного 4Ж и 5К. В первых двух случаях изменение поглощения обусловлено изменением количества кислородсодержащих групп [6] и образованием полисопряженной структуры, в двух других случаях — фоторазложением пигментов 4Ж и 5К (фталоцианины практически не разлагаются). На основе этих данных можно сделать вывод, что изменение скорости dc/dt за счет экспоненты в среднем невелико, хотя абсолютное значение скорости при больших концентрациях пигmenta должно быть малым именно в этом, собственно, и проявляется экранирующее действие добавок. Таким образом, изменение скорости накопления геля большую часть времени должно определяться предэкспонентой, т. е. изменением концентрации кислородсодержащих групп и пигmenta.

На рис. 2, а, 2, б приведены данные о накоплении геля при облучении в вакууме пленок ПЭ с различными концентрациями ФГ, ФЗ и 4Ж. Закономерности накопления геля при облучении ПЭ с добавкой 5К аналогичны соответствующим данным для ПЭ с добавкой 4Ж.

При облучении в вакууме количество карбонильных групп не удается определить по ИК-спектрам (вследствие их малого содержания). Но в соответствии с уравнением (1) (при концентрации кислорода, равной нулю) и ранее полученными данными [6] и должно уменьшаться при облучении. Следовательно, предэкспонента в (3), а следовательно, и скорость накопления геля также должны уменьшаться, т. е. соответствующие кинетические кривые должны быть обращены выпуклостью вверх, что, в общем, и подтверждается рис. 1 и данными для 5К. Однако кривая 2 рис. 1, а (1,0 вес.% ФГ) и соответствующая кривая для ПЭ с 3%-ной добавкой 5К являются практически прямыми. Этот факт можно объяснить тем, что вследствие эффекта экранирования абсолютные значения скоростей dc/dt в этих случаях малы, и наблюдаемые прямые представляют начальные участки соответствующих теоретических кривых.

Эффект экранирования приводит к значительному замедлению процесса лишь при больших концентрациях пигmenta. При малых концентра-

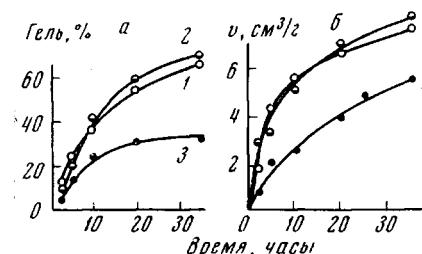


Рис. 2. Образование гель-фракции (а) и летучих продуктов (б) в пленках ПЭ при облучении в вакууме; $I_0 = 0,2 \text{ ет}/\text{см}^2$:

1 — неокрашенный ПЭ; 2 — ПЭ с 0,1 и 3 — с 3 вес.% 4Ж

менты должно быть малым именно в этом, собственно, и проявляется экранирующее действие добавок. Таким образом, изменение скорости накопления геля большую часть времени должно определяться предэкспонентой, т. е. изменением концентрации кислородсодержащих групп и пигmenta.

На рис. 4, а, 2, а приведены данные о накоплении геля при облучении в вакууме пленок ПЭ с различными концентрациями ФГ, ФЗ и 4Ж. Закономерности накопления геля при облучении ПЭ с добавкой 5К аналогичны соответствующим данным для ПЭ с добавкой 4Ж.

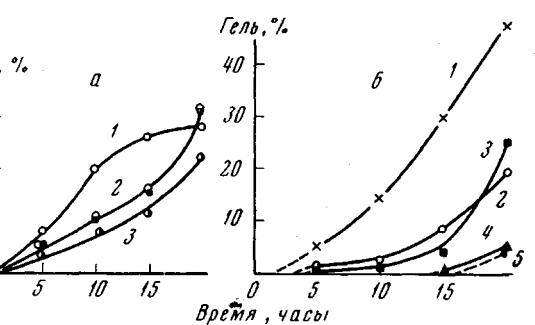


Рис. 3. Образование карбонильных групп (а) и геля (б) в пленках ПЭ при облучении на воздухе; $I_0 = 0,13 \text{ ет}/\text{см}^2$:

