

УДК 541(14+64):546.47

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ЦИНКА В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН-ОКСИД ЦИНКА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

© 1995 г. В. П. Гордиенко, Ю. А. Дмитриев

Сочинский научно-исследовательский центр Российской академии наук
354000 Сочи, ул. Театральная, 8а

Поступила в редакцию 14.07.94 г.

С помощью ИК-спектроскопии установлено, что в композициях на основе ПЭВП с добавками дисперсного оксида цинка при действии УФ-облучения образуются соли органических кислот – карбоксилатов цинка, которым в ИК-спектре облученных композиций соответствует полоса поглощения при 1596 см^{-1} . Количество образующихся карбоксилатов цинка возрастает при увеличении содержания в полимере оксида цинка и времени УФ-облучения, достигая максимальных значений при облучении в течение 80 ч ПЭВП, содержащего 2% ZnO. При этом соотношение между концентрациями карбоксилатов и карбонильных групп в полимере составляет 1 : 2.5.

Известно [1], что дисперсные добавки неорганической природы оказывают существенное влияние на устойчивость полимеров к действию УФ-облучения. Активность добавок обусловлена их физическим и химическим взаимодействием с полимером в процессе облучения [2]. Химические процессы на поверхности частиц твердого наполнителя имеют место как при УФ-облучении, так и при термоокислении полимеров, когда, например, происходит переход атомов металла из фазы наполнителя в фазу полимера при одновременном восстановлении поверхностного оксида металла [3, 4].

Было исследовано взаимодействие между дисперсным оксидом цинка (размер частиц менее 1 мкм) и макромолекулами ПЭВП ($M_n = 9.5 \times 10^4$, степень кристалличности 54%) в процессе УФ-облучения. Композиции высокой степени однородности, содержащие 0.2 - 8.0 об. % оксида цинка, были получены путем перемешивания составных частей в расплаве полимера в течение 40 мин [5]. Полученные горячим прессованием пленки композиций толщиной $200 \pm 10 \text{ мкм}$ подвергались воздействию нефильтрованного излучения ртутно-кварцевой лампы ДРТ-1000 в атмосфере воздуха в течение 20 - 120 ч при $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Для обнаружения характерных полос поглощения и измерения оптической плотности облученных образцов в ИК-области использовали двухлучевой спектрофотометр.

С помощью дифференциального метода записи ИК-спектров [5, 6], успешно использованного ранее для установления взаимодействия между оксидами металлов и полиолефинами при действии ионизирующего излучения, была идентифицирована полоса поглощения при 1596 см^{-1} (рис. 1), которая может быть отнесена к области характеристических частот валентных колебаний кар-

боксилат-аниона COO^- в солях органических кислот [7]. Видно, что интегральная интенсивность полосы поглощения карбоксилатов цинка в ~2.5 раза ниже интенсивности полосы при 1720 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям карбонильных групп [8], образующихся при фотоокислении ПЭ. Количество образующихся карбоксилатов цинка, характеризуемое величиной оптической плотности в области 1596 см^{-1} , зависит от времени УФ-облучения и от содержания оксида цинка в полимере (рис. 2). Приведенные зависимости наиболее ярко выражены при невысоких концентрациях добавки и времени облучения до 80 ч. При содержании оксида цинка более 2% оптическая плотность незначительно увеличивается с повышением концентрации наполнителя. По-видимому, это связано с тем, что при содержании оксида цинка около 2% большая часть образовавшихся при фотоокислении в течение 80 ч карбонильных групп полимера оказывается уже прореагировавшей с образованием солей – карбоксилатов. Другой причиной может быть ингибирующий эффект, который оказывает на процесс фотоокисления поверхность оксида цинка при высоких концентрациях последнего [2].

При содержании наполнителя 2% образование карбоксилатов цинка выходит на насыщение при УФ-облучении в течение 80 - 120 ч. Возможно, что торможение данного процесса вызвано накоплением в системе либо большого количества продуктов реакции, либо исчерпанием активных центров на поверхности оксида цинка, которые могут образовывать связи с карбонильными группами макромолекул полиэтилена.

