

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ****ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ НОВЫМИ
СВЕТОСТАБИЛИЗАТОРАМИ****Бекназаров Хасан Сойибназарович**

*д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник
Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар
E-mail: hasan74@mail.ru*

Юсупов Музафар Орифжонович

*докторант Наманганского инженерного технологического института,
Республика Узбекистан, Наманганской области, Чустский район*

Файзиев Жахонгир Бахромович

*младший научный сотрудник Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар*

Останов Уктам Юлдашевич

*канд. хим. наук Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
Республика Узбекистан, Ташкентская область, Ташкентский р-н, п/о Шуро-базар*

**STUDY OF PHOTOSTABILIZATION OF POLYETHYLENE FILM
BY NEW LIGHT-STABILIZERS****Hasan Beknazarov**

*Doctor of Technical Sciences Leading Researcher, Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro Bazaar*

Muzafar Yusupov

*Doctoral student, Namangan Engineering Technological Institute,
Republic of Uzbekistan, Namangan region, Chust district*

Jahongir Fayziev

*Junior Researcher, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro Bazaar*

Uktam Ostanov

*Ph.D., Tashkent Research Institute of Chemical Technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent region, Tashkent district, p / o Shuro Bazaar*

АННОТАЦИЯ

В работе исследована фотостабилизация полиэтиленовой пленки новыми светостабилизаторами ФМ-1 и ЭБТ-1. После ультрафиолетового облучения в течение 1000 ч относительное удлинение при разрыве составляло всего 698% стабилизированных образцов соответственно.

ABSTRACT

In the work was investigated, the photostabilization of polyethylene film with new light stabilizers FM-1 and EBT-1. After ultraviolet irradiation for 1000 h, the elongation at break was only 698% of the stabilized specimens, respectively.

Ключевые слова: Фотостабилизация, полиэтилен, светостабилизаторы, ультрафиолетовая облучения, физико-механические свойства.

Keywords: photostabilization, polyethylene, light stabilizers, ultraviolet irradiation, physical and mechanical properties.

Введение. Спектр солнечной радиации составляет более 290–3000 нм и состоит всего лишь из 10% УФ-излучения, но он обладает достаточными энергиями для диссоциации связей С-С или С-Н в полимере. Полученные таким образом свободные радикалы могут свободно реагировать с кислородом воздуха и способствовать дальнейшей деструкции полимера, что называется фотоокислением. Фотоокислительная деструкция полимеров в основном зависит от присутствия примесей или хромофоров. Такие хромофоры (остатки катализатора, карбонильные группы, двойные связи) могут поглощать УФ-излучение и инициировать реакцию фотоокисления.

Интенсивность фотоокисления может быть изучена только с использованием некоторых аналитических методов. Двумя основными показателями фотоокисления являются образование новых функциональных групп кислорода и изменение кристалличности из-за сшивания и/или цепного разрыва. Полиэтиленовая плёнка подвергается аналогичной схеме окисления путем атаки свободных радикалов на полимерную цепь с последующей реакцией алкильных радикалов с кислородом, приводящими к различным продуктам, таким как гидропероксиды, спирты, кислоты, кетоны, сложные эфиры и т.д. Для прозрачных пленок ПЭ фотоокисление может происходить только в приповерхностной области, так как процесс окисления ограничен диффузией кислорода внутри материала. Фотоокисление вызывает поверхностное разрушение и разрушение полимеров, вызванное разрывом цепи и/или сшиванием. Не все полимеры в равной степени подвержены влиянию светового излучения; например, нестабилизированная полиэтиленовая пленка становится полностью хрупкой после нескольких недель воздействия. Для стабилизированных полиэтиленовых пленок этот процесс увеличивается в несколько десятков недель.

Экспериментальная часть. Были использованы полиэтиленовые образцы Шуртанского газо-химического комплекса (толщина пленки составляло 100–120 микрон). Применялись следующие синтезированные фото- и светостабилизаторы: фталогены с меди(II)- (ФМ-1), светостабилизатор на основе эпихлоргидрина с бензтриазолом (ЭБТ-1) и светостабилизатор с затрудненным амином (HALS). Стабилизирующие добавки содержали 0, 0,25, 0,5 и 1,0 мас.% ФМ-1, ЭБТ-1 и HALS. Пленочные образцы помещали в блок экспонирования с использованием трех 500 Вт лампах источника с максимальной интенсивностью при 365 нм. Интенсивность облучения составляла 5,41 Вт/м². Рабочую температуру контролировали при 55°C ± 2 для ускорения фотодеструкции.

Механические свойства образцов были охарактеризованы на испытательной машине Instron с тензодатчиком 10 кН в соответствии с ASTM D638M. Скорость крейцкофа составляла 50 мм/мин. Тестер UJ-

40 (завод испытательной машины Чэндэ, Хэбэй, Китай) использовался для измерения прочности на ударную силу Шарпи. Все испытания проводились при 20 °С и относительной влажности 65%.