а: 1 — неокрашенный ПЭ; 2 — ПЭ с 0,1 и 0,25 вес.% ФГ; 3 — ПЭ с 1,0 вес.% ФГ. б: 1 — неокрашенный ПЭ; 2, 3 — ПЭ с 0,1 вес.% ФГ и ФГ соответственно; 4, 5 — ПЭ с 1,0 вес.% ФГ и ФГ соответственно

циях этот эффект компенсируется или даже несколько перекрывается сенсибилизирующим эффектом. В уравнении (3) сенсибилизация определяется величиной a_0 .

Опыты по УФ-облучению ПЭ с добавками пигментов на воздухе также подтверждают правильность предлагаемой модели светостарения.

При облучении на воздухе концентрацию карбонильных групп можно определить из ИК-спектров. На рис. 3, а приведены кривые накопления этих групп в ПЭ с разным содержанием ФГ. Кривые накопления карбонильных групп в ПЭ с различным содержанием ФЗ и 5К в общем аналогичны приведенным кривым рис. 3, а. Интересный вид имеют кривые накопления карбонильных групп при облучении на воздухе ПЭ при разных концентрациях 4Ж (рис. 4, а): добавка 4Ж приводит к появлению максимума.

Несмотря на то, что кинетика накопления кислородсодержащих групп носит сложный характер, она в общем согласуется с кинетикой образования геля, предсказываемой уравнением (3). Особенно характерны в этом отношении кривые, приведенные на рис. 4. Здесь полностью подтверждаются приведенные выше рассуждения о роли эффекта экранирования, и особенно о связи концентрации карбонильных групп со скоростью изменения содержания геля. Соответствующие кривые сходны даже по форме.

Следует заметить, что для получения количественных соотношений необходимо произвести расчет концентрации спшивок по содержанию геля; расчет был выполнен по методу Чарлзби [7].

Характер кривых, построенных по этому методу, показывает, что он применим лишь для больших времен экспозиций, а в ряде случаев вообще неприменим или дает неправдоподобно большие значения. Это связано, по-видимому, с тем, что формула для расчета, предлагаемая Чарлзби, выведена в предположении, что молекулярновесовое распределение для ПЭ носит случайный характер. В случае ПЭ низкого давления это предположение неоправданно и нужно привлекать другие методы [8].

Однако для оценки количества спшивок и скорости их образования при больших экспозициях этот метод можно использовать. Как в других случаях скорость накопления спшивок в вакууме выше, чем на воздухе (таблица).

Рассматривая кинетику образования спшивок, мы учитывали фактически рекомбинацию только макрорадикалов. Кроме них в полимере образуются легкие радикалы (Н, ОН, СН₃ и другие). Конечно, количество радикалов каждого вида пропорционально общей концентрации радикалов v , учитываемой в кинетической модели, но сами по себе эти количества различны и зависят от подвижности и реакционной способности данного вида ради-

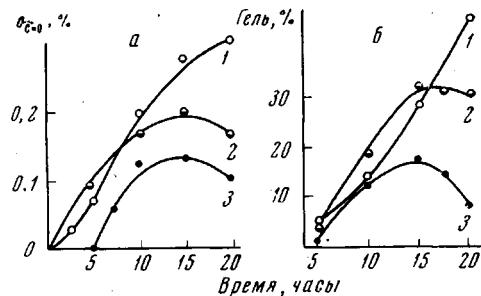


Рис. 4. Образование карбонильных групп (а) и геля (б) в пленках ПЭ при облучении на воздухе; $I_0 = 0,13 \text{ erg/cm}^2$:

1 — неокрашенный ПЭ; 2 — ПЭ с 0,1 вес.% 4Ж; 3 — ПЭ с 3,0 вес.% 4Ж

Таблица 1

Число спшивок $v_c \cdot N_A$ в ПЭ
при облучении на воздухе
(до 20 час., $I_0 = 0,13 \text{ erg/cm}^2$)
и в вакууме (до 35 час., $I_0 =$
 $= 0,2 \text{ erg/cm}^2$)