Сопоставление кривых на рис. 2 позволяет предположить, что при УФ-облучении композиции ПЭВП с ~2% оксида цинка в течение ~80 ч в

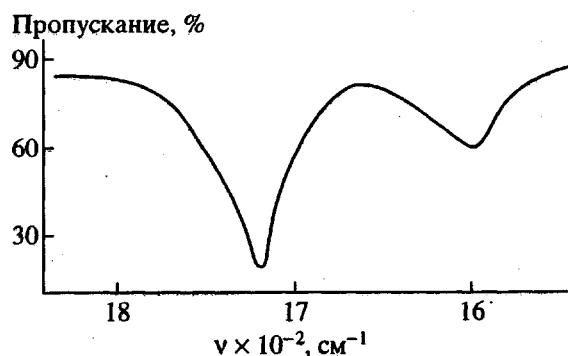


Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра ПЭВП, содержащего 2% ZnO, после 80 ч УФ-облучения (дифференциальный метод записи).

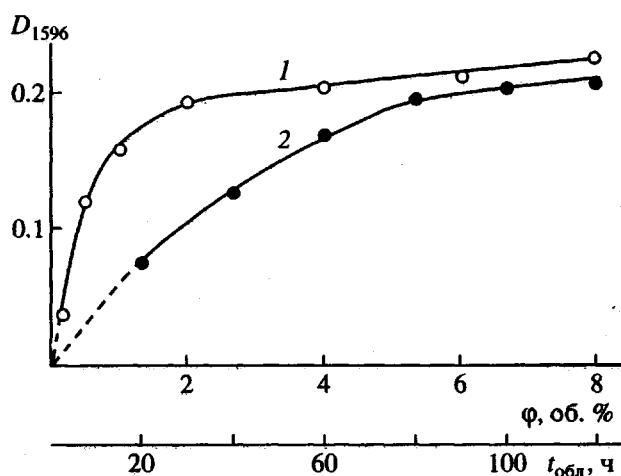


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы поглощения при 1596 см^{-1} ПЭВП от концентрации ZnO после 80 ч УФ-облучения (1) и ПЭВП, содержащего 2% ZnO, от времени УФ-облучения (2).

системе может наступить состояние "равновесия", когда число образовавшихся в полимере карбоксильных групп эквивалентно числу активных центров на поверхности частиц добавки. Судя по ИК-спектру данной системы, соотношение между концентрациями карбоксилатов цинка

и карбонильных групп здесь составляет 1 : 2.5, т.е. они являются величинами одного порядка. Этот факт свидетельствует о том, что образование карбоксилатов цинка в системах ПЭВП-ZnO может внести существенный вклад в общий ход процессов, которые имеют место при УФ-облучении данных систем в атмосфере воздуха. Образование карбоксилатов цинка будет в той или иной мере влиять на характер фотоокисления наполненного ПЭ, что не может не отразиться на его устойчивости к действию УФ-облучения. Наиболее вероятно, что энергия квантов УФ-излучения, израсходованная на образование карбоксилатов цинка, не даст вклада в фотоокисление и фотодеструкцию наполненного полимера с понижением физико-механических свойств. Образование химических соединений на границе раздела компонентов в наполненных полимерах должно приводить к упрочнению композиционных материалов и их стабильности во времени, особенно в условиях воздействия различных агрессивных факторов [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка, 1980.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
- Белый В.А., Егоренков Н.И., Лин Д.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 10. С. 787.
- Белый В.А., Егоренков Н.И., Плескачевский Ю.М. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 643.
- Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка, 1985.
- Дорошенко В.Н., Ткаченко А.И., Гордиенко В.П. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2662.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
- Поверхности раздела в полимерных композитах / Под ред. Плюдемана Э. М.: Мир, 1978.

Formation of Zinc Carboxylates in a Polyethylene-Zinc Oxide System Subjected to UV Irradiation

V. P. Gordienko and Yu. A. Dmitriev

Sochi Research Center, Russian Academy of Sciences
ul. Teatral'naya 8A, Sochi, 354000 Russia

Abstract — Formation of organic acid salts (viz., zinc carboxylates) was detected by IR spectroscopy compositions based on HDPE and dispersed zinc oxide when these were subjected to, when UV irradiation. An absorption band at 1596 cm^{-1} in the spectra of irradiated compositions was assigned to zinc carboxylates. The amount of zinc carboxylates formed increased with the content of zinc oxide in the polymer and with the duration of UV irradiation, peaking at 80 hours of irradiation of HDPE containing 2% zinc oxide. The ratio between the concentrations of carboxylates and of carbonyl groups in the polymer was 1 : 2.5.