

6. Кондратенко П.А., Шрубович Е.В. // Там же. -1988. -Вып. 19. -С. 30—35.
7. Авраменко Л.Ф., Кондратенко Н.П., Григоренко Т.Ф. и др. // Укр. хим. журн. -2003. -**64**, № 9. -С. 53—61.
8. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 10. -P. 4899—4907.

9. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // Ibid. -1985. -**107**, № 13. -P. 3902—3909.
10. Kondratenko N.P., Avramenko L.F., Kondratenko P.A., Syromyatnikov V.G. // Functional Materials. -2000. -**7**, № 4(1). -P. 613—618.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 27.10.2003

УДК 541.64+542.943+66.094.38

Н.И. Лицов, В.И. Николаевская, А.Н. Лицов

ФОТОГЕНЕРИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК К ТЕРМООКИСЛЕНИЮ

Методом определения периода индукции (τ) термоокисления ПЭП, содержащих 1,4-НХ в качестве фотосенсибилизатора шивания, установлено, что при УФ-облучении образуются два стабильных привитых фотопродукта, отнесенных к полухинону и восстановленному НХ, которые проявляют свойства антиоксидантов. Изучена зависимость τ от концентрации фотогенерированных форм, определены верхняя и нижняя критические концентрации антиоксидантов, соответственно равные 0.018 и 0.004 моль/кг. Вычислено, что эффективная энергия активации окисления (E) при 400—433 К равна 76 кДж/моль, при температурах 433—460 К — 180 кДж/моль, а эффективная константа скорости расщепления полухинона при 423 К соответствует $k_3 = (4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Длительная эксплуатация полиэтиленовых пленок (ПЭП) различного назначения возможна лишь при введении в их состав специальных добавок (антиоксидантов), снижающих скорость их старения при повышенных температурах.

Ранее [1] нами было установлено, что при осуществлении фотосенсибилизированного нафтохинонами (НХ) шивания ПЭП происходит как шивание ПЭП, так и повышение их стойкости к термоокислению. Исследование термоокислительной деструкции ПЭП, фотохимически сшитых в присутствии других хинонов и карбонилсодержащих ароматических соединений, показало, что устойчивость таких пленок к термоокислению, по сравнению с несшитыми, как правило, падает [2]. Лишь в присутствии НХ и его производных (2,3-дихлорнафтохинона) повышается стойкость фотооблученного ПЭ к термоокислению [1, 2]. При этом антиоксидантами выступают продукты фотопревращения сенсибилизатора шивания.

При промышленном производстве модифицированных ПЭП это свойство является ценным, так как отпадает необходимость проведения двухстадийного процесса — сначала модификации, а затем введения антиоксидантов. Фотоинициатор шивания ПЭП в процессе фото-

реакции превращается в стабилизатор термоокисления. Основное отличие такого способа "введения" антиоксидантов от общепринятых заключается в прививке фотопродукта к макромолекулам ПЭ при УФ-облучении фотоинициатора шивания ПЭ [1, 3]. Именно это свойство устраняет миграцию антиоксиданта на поверхность ПЭП (например, при длительном хранении) и уменьшение срока эксплуатации изделий.

Как известно [4], для полимерной матрицы характерно явление нивелировки реакционной способности стабилизаторов в пределах одного класса. Поэтому изменение их строения, введение заместителей, относительно слабо изменяют их реакционную способность в твердом полимере и при подборе стабилизаторов на первый план выступают такие их характеристики, как совместимость с полимером, летучесть, химическая стойкость в условиях переработки и эксплуатации. Привитой стабилизатор отвечает всем этим требованиям.

В этой связи представляется целесообразным исследовать общие закономерности термоокислительной деструкции ПЭП в присутствии привитого фотогенерированного антиоксиданта и сравнить с обычными ингибированными про-

© Н.И. Лицов, В.И. Николаевская, А.Н. Лицов, 2005

цессами, а также оценить их активность в процессах термоокисления ПЭ.