Содержание пигмента, вес.%	$v_c \cdot N_A \cdot 10^{-16}, \text{ см}^2 \cdot \text{час}^*$	
	облучение на воздухе	облучение в вакууме
0	1,89	2,37
0,1ФГ	—	2,37
0,1ФЗ	1,24	2,37
1,0ФГ	1,24	1,81
0,15К	2,17	2,71
3,05К	3,62	3,71
0,14Ж	—	2,71
3,04Ж	—	9,67

* v_c — число молей спшивок звеньев; N_A — число Авогадро.

и следовало ожидать, во всех случаях скорость накопления спшивок в вакууме выше, чем на воздухе (таблица).

Рассматривая кинетику образования спшивок, мы учитывали фактически рекомбинацию только макрорадикалов. Кроме них в полимере образуются легкие радикалы (Н, ОН, СН₃ и другие). Конечно, количество радикалов каждого вида пропорционально общей концентрации радикалов v , учитываемой в кинетической модели, но сами по себе эти количества различны и зависят от подвижности и реакционной способности данного вида ради-

калов. Наиболее долгоживущими из них являются макрорадикалы. Как показали предварительные опыты, при 77° К под действием УФ-света образуется до 10^{19} см^{-3} этих радикалов (измерения ЭПР по методике, описанной в [9]). Легкие радикалы сравнительно свободно диффундируют в полимерном материале и при встрече рекомбинируют, образуя молекулы H_2 , CH_4 и т. п., выделяющиеся в виде газа в процессе светостарения. Газообразные продукты могут образоваться также из макрорадикалов в результате деполимеризации. Часть продуктов составляет CO , выделяющаяся в первичном акте фотораспада, но основная доля газообразных продуктов образуется за счет рекомбинации и деполимеризации [6, 10]. Имеющиеся данные о светостарении окрашенного ПЭ при комнатных температурах не дают возможности определить, какая из этих двух конкурирующих реакций является определяющей, поэтому в кинетическом уравнении, описывающем скорость газовыделения, в этом случае должны быть учтены обе реакции:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k_p v^2 + k_d v, \quad (4)$$

k_p , k_d — константы скорости газовыделения за счет рекомбинации и деполимеризации соответственно.

Кинетика газовыделения дает возможность провести количественную оценку предлагаемой модели светостарения в отличие от кинетики накопления геля. Действительно, количество сшивок не связано прямой пропорциональностью с количеством геля.

В соответствии с уравнениями (2) и (4) скорость газовыделения определяется выражением

$$\frac{\partial G}{\partial t} = 2k_p k_c^{-1} a_2 (u + b_2^2) I + \sqrt{2} k_d \sqrt{k_c^{-1} a_2 (u + b_2^2)} I, \quad (5)$$

где

$$b_2^2 = a_0 a_2^{-1} A, \quad I = I_0 \exp[-(aA + a_3 u)x]$$

Если предположить, что интенсивность света I на глубине x незначительно меняется со временем и диффузия радикалов пренебрежимо мала (см. выше), в соответствии с уравнением (1) получим приближенное решение для концентрации кислородсодержащих групп на глубине x

$$u = u_0(x) \exp(-b_3 t) \quad (6)$$

и количества газообразных продуктов, образующихся на той же глубине

$$G = b_0 + b_1 t - 2k_p k_c^{-1} u - k_d \sqrt{2} (k_c a_2 I)^{-1/2} \left(2\omega + b_2 \ln \frac{\omega - b_2}{\omega + b_2} \right), \quad (7)$$

