

УДК 541(24+64+14)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В УСЛОВИЯХ АТМОСФЕРНОГО СТАРЕНИЯ

*Будилов В. И., Пономарева Е. Л., Кондрашкина Н. И.,
Зеленкова Т. Н.*

Рассмотрено изменение молекулярных характеристик ПЭ низкой плотности в процессе сенсибилизированного фотохимического окисления при старении в атмосферных условиях умеренно холодного климата. В течение индукционного периода, различного для образцов трубчатого и автоклавного ПЭ, происходит процесс «ограниченного сшивания» макромолекул. ММР полимеров изменяется в соответствии с законами статистической деструкции.

Термоокислительные процессы, фотохимическое окисление и стабилизация полимеров достаточно глубоко изучены в работах [1, 2]. Значительно менее исследовано сенсибилизированное фотохимическое окисление, особенно для таких практически важных задач, как старение в атмосферных условиях умеренно холодного климата. Особое значение приобретает исследование ММР в процессе фотохимического окисления полимеров, так как именно молекулярные характеристики в основном определяют и эксплуатационные свойства материала.

В этой работе изучено изменение в атмосферных условиях ММР, некоторых физико-механических и оптических свойств полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с добавкой сенсибилизатора.

Изучали старение ПЭ-пленок толщиной 80 мкм с добавкой в качестве сенсибилизатора бисфирроцена в количестве 0,1 вес. %, изготовленных на основе ПЭНП, полученного в реакторе автоклавного типа (марки 10803-020, образец 1) и трубчатого типа (марки 15803-020, образец 2). Образцы 1 и 2 имели одинаковый показатель текучести расплава, равный двум. Такой выбор образцов определялся тем, что для ПЭ, полученного в реакторах разного типа, наблюдали отличие в молекулярной структуре [3, 4]. Старение пленок проводили в атмосферных условиях умеренно холодного климата. Образования гель-фракции не наблюдали. Методом ИК-спектроскопии определяли карбонильный индекс $K=D_{1720}/l$, число метильных групп (таблица). Относительное удлинение при разрыве измеряли по ГОСТ 14236-69. Определение ММ и ММР осуществляли методом ГПХ на жидкостном хроматографе типа GPC-200 (колонки наполнены макропористым стеклом и силикагелем с эффективным диаметром пор 1600, 250 и 20 Å), прокалиброванном непосредственно по ПЭ. В качестве растворителя использовали *o*-дихлорбензол при 135°. Для предотвращения термоокислительной деструкции в процессе анализа в растворы добавляли ионол (0,1 вес. %). Экспериментальные данные обрабатывали на ЭВМ. Поскольку макромолекулы ПЭНП имеют длинноцепочечную разветвленность, расчет этой величины и ММР проводили с учетом значений характеристической вязкости $[\eta]$ (таблица) по разработанным ранее программам для ЭВМ [5]. Вязкостный фактор разветвленности $g_h=h^3$, где гидродинамический фактор h описывается как функция числа узлов ветвлений m в макромолекуле. Считали, что частота узлов длинноцепочной разветвленности λ не зависит от ММ.

Молекулярные и структурные характеристики изученных образцов

Образец, №	Время экспозиции, мес	$[\eta]$, дж/г	$M_n \cdot 10^{-4}$	$M_w \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	$\lambda \cdot 10^5$	$\Phi \cdot 10^3$	Количество CH_2 -групп на 100 атомов С	K	$\varepsilon_t/\varepsilon_0, \%$
1	0	0,88	24,1	1620	67,3	9,8	0	3,40	0,054	100
	0,5	0,80	22,6	2840	125,4	12,2	0,08	3,02	0,175	100
	1,0	0,41	6,8	462	6,8	16,3	2,95	2,91	6,1	80
	1,5	—	2,3	—	—	—	11,01	2,82	13,5	74
	2,0	0,18	1,3	3,0	2,3	0	20,38	—	50,7	0
	2,5	0,13	1,0	2,5	2,5	0	26,84	2,26	—	—
2	0	0,77	19,2	164	8,6	6,6	0	3,06	0,142	100
	0,5	0,71	17,5	286	16,3	9,2	0,14	2,85	1,67	100
	1,0	0,21	2,0	16,5	8,3	23,8	12,54	2,56	31,3	48
	1,5	0,19	1,3	2,8	2,1	0	20,08	2,56	38,3	25
	2,0	0,14	0,9	2,2	2,5	0	29,65	2,35	43,2	0

Из рис. 1, где приведены хроматограммы образцов 1 и 2 и их изменение со временем экспозиции, следует, что, несмотря на одинаковый показатель текучести расплава образцов, их гель-хроматограммы различны. Хроматограмма ПЭ, полученного в автоклаве, имеет субмаксимум в высокомолекулярной области, что привело к существенным различиям в величинах M_w и полидисперсности M_w/M_n исходных образцов. В то же время начальные значения M_n практически одинаковы. Подобные различия наблюдались и ранее [3, 4].