Использовали ПЭНП марки 15803-020 (ГОСТ 16336-77) с $\rho=920 \text{ кг/м}^3$, $M_n=20 \cdot 10^3$, $M_w=330 \cdot 10^3$ [5], 1,4-нафтохинон (НХ), очищенный перекристаллизацией в спирте. Введение фотоинициаторов осуществляли на лабораторном смесителе. Пленки толщиной $0.4 \pm 0.02 \text{ мм}$ прессовали при 423 К. Облучение проводили на воздухе суммарным светом лампы ДРТ-1000 на расстоянии 25 мм. Содержание гель-фракции (Г) определяли кипячением ПЭП в ксилоле в течение 8 ч, со сменой растворителя. Термоокислительную стабильность пленок оценивали по величине индукционного периода (τ) поглощения кислорода в статических условиях при давлении O_2 , равном 150 Торр, а также по степени окисления при их выдерживании в сушильном шкафу при температурах 373—473 К. Степень окисления определяли ИК-спектроскопически по накоплению в пленках С=О групп. ИК- и УФ-спектры записывали соответственно на спектрофотометрах Specord-71 IR и СФ-8.

На рис. 1 приведены зависимости Г (кривая 1) и τ (кривые 2–4) от времени УФ-облучения для ПЭП с различным содержанием НХ. Видно, что τ облученных ПЭП значительно превышают значения, соответствующие для необлученных образцов. Наибольший стабилизирующий эффект для любых концентраций НХ в ПЭП достигается при кратковременном УФ-облуче-

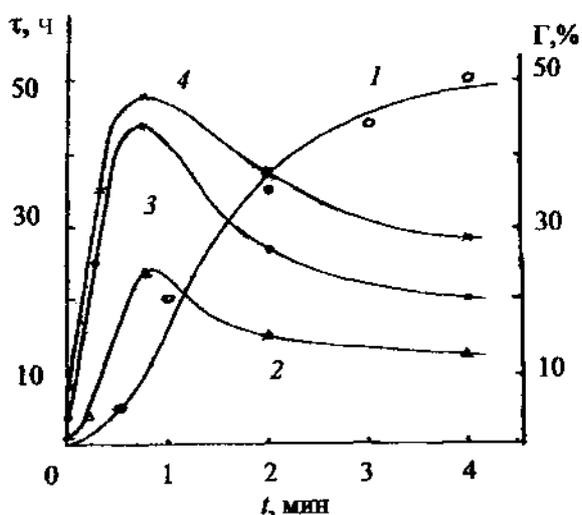


Рис. 1. Зависимость Г (1) и τ (2–4) при 423 К от времени УФ-облучения ПЭП, содержащих НХ в количестве соответственно 0.003 (2), 0.012 (1, 3) и 0.024 моль/кг (4).

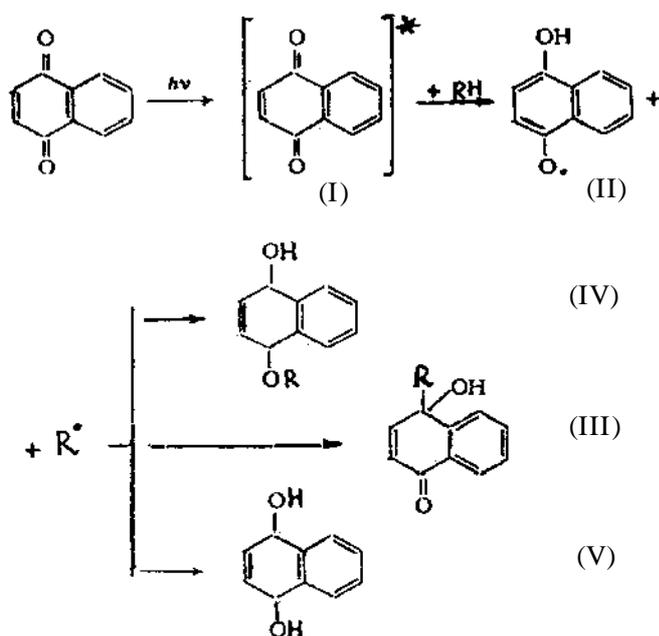
нии ПЭП в течение 45 с. При дальнейшем облучении ПЭП величина падает до значения, приблизительно в 2 раза меньше максимального.

