

УДК 541(64+14):542.943

**О МЕХАНИЗМЕ СВЕТОЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ САЖИ
ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Марголин А. Л., Величко В. А., Сорокина А. В.,
Постников Л. М., Левин В. С., Забара М. Я.,
Шляпинтох В. Я.*

Изучено влияние сажи на скорость поглощения кислорода и накопления радикалов, а также на изменение физико-механических характеристик при фотоокислении пленок вторичного ПЭ при комнатной температуре на воздухе. Определены параметры цепного окисления ПЭ и вклад эффекта экранирования в суммарный светозащитный эффект. Показано, что действие сажи сверх эффекта экранирования обусловлено ее способностью обрывать цепи окисления.

Сажа — один из наиболее эффективных светостабилизаторов ПЭ, широко применяется на практике [1, 2]. Помимо очевидного действия в качестве УФ-экрана возможно и действие сажи в качестве ингибитора, поскольку на ее поверхности имеются разнообразные функциональные группы, например фенольные [1]. Однако большие (~100 нм) средние расстояния между частицами сажи требуют экспериментального обоснования этого предположения при фотоокислении ПЭ. В связи с этим в работах последних лет предпринимали неоднократные попытки проверить ингибирующую способность сажи [3], предположить новые механизмы ее дополнительного действия (например, тушение возбужденных состояний) [4, 5], экспериментально определить действие сажи сверх эффекта экранирования [6–8]. Результаты этих работ противоречивы. Было найдено, что в термоокислении ПЭ при 180° при концентрациях ниже 9% сажа действует как антиоксидант, а при более высоких концентрациях ускоряет окисление [3]. В то же время при фотоокислении ПЭ при комнатной температуре 0,2% сажи увеличивали выход гидропероксидов, а разрушение чистой пленки ПЭ под действием света, проходящего через пленку с сажей, шло значительно медленнее, чем разрушение саженаполненной пленки [7, 8]. На основе этих данных был сделан вывод о том, что защитное действие сажи сводится только к экранированию света, а дополнительные механизмы ее действия только уменьшают защитный эффект экранирования ПЭ сажей [6–8]. К сожалению, расчет эффекта экранирования в этих работах не проводили.

В данной работе мы попытались оценить эффект экранирования, который в литературе предполагается главным [6], и сопоставить его с суммарным защитным эффектом сажи. На этой основе мы предполагали получить данные об относительном вкладе других механизмов в суммарный эффект стабилизации. Для этого было сопоставлено экранирующее действие сажи при различных концентрациях с ее влиянием на скорость фотоокисления пленок вторичного ПЭ и на изменение механических свойств этих пленок.

Использовали вторичный ПЭ (ПЭВ), полученный дроблением и агломерацией предварительно очищенной от загрязнений изношенной пленки, использованной для укрытия теплиц. Затем материала гранулировали. Смешение ПЭВ с сажей ДГ-100 предварительно осуществляли в агломераторе. Окончательное смешение проводили на лабораторных вальцах при 130° в течение 10 мин. Пленки ПЭВ (с сажей и без сажи) прессовали при 140° в течение 5 мин при давлении 25 МПа. Степень кристалличности пленок составляла 40%, температура хрупкости — 38°; ММ растворимой части 25 000–35 000, число омыления 22–26 мг/г.

Пленки ПЭВ облучали полным светом лампы ДРШ-1000, проходящим через водяной фильтр, при интенсивности света в области 260–400 нм, равной $3 \cdot 10^{16}$ фотон/см²·с в атмосфере кислорода при 30°, либо полным светом лампы ДРТ-400 по ГОСТ 17170-71. Поглощение кислорода пленками ПЭВ при облучении измеряли манометрически [9]. Температуру хрупкости пленок определяли по ГОСТ 16782-71 на приборе ПХП-1. Удлинение при разрыве определяли по ГОСТ 11262-80 на разрывной машине ЦМГ-250.

Коэффициент T пропускания света пленками ПЭВ, представляющий собой отношение интенсивностей проходящего I и падающего на пленку I_0 света, определяли измерением значений I и I_0 с помощью фотоэлемента СФ-10.

Для определения скорости образования радикалов пленки ПЭВ облучали при 77 К. Полученные алкильные радикалы переводили в пероксидные при 195 К в атмосфере воздуха. Концентрацию пероксидных радикалов определяли методом ЭПР на приборе ЭПР-В ИХФ АН СССР. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К. Относительная погрешность измерений не превышала ±20%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода пленками ПЭВ, содержащими различные концентрации сажи. Значения начальных скоростей поглощения кислорода приведены в таблице.

Как видно из рис. 1 и данных таблицы, сажа значительно уменьшает скорость фотоокисления ПЭВ. Полученные результаты подтверждаются данными по изменению физико-механических свойств до и после облучения. Так, при увеличении концентрации сажи значительно возрастает процент сохранения относительного удлинения ПЭВ при разрыве $\varepsilon/\varepsilon_0$ при светостарении под лампой ДРТ-400 (рис. 2, а) и значительно снижается скорость повышения температуры хрупкости (рис. 2, б).