Результаты и их обсуждение. Изменения механических свойств ПЭ пленок, содержащих ФМ-1, ЭБТ-1 и HALS, соответственно, до и после УФ-облучения показаны на рис. 1 – 6. Согласно кривым на рис. 1 – 3, наблюдалось резкое увеличение предела прочности при растяжении в период облучения 100 ч, после чего прочность на растяжение снижалась при дальнейшем облучении. Это можно объяснить тем, что ПЭ перекристаллизовывался под ультрафиолетовым облучением и термоокислительной средой на ранних стадиях старения, а затем молекулярные цепи ПЭ начали разлагаться по мере увеличения времени облучения. Таким образом, первоначальная кристаллическая структура ПЭ постепенно разрушалась, и прочность на растяжение значительно уменьшалась.

Однако снижение прочности на растяжение в ПЭ с УФ-стабилизаторами было медленнее, чем в чистом нестабилизированном ПЭ, и предел прочности на растяжение увеличивался регулярно, когда содержание добавки увеличивалось.

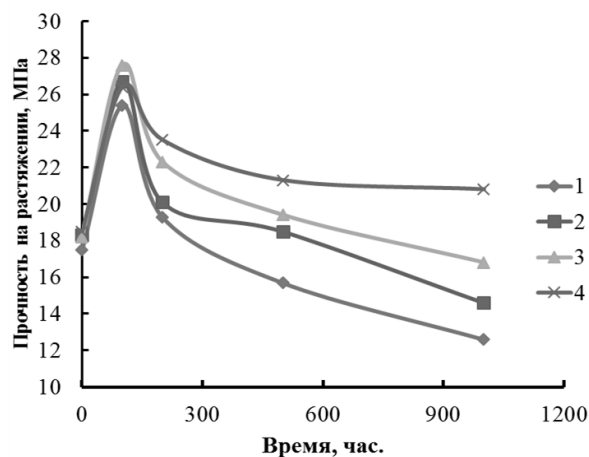


Рисунок 1. Влияние ФМ-1 на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

На рисунках 4–6 показано влияние УФ-стабилизаторов на удлинение при разрыве в стабилизированном ПЭ до и после УФ-облучения. Для большинства образцов удлинение при разрыве быстро снижалось на начальных стадиях старения. Затем оно поднимается до максимума через 200 часов, а затем снова падает.