Поскольку количество образующегося фотопродукта пропорционально времени облучения, то кривые зависимости от времени облучения фактически являются зависимостью τ от концентрации стабилизатора, максимальная величина которого, при условии 100 %-го превращения НХ в стабилизатор, соответствует концентрации введенного в ПЭП НХ до его облучения. Следовательно, при увеличении времени УФ-облучения, то есть при увеличении концентрации антиоксиданта, начиная с некоторой величины (после 45 с облучения), наблюдается сокращение периода индукции.

Однако в нашем случае следует учесть, что максимум τ наблюдается для пленок с разной концентрацией НХ, но облученных в течение одного и того же времени (45 с). За это время полностью расходуется весь НХ [1], что говорит об образовании в каждом случае своей определенной концентрации фотопродукта, то есть последующее падение τ происходит при разных концентрациях возникшего после облучения фотопродукта-стабилизатора. Именно это обстоятельство свидетельствует о том, что уменьшение τ при дальнейшем облучении ПЭП связано не с концентрацией антиоксиданта, а с длительностью облучения.

При УФ-облучении НХ в ПЭП происходит фотовосстановление хинона за счет дегидрирования макромолекул ПЭ возбужденными молекулами НХ, образование макрорадикалов ПЭ, приводящих к его сшиванию, а также прививка фотопродуктов НХ к полимерным цепям. Данный процесс можно представить схемой (см. с. 72).

Молекула НХ в триплетном состоянии (I) дегидрирует ПЭ с образованием семихинон-радикала (II), который, в свою очередь, в процессе последующих реакций приводит к набору продуктов (III—V). Полухинон (III) и восстановленная форма (IV) являются привитыми фотопродуктами и обуславливают сдвиг характеристических полос поглощения в ИК-спектрах при регенерации. Все стабильные фотопродукты НХ, по-видимому, могут быть стабилизаторами термоокисления ПЭП. Однако, согласно спектральным данным, при кратковременном облучении образуется в основном форма III, которая, как можно предположить по данным рис. 1, и является более эффективным антиоксидантом, чем полностью восстановленные формы IV и V.



Таким образом, метод определения τ при фотохимической модификации ПЭП позволил обнаружить наличие двух фотопродуктов во время непродолжительного облучения ПЭП с НХ, что по спектральным данным четко не фиксируется из-за отсутствия в ИК-спектре характерных полос полностью восстановленных форм. Следовательно, он может быть дополнительным методом анализа механизма превращений некоторых фотосенсибилизаторов.

Как известно [7], при ингибированном окислении органических веществ наблюдается критическая концентрация ингибитора ($i_{кр}$), выше которой реакция протекает медленно, а ниже — с самоускорением. Критической концентрации отвечает начало быстрого подъема кривой зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта.

На рис. 2 приведены зависимости τ ПЭП от начальной концентрации (i_0) НХ при фиксированных временах их облучения. Кривые 2 и 3 соответствуют кратковременному облучению, когда происходит быстрое превращение фотовозбужденных молекул НХ в полухинон. Однако, как показывают спектральные исследования [1], кривая 2 соответствует наличию в ПЭП смеси полухинона и исходного частично непревращенного НХ. Кривая 3 соответствует времени облучения, когда происходит полное фото-превращение одной формы (ис-

ходной) НХ в другую (полувосстановленную). Кривые 4 и 5 отражают появление в ПЭП продуктов дальнейшего фотопревращения полухинона, то есть в полимере, очевидно, присутствует смесь различных фотовосстановленных форм.

Анализ кривых 3—5 показывает, что область наиболее эффективных значений τ лежит в пределах НХ 0.010—0.018 моль/кг, а в области концентраций 0.003—0.015 моль/кг τ растет практически пропорционально i_0 . Увеличение i_0 свыше 0.18 моль/кг не приводит к заметному росту τ , что свидетельствует о присутствии в данной системе и при данных температурах окисления, по классификации [7], антиоксиданта средней силы и о верхней критической концентрации ($i_{кр2}$), выше которой, согласно расчетам [7], происходит замедление роста или даже его сокращение [8, 9]. В нашем случае, как следует из рис. 1, $i_{кр2}$ равно 0.018 моль/кг.