Эти данные показывают, что между скоростью фотоокисления ПЭВ и изменением физико-механических характеристик ПЭВ существует качественная корреляция. Однако связь изменения физико-механических характеристик полимера с изменением химических свойств, происходящим при фотоокислении, мало изучена, поэтому для количественных оценок представляется целесообразным исследовать влияние сажи на скорости химических процессов. За количественную характеристику светозащитного действия сажи мы выбрали величину отношения $E = w_0/w$, где w_0 и w – скорости поглощения кислорода пленками ПЭВ при степенях окисления менее $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг в отсутствие и в присутствии добавок сажи соответственно. Значения E приведены в таблице для различных концентраций сажи. Из таблицы видно, что при концентрации сажи 3% достигается наибольший защитный эффект – уменьшение начальной скорости фотоокисления в 183 раза.

Для того чтобы оценить вклад экранирования в этот эффект, мы изменили коэффициенты T ослабления света пленками ПЭВ. Эффект экранирования (i_Φ)₁ для случая, когда скорость окисления имеет первый порядок по интенсивности света, определяли по формуле [5]

$$(i_\Phi)_1 = \frac{\lg T}{\lg T_0} \cdot \frac{1-T_0}{1-T}, \quad (1)$$

где T_0 и T – коэффициенты пропускания света пленкой в отсутствие и в присутствии сажи соответственно.

Для случая, когда скорость химической реакции имеет порядок по интенсивности света равный 0,5, легко показать, что эффект экранирования (i_Φ)_{0,5} определяется следующей формулой:

$$(i_\Phi)_{0,5} = \frac{\lg T}{\lg T_0} \cdot \frac{1-\sqrt{T_0}}{1-\sqrt{T}} \quad (2)$$

Значения эффектов экранирования i_Φ показывают, во сколько раз уменьшается скорость химической реакции в присутствии добавки, если добавка действует только как УФ-экран, т. е. уменьшает количество света, поглощаемого полимером. Рассчитанные по формулам (1) и (2) значения

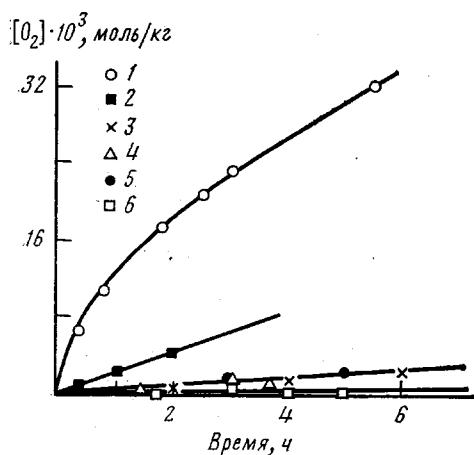


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе фотостарения ПЭВ при концентрациях сажи: 0 (1); 0,5 (2); 1,5 (3); 1,0 (4); 2,0 (5) и 3,0 вес.% (6)

Рис. 2. Влияние сажи ДГ-100 на изменение относительного удлинения при разрыве $\varepsilon/\varepsilon_0$ после 300 ч фотостарения ПЭВ (а) и на изменение температуры хрупкости T_{xp} в процессе фотостарения ПЭВ (б) при концентрациях сажи: 0 (1); 1,0 (2); 2,0 (3) и 3,0 вес.% (4)

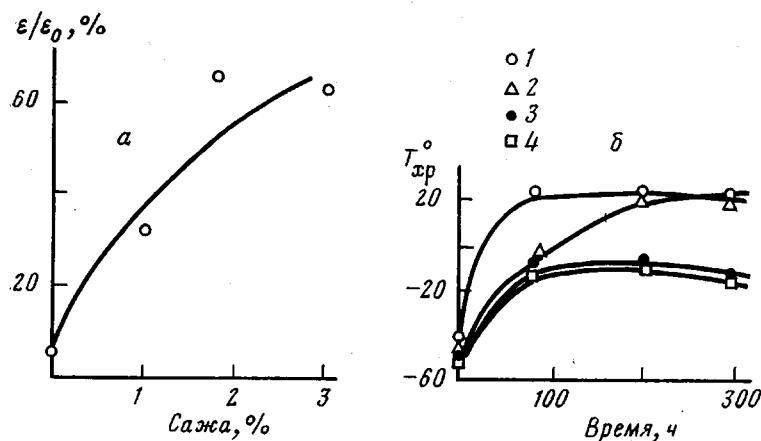


Рис. 2

i_ϕ приведены в таблице. Сопоставление значений E , $(i_\phi)_1$ и $(i_\phi)_{0,5}$ показывает, что при больших концентрациях сажи ее защитное действие по крайней мере на порядок превышает эффект экранирования.