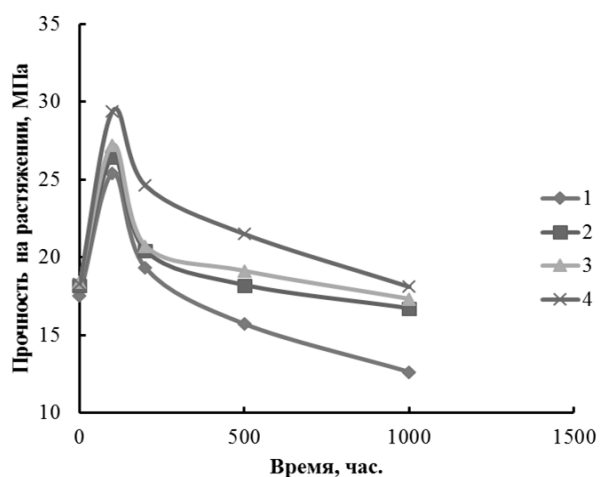


Рисунок 2. Влияние ЭБТ-1 на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

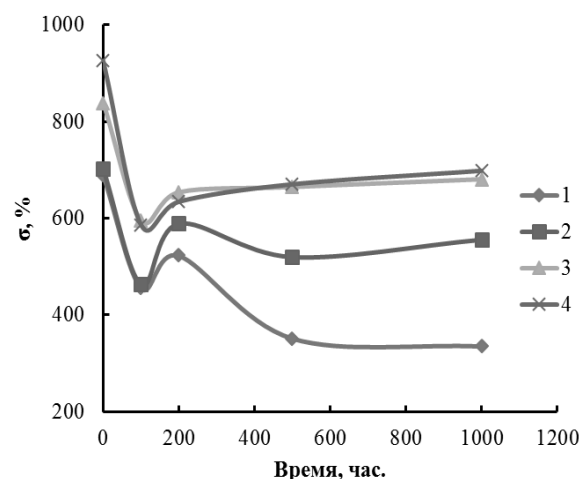


Рисунок 4. Влияние ФМ-1 на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

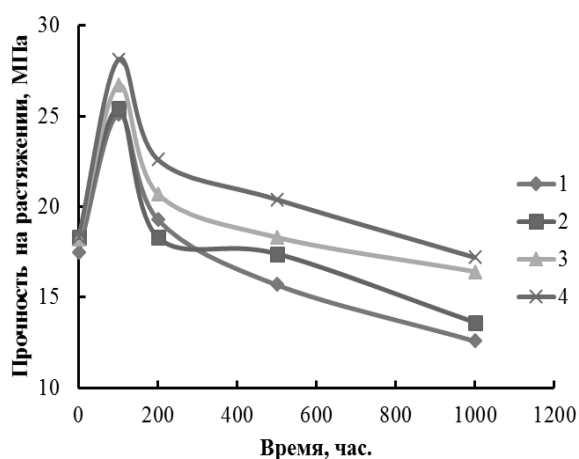


Рисунок 3. Влияние HALS на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

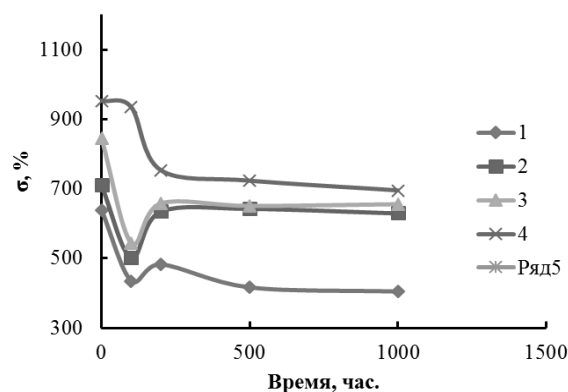


Рисунок 5. Влияние ЭБТ-1 на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что начальное уменьшение разрыва при разрыве не связано с фотодеструкцией в период облучения 100 ч, но из-за увеличения кристалличности, возникающей в результате перекристаллизации ПЭ. Пик через 300 часов можно было бы интерпретировать, что некоторые из обычных кристаллов на поверхности были разбиты на более мелкие кристаллы, что в некоторой степени увеличило долю аморфных областей.

Механизм термоокислительного старения твердых полимеров описывается такой же последовательностью элементарных реакций, как жидкофазное окисление низкомолекулярных органических соединений, специфика твердофазного состояния обуславливает определенные кинетические особенности этих реакций. Например, в органических жидкостях стадия инициирования безактивационна, а в твердых полимерах эта стадия лимитируется микродиффузией кислорода, энергия активации которой составляет 32-43 кДж/моль, а собственно инициирования ~180 кДж/моль.

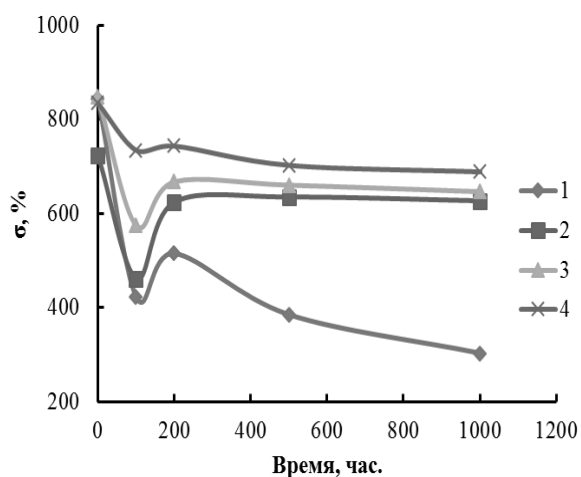


Рисунок 6. Влияние HALS на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%

Развитие кинетических реакций в цепи твердых полимеров приводит к пространственному перемещению свободной валентности, которая, мигрируя,

дает цепь продуктов окисления (в основном это гидропероксиды). Случайная встреча мигрирующих валентностей приводит к обрыву кинетических цепей, который совершается по механизму химической эстафеты. Такой механизм перемещения свободной валентности и обрыва цепей имеет место в полимерах ниже температуры стеклования. Выше этой температуры в эстафетную модель цепного окисления вносит вклад сегментальная диффузия макрорадикалов и макромолекул. Обрыв кинетических цепей является квадратичным.

Заключение. Ультрафиолетовая деструкция является основной причиной механического разрушения чистых образцов полиэтиленовой пленки. После ультрафиолетового облучения в течение 1000 ч относительное удлинение при разрыве составляло всего 698% от стабилизированного образца соответственно. Однако анализ глубины образца показал, что цепное расщепление молекул ПЭ было ограничено в пределах 100 мкм под поверхностью. После облучения ультрафиолетовым излучением деструкция и улутучивание аморфных сегментов в основном происходили на поверхности, а во внутренней части образца происходило кристаллическое переустройство, что приводило к наблюдаемому увеличению кристалличности.

Список литературы:

1. Scott G., Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilisation, Elsevier Applied Science, London and New York, 1990.
2. Butler C.H., Whitmore P.M., Measurement of peroxides in the volatile degradation products of polypropylene photo-oxidation; Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 471-473.
3. Gugumus F., Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 3. Experimental kinetics of product formation; Polym. Degrad. Stab. 76, 1 (2002) 95-110.
4. Gugumus F., Thermolysis of polyethylene hydroperoxides in the melt 5. Mechanisms and formal kinetics of product formation; Polym. Degrad. Stab. 76, 3 (2002) 381-391.
5. Jansson A., Moeller K., Hjertberg T., Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling; Polym. Degrad. Stab. 84 (2004) 227-232.
6. Richaud E., Farcas F., Fayolle B., Audouin L., Verdu J., Hydroperoxide build-up in the thermal oxidation of polypropylene; Polym. Deg. Stab. 92 (2007) 118-124.