Формы кривых $\tau(i_0)$ соответствуют тому, что индуцируемый УФ-излучением продукт (его смеси) расходуется по закону первого порядка. Следовательно, согласно [9], можно оценить параметры ингибированного фотопродуктом окисления ПЭП:

$$\tau - \tau_{кр} = \frac{1}{k_3} \cdot \ln\left(\frac{i_0}{i_{кр}}\right),$$

где i_0 , $i_{кр}$ — начальная и критическая концентрация ингибитора; $\tau_{кр}$ — значения τ при $i=i_{кр}$; k_3 — эффективная константа скорости распада ингибитора. Откуда, построив график

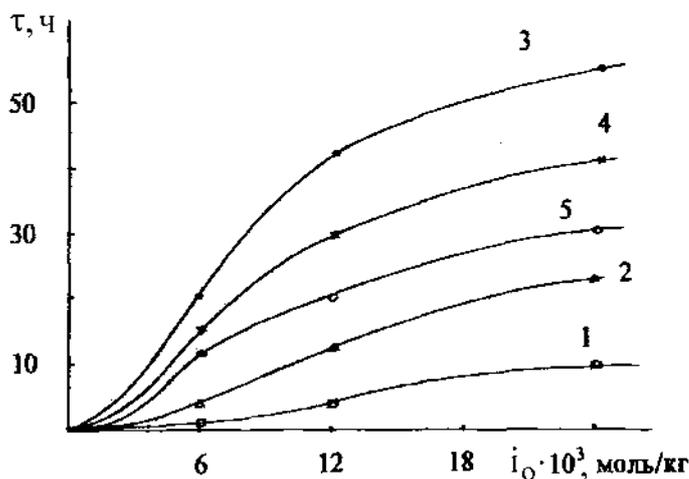


Рис. 2. Зависимость τ от концентрации i_0 НХ в ПЭП при облучении в течение: 1 — 0; 2 — 20; 3 — 45; 4 — 90; 5 — 180 с.

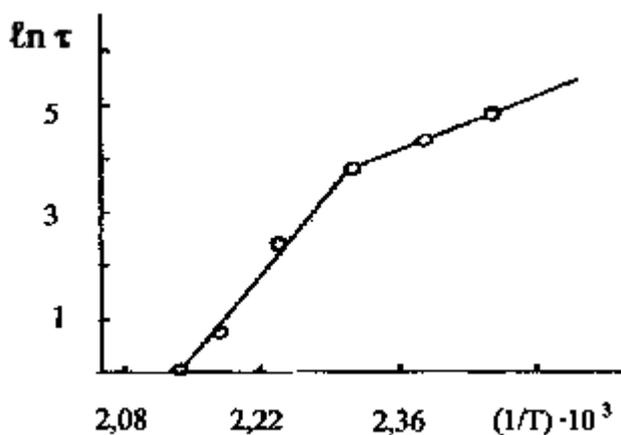


Рис. 3. Зависимость τ от температуры в координатах уравнения Аррениуса (0.012 моль/кг НХ, облучение 45 с).

зависимости τ от логарифма концентрации ингибитора, получаем, что при 423 К $i_{кр} = (4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ моль/кг, а константа расходования ингибитора $k_3 = (4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; разброс значений $i_{кр}$ и k_3 обусловлен зависимостью τ от времени облучения. Значения указанных параметров в 2—5 раз выше таковых для непривитых антиоксидантов средней силы при ингибированном окислении полиолефинов [9], что обусловлено снижением подвижности молекул антиоксиданта при прививке. Снижение подвижности приводит к уменьшению числа молекул, участвующих в обрыве цепи, а, значит, к повышению критической концентрации.