В процессе старения пленок происходили изменения гель-хроматограмм, $[\eta]$, K и количества метильных групп (таблица). Из рис. 2 видно, что образцы 1 и 2 (кривые 3 и 4) в процессе сенсибилизированного фотохимического окисления полимера существенно отличаются по скорости окисления от чистого ПЭ (кривые 1, 2). При этом скорость окисления образца 2 (кривая 4) выше, чем у образца 1 (кривая 3).

В таблице приведены данные, характеризующие изменения молекулярных характеристик со временем экспозиции t . Видно, что с ростом t значение $[\eta]$ уменьшается в 5–7 раз, тогда как M_n — в 20–22 раза. Такое изменение этих величин согласуется между собой, так как $[\eta] \approx M^\alpha$, где $\alpha=0,6$ (линейный полимер). В то же время значения M_w и λ изменяются более сложным образом. На фоне относительно медленного изменения M_n и карбонильного индекса в первые две недели значения M_w и λ возрастают в 1,3–1,6 раза, что свидетельствует о протекании реакций, приводящих к образованию разветвленных макромолекул. В работе [6] показано, что старение ПЭ с добавкой фотосенсибилизатора характеризуется индукционным периодом, в течение которого не происходит заметного окисления полимера и не образуется гель-фракция, а наблюдается разложение бисферроцена при взаимодействии с полимерной гидроперекисью с образованием неорганических соединений Fe(III) и органических продуктов, накопление которых определяет высокую скорость последующего автокатализического окисления ПЭ.

Образование в течение индукционного периода сильно разветвленных макромолекул свидетельствует об «ограниченном» сшивании, не приводящем к образованию гель-фракции.

При больших временах экспозиции значения λ стремятся к нулю, а значения M_w убывают так резко, что при развитом окислении ($t > 1,5$ мес) $M_w/M_n \rightarrow 2$, что характерно для статистической деструкции полимеров [8]. На рис. 3 приведены зависимости от времени экспозиции степеней деструкции Φ , характеризующих долю разорвавшихся связей от общего числа первоначально имевшихся связей, для каждого из образцов. Величина Φ рассчитывается по формуле [2]

$$\Phi = \frac{1}{\bar{P}_{np}} - \frac{1}{\bar{P}_{n0}}$$

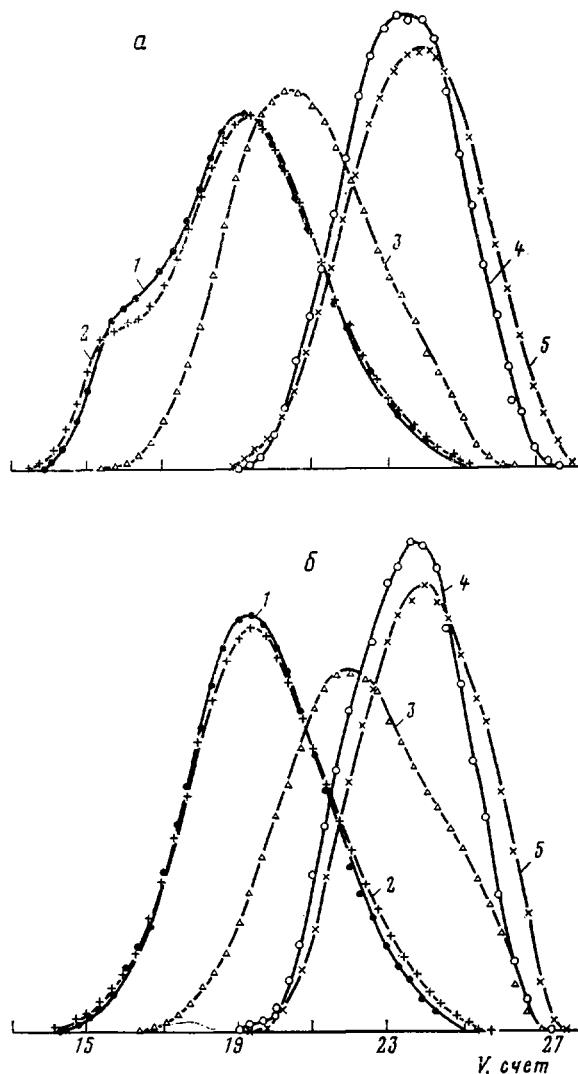


Рис. 1. Гель-хроматограммы образцов 1 (а) и 2 (б) в зависимости от степени старения. Время экспозиции 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4) и 2,5 мес (5)