Известно, что реакция фотоокисления ПЭ идет с квадратичным обрывом цепей [10]. Этот вывод подтверждается тем, что в условиях наших опытов $w \sim \sqrt{t}$. Значение параметра $k_a[RH]/\sqrt{k_r}$, где k_a и k_r — константы скорости реакций продолжения и гибели цепей, составляет $7 \cdot 10^{-3}$ [10]. Используя это значение, а также значение скорости окисления нестабилизированного ПЭВ, приведенное в таблице, находим, что в условиях наших

Скорости фотоокисления пленок ПЭВ толщиной 60–120 мкм и эффекты экранирования в зависимости от концентрации сажи

Концентрация сажи, вес.-%	$w \cdot 10^6$, моль/кг·с	$E = w_0/w$	$(i_\phi)_{0,5}$	$(i_\phi)_1$
—	5,50	1	1	1
0,5	0,66	8,3	2	3
1,0	0,42	46	5	10
1,5	0,15	37	7	14
2,0	0,14	39	4	8
3,0	0,03	183	8	15

опытов длина цепи окисления $v \approx 10$ звеньев. В присутствии экранирующей добавки, уменьшающей скорость инициирования, длина цепи должна стать еще больше. Поэтому можно предполагать, что защитное действие сажи сверх экранирования, снижающее скорость окисления более чем на порядок, связано с ингибирированием. С целью проверки этого предположения изучена зависимость скорости фотоокисления от содержания сажи при двух интенсивностях света, при которых скорости окисления w_1 и w_2 нестабилизированного ПЭВ различаются в ~ 2 раза. Получены следующие результаты.

[Сажа], вес. %	0	0,5	1,0	1,5	2,0
w_1/w_2	1,8	1,9	2,2	2,8	3,8

Видно, что по мере увеличения концентрации сажи увеличивается отношение w_1/w_2 , что можно объяснить возрастающей ролью линейного обрыва на саже. В пределе при чисто линейном обрыве w_1 и w_2 должны различаться уже в 4 раза, что соответствует экспериментальным данным.

В полностью ингибираванной реакции обрыв должен стать чисто линейным. При этом для учета эффекта экранирования нужно использовать коэффициент $(i_\Phi)_1$, а не вдвое меньший коэффициент $(i_\Phi)_{0,5}$. Это открывает возможность независимой проверки ингибирующего действия сажи.

В опытах были сопоставлены скорости накопления свободных радикалов при облучении нестабилизированного образца и образца, содержащего 3% сажи. Скорости различаются в 16 раз при значении $(i_\Phi)_1 = 15$, т. е. согласие оказывается хорошим. При этом в образце с добавкой 3% сажи скорости накопления радикалов и поглощения кислорода оказались равны. В полностью ингибираванной реакции $w = w_n$, где w_n — скорость инициирования в присутствии сажи. Это позволяет определить скорость инициирования в отсутствие сажи $w_{n,0} = w_n / (i_\Phi)_1$, поскольку скорость инициирования пропорциональна интенсивности света, а также найти значение параметра $k_n [RH] / \sqrt{k_r} = w_n / \sqrt{w_{n,0}} (i_\Phi)_1 = 9,7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·с^{1/2}. Эта оценка удовлетворительно согласуется с величиной $7 \cdot 10^{-3}$, известной из литературы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что действие сажи сверх эффекта экранирования обусловлено ее способностью обрывать цепи окисления.

В свете этих данных можно дать следующую интерпретацию действия сажи. При малых ее концентрациях, когда еще не проявляется ее ингибирующее действие, сажа действует как УФ-экран. В этих условиях ее экранирующее действие может проявляться не только в снижении скорости окисления, но и в защите от фотораспада фотохимически активных продуктов, например гидропероксида. Такого рода эффекты наблюдали на наполненных полимерах, например, в работах [8, 6]. При больших концентрациях главными механизмами становятся экранирование и ингибирирование. В промежуточной области соотношение между этими механизмами существенно зависит от размеров частиц, которые определяют не только экранирующую способность сажи, но и расстояния между частицами, от которых существенно зависит эффект ингибирирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла/Под ред. Коварской Б. М. Л.: Химия, 1972.
2. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982.
3. Плещанов В. П., Берлянт С. М., Бурухина Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1290.
4. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров/Пер. с англ. под ред. Эмануэля Н. М. М.: Мир, 1978.
5. Шляпников В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979.
6. Klemchuk P. P. Polymer Photochemistry, 1983, v. 3, № 1, p. 1.
7. Winslow F. H. Macromolec. Chem. Suppl., 1979, № 2, p. 27.
8. Winslow F. H. Pure Appl. Chem., 1977, v. 49, № 2, p. 495.

9. Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2765.
10. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М., Магомедова Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 8, с. 595.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.XI.1983

ON THE MECHANISM OF LIGHT-PROTECTING ACTION OF CARBON
BLACK DURING PHOTOOXIDATION OF SECONDARY POLYETHYLENE

*Margolin A. L., Velichko V. A., Sorokina A. V., Postnikov L. M.,
Levin V. S., Zabara M. Ya., Shlyapintokh V. Ya.*

Summary

The effect of carbon black on the rates of absorption of oxygen and accumulation of radicals and on the change of physico-mechanical characteristics during photooxidation of secondary PE films at room temperature in the air has been studied. The parameters of chain oxidation of PE and contribution of shielding effect into total light-protecting effect were evaluated. Besides the shielding effect the action of carbon black is shown to be related with its capacity to terminate the oxidation chains.