Исследования антиокислительного действия полухинона (облучение ПЭП 45 с) в широком температурном интервале 400—473 К показали, что зависимость от температуры в координатах Аррениуса трансформируется в прямую с изломом при 400 К (рис. 3). Эффективная энергия активации окисления (E) при 400—433 К равна $76 (\pm 5)$ Кдж/моль, а при температурах 433—460 К — $180 (\pm 5)$ Кдж/моль. Выше 460 К ингибирование окисления ПЭ прекращается, и значение E соответствует величине энергии активации окисления чистого ПЭ [10].

Следовательно, фотоиндуцированное продуктами НХ ингибирование процесса окисления ПЭ весьма эффективно в области повышенных температур лишь до 430 К. Ограничение верхнего температурного предела ингибированного окисления ПЭП является особенностью данной системы и, очевидно, связано с термоокислительной стабильностью самих привитых фотопродуктов. При температурах выше

430 К осуществляется, по-видимому, их интенсивное окисление. Подобный процесс ранее мы наблюдали при введении в ПЭП высокомолекулярных стабилизаторов — алкилфеноламинной смолы Октофор [10].

Таким образом, привитой антиоксидант, генерируемый при УФ-облучении НХ в ПЭП, является антиоксидантом средней силы лишь в диапазоне температур до 433 К, а в области температур 433—460 К — слабым антиоксидантом. Следует заметить, что подобные изменения характерны для ряда других стабилизаторов. Так, например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенол в полипропилене вблизи 423 К является антиоксидантом средней силы, а при 473 К — слабым антиоксидантом [9].

РЕЗЮМЕ. Методом визначення періоду індукції термоокиснення ПЕП, що містять 1,4-НХ як фотосенсибілізатор зшивання, встановлено, що при УФ-опроміненні утворюються два стабільних фотопродукти, віднесених до напівхінона і відновленого НХ, які проявляють властивості антиоксидантів. Вивчено залежність τ від концентрації фотогенерованих форм, визначено верхню та нижню концентрації антиоксидантів, які відповідно становлять 0.018 і 0.004 моль/кг. Вираховано, що ефективна енергія окиснення ПЕП при 400—433 К дорівнює 76 кДж/моль, при температурах 433—460 К — 180 кДж/моль, а ефективна константа швидкості витрат напівхінону (k_e) при 423 К становить $(4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

SUMMARY. By a method of definition the induction period of the thermoxydation PE films, containing 1,4-naphthoquinone (NQ) as a photosensitizer of cross-linking of PE, it is established, that at UV irradiation two stable grafted photoproducts are formed, referred to semiquinone and reduction NQ, which shows properties of antioxidants. The dependence τ on the from concentration of the photogenerated forms is investigated, the upper and lowest critical concentrations of antioxidants which accordingly equal of 0.18 and 0.04 mol/kg are determined. It is calculated, that the effective energy of activation of oxidation at 400—433 K is equal $E=76$ KJ/mol, at temperatures 433—460 K, $E=180$ KJ/mol and the effective constant of speed of an spending semiquinon at 423 K corresponds $k_e = (4 \pm 0.3) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

1. Лицов Н.И., Яковлев В.Б., Николаевская В.И. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 3. -С. 327—330.
2. Яковлев В.Б., Лицов Н.И., Скубин В.К. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1989. -31, № 3. -С. 227—229.
3. Замотаев П.В., Яковлев В.Б., Лицов Н.И. и др. // Журн. прикл. спектроскопии. -1983. -39, № 5. -С. 813—816.
4. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физи-

- ка старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
5. Будтов В.П., Пономарева Е.Л., Беляев В.М. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1980. -22, № 9. -С. 2152—2156.
 6. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. -Л.: Наука, 1967.
 7. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. -1981. -50, № 6. -С. 1105—1140.
 8. Юргелените А.Р., Шляпников Ю.А., Кайкарис П.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -1972. -14, № 10. -С. 703—706.
 9. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. -М.: Химия, 1986.
 10. Лицов Н.И., Николаевская В.И., Яковлев В.Б. // Укр. хим. журн. -1989. -55, № 5. -С. 534—537.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступила 06.10.2003