где $\bar{P}_{n(i)}$ — среднечисленная степень полимеризации при $\phi=i$. Видно, что в начальный период (период индукции) ϕ не изменяется. В послеиндукционный период при $t>0,5$ мес (образец 2) и $t>1$ мес (образец 1) наблюдается линейная зависимость ϕ от t .

Для реакций первого порядка скорость деструкции v определяют по уравнению [2]

$$v = d\phi/dt = s(1-\phi),$$

где s — константа скорости реакции разрыва цепи, т. е. после деструкции в течение времени t

$$\phi = 1 - e^{-st} \approx st, \quad (1)$$

если $st \ll 1$. Используя соотношение (1), из графиков рис. 4 можно определить константы скорости реакции разрыва цепей. Они равны $6,25 \cdot 10^{-9}$ и $7,4 \cdot 10^{-9}$ с⁻¹ для первого и второго образца соответственно. Таким образом, образец автоклавного ПЭ имеет больший период индукции (в ~1,6 раза) и несколько меньшую (на ~15%) константу скорости реакции разрыва цепей, чем образец ПЭ, полученного в трубчатом реакторе.

Согласно работе [7], имеющиеся в полимере или специально введенные в него примеси, способные инициировать фотохимическое окисление, су-

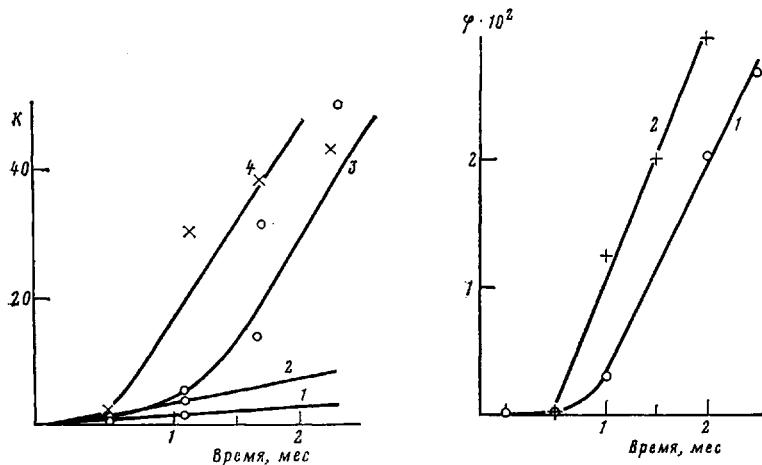


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость карбонильного индекса окисления ПЭНП от времени: 1, 2 – ПЭНП марки 10803-020 и 15803-020 соответственно, 3 – образец 1, 4 – образец 2

Рис. 3. Зависимость степени деструкции образцов 1 (1) и 2 (2) от времени

щественным образом влияют лишь на начальную стадию процесса, определяя продолжительность индукционного периода. На автокаталитической стадии кинетику окисления определяет параметр $\frac{k_p}{\sqrt{k_o}}$, где k_p и k_o – соответственно константы скорости продолжения и обрыва цепей окисления. Для изменения концентрации карбонильных (кетонных) групп во времени в процессе фотоокисления получены выражения, которые для достаточно больших времен ($\alpha t > 1$) можно представить в виде

$$[C=O] = \frac{4k_p^2}{k_o} [M]^2 \left(t - \frac{6}{\alpha} \right), \quad (2)$$

где $[M] = d/m_0$ – мольная концентрация мономерных звеньев ПЭ, d – плотность ПЭ, m_0 – масса одного моля мономерных звеньев, α – константа скорости образования свободного радикала из молекулы гидроперекиси ПЭ (при 110° для чистого ПЭ эта величина составляет $\sim 10^{-5}$ с⁻¹ [7]).