где $\omega = \sqrt{u + b_2^2}$, $\omega_0 = \sqrt{u_0 + b_2^2}$, а b_i — постоянные в указанных пределах параметры

$$b_0 = 2k_p k_c^{-1} u_0 + a_2^{-1} I^{-1} \left(2\omega_0 + b_2 \ln \frac{\omega_0 - b_2}{\omega_0 + b_2} \right)$$

$$b_1 = (2k_c^{-1} a_2 A I)^{1/2}, \quad b_3 = a_2 I$$

Анализ решения (7) показывает, что в начальный период кинетическая кривая накопления газообразных продуктов монотонно растет, а при больших экспозициях — асимптотически приближается к прямой с угловым коэффициентом

$$K = k_p b_1^2 + k_d b_1.$$

На оси ординат асимптота отсекает отрезок

$$B = 2k_c^{-1} k_p u_0 + 2\sqrt{2} k_d (k_c a_2 I)^{1/2} \{ \omega_0 + b_2 \ln [e(\omega_0 + b_2) / 2b_2] \}.$$

Из приведенного выше выражения для K следует, что кинетические кривые газовыделения при больших экспозициях линейно изменяются в зависимости и от k_p и от k_d , т. е. качественно вид кривых должен быть

одинаков, независимо от того, какой механизм газообразования преобладает — рекомбинационный или деполимеризационный. Следовательно, на основе лишь одного вида кривых нельзя получить представления о преобладающем механизме. Количественный анализ, ввиду отсутствия данных о реакциях гашения и инициирования, в настоящее время также нельзя провести.

Для качественной проверки выдвинутых предположений были проведены опыты по накоплению газообразных продуктов при облучении ПЭ с добавками пигментов в вакууме ($I_0 = 0,1-0,2 \text{ ет}/\text{см}^2$). На рис. 1, б, 2, б приведены графики, иллюстрирующие указанные эксперименты с ФЗ, ФГ и 4Ж. Аналогичный вид имеют кривые для ПЭ с добавками 5К. Качественно полученные кривые согласуются с теоретическим выражением (7), как по форме, так и по характеру зависимости от концентрации пигмента.

Малые концентрации фталоцианинов (рис. 1, б) практически не меняют скорости газовыделения, что указывает на компенсацию экранирующего действия сенсибилизирующим. Аналогичное явление наблюдается и для малых концентраций красного пигмента 4Ж (рис. 2, б). Неожиданно большое падение газовыделения наблюдается при добавлении 0,1 вес. % желтого пигмента. Нам не удалось найти объяснения этого факта. Вполне возможно, что продукты, образующиеся при разложении этого несветостойкого соединения, взаимодействуют с легкими радикалами, приводя к замедлению газообразования.

Увеличение концентрации пигмента на порядок (сильное экранирование) приводит к значительному снижению кинетических кривых (рис 1, б, кривая 2 и рис. 2, б, кривая 3).

Выводы

Накопление геля, газообразных продуктов и карбонильных групп при светостарении полиэтилена, окрашенного пигментами, качественно правильно описывается предложенными кинетическими уравнениями.

Московский текстильный институт
Институт химии АН ЛитССР

Поступила в редакцию
12 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Пивоваров, Ю. А. Ершов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1966, № 10, 7.
2. С. Р. Рафиков, Сюй Цзи-пин, Высокомолек. соед., 3, 56, 1961.
3. П. Аллен, Методы исследования полимеров, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Ю. А. Ершов, С. И. Кузина, М. Б. Нейман, Успехи химии, 38, 289, 1969.
5. Ю. А. Ершов, Кинетика и катализ, 10, 577, 1969.
6. Е. П. Сакалаускене, С. Р. Рафиков, Ю. А. Ершов, Труды АН ЛитССР, Б1, 48, 1967.
7. A. Charlesby, S. A. Pinner, Proc. Roy. Soc., A249, 367, 1959.
8. H. Käng, O. Saito, M. Dole, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 8, 582, 1967.
9. Ю. А. Ершов, Ю. А. Гак, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 778.
10. В. С. Пудов, А. И. Богатырева, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., Б9, 622, 1967.

EFFECT OF PIGMENTS ON KINETICS OF PHOTOAGING OF POLYETHYLENE

Yu. A. Ershov, R. K. Ankundinova

Summary

Studies of kinetics of rising of gel, carbonyl groups and gaseous products show that added pigments impose simultaneously shielding and sensitising effects on photoaging of polyethylene.