Из выражения (2) видно, что для окисления в автокаталитической стадии характерно линейное увеличение числа карбонильных групп со временем. Анализируя в свете этих представлений полученные нами данные, отметим, что в первом приближении это соотношение выполняется (рис. 2). Сопоставляя для обоих образцов зависимости карбонильного индекса K и относительного удлинения $\varepsilon_{\text{отн}}$ от степени деструкции (рис. 4), можно видеть, что характер изменения этих характеристик для обоих об-

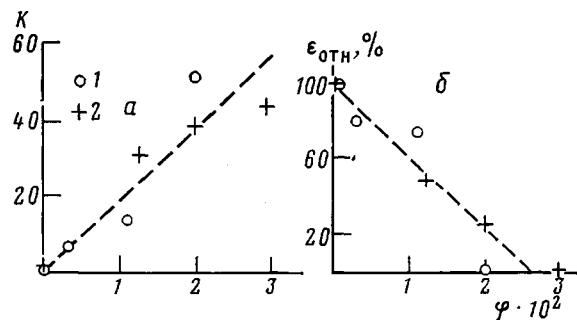


Рис. 4. Зависимость карбонильного индекса (а) и относительного удлинения (б) от степени деструкции образцов 1 (1) и 2 (2)

разцов имеет практически одинаковый вид. Хотелось бы особенно отметить совпадение зависимостей $\varepsilon_{\text{отн}}$ от φ для указанных образцов. Кинетика уменьшения $\varepsilon_{\text{отн}}$ со временем для них существенно различна. Поэтому единая прямая $\varepsilon_{\text{отн}} = (100 - 4000\varphi) \%$ свидетельствует о том, что именно M_n определяет величину удлинения при разрыве. Описывая зависимость K от φ линейным уравнением

$$K = 1900\varphi, \quad (3)$$

мы предполагаем, что в нашем случае окисление полимера непосредственно связано с химическими реакциями, приводящими к разрыву макроцепей без последующей быстрой рекомбинации образовавшихся радикалов в β -положении [2]. Учитывая соотношение (1), получаем при развитом процессе окисления

$$K = 1900s(t - \tau), \quad (4)$$

где τ — период индукции.

Принимая $d = 925$ г/л, $s = 6,8 \cdot 10^{-9}$ с⁻¹ и переходя от K к [C=O] по [9]

$$[\text{C=O}] = K/A = K/192, \quad (5)$$

где A — коэффициент экстинкции, получаем среднее для обоих образцов значение параметра $k_p/\sqrt{k_o} = 3,9 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right)^{1/2}$. Эта величина близка к

полученному в работе [10] значению $k_p/\sqrt{k_o}$, рассчитанному как $(k_p/\sqrt{k_o})[M] = 1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right)^{1/2}$ для фотоокисления ПЭНП при комнатной

температуре. Различие в характере изменения K во времени для сенсибилизированного и чистого ПЭ (рис. 2) следует, вероятно, объяснить разными индукционными периодами окисления.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность Б. И. Сажину за ценные советы и замечания при обсуждении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпинго В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 343.
2. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 676.
3. Пономарева Е. Л., Харитонова Н. Л. В кн.: Полиолефины. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1980, с. 83.
4. Домареева Н. М., Тумаркин Н. Я., Гольденберг А. Л., Пономарева Е. Л., Зеленцов В. В., Чепурко Л. А. В кн.: Кинетика полимеризации и молекулярная характеристика полимеров. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1982.
5. Будтов В. П., Подосенова Н. Г., Зотиков Э. Г., Беллев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. Пласт. массы, 1975, № 2, с. 33.
6. Кондрашкина Н. И., Зеленкова Т. Н., Бородулина М. З., Сажин Б. И. Ж. прикл. химии, 1982, № 5, с. 1196.
7. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 391.
8. Kotliar A. M., Eichenbaum S. Polymer Preprints, 1968, v. 9, p. 341.
9. Гольденберг А. Л. Пласт. массы, 1963, № 6, с. 29.
10. Слободецкая Е. М. Успехи химии, 1980, т. 49, № 8, с. 1596.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию:
26.IV.1983.

CHANGE OF MOLECULAR MASS DISTRIBUTION OF PHOTOSENSITIZED LOW DENSITY POLYETHYLENE IN CONDITIONS OF ATMOSPHERIC AGEING

Budtov V. P., Ponomareva Ye. L., Kondrashkina N. I.,
Zelenkova T. N.

Summary

The change of molecular characteristics of LDPE during photosensitized oxidation in atmospheric conditions of moderately cold climate is discussed. During induction period being different for the samples of pipe and steam-and-pressure LDPE limited crosslinking of macromolecules proceeds and MMD is changed according to the laws of statistical degradation.