

УДК 544.527.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ НОВЫМИ ОЛИГОМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ

Ж.Б. Файзиев, младший научный сотрудник,

Х.С. Бекназаров, д.т.н., ведущий научный сотрудник

Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии

В последние годы наблюдается динамичное повышение спроса на тепличных плёнок, и рынок полимерной пленки на основе полиэтилена развивается очень активно. Вместе с тем из-за возросшей конкуренции между производителями пленочных материалов повышаются и требования, предъявляемые к современной многолетней эксплуатируемой пленке. Так, наряду с барьерной стойкостью, прочностью она должна отвечать и таким повышенным требованиям, как светостойкость, термическая стабильность, включая светостойкость и термостабильность [1].

Среди пленочных материалов, используемых в тепличной промышленности, в настоящее время доминируют многослойные полимерные пленки, хотя всего несколько лет назад зарубежный рынок пленочных материалов был ориентирован главным образом на выпуск трехслойных пленок.

Цель настоящей работы – изучение эксплуатационных свойств однослойных пленок из полиэтилена (ПЭ) марки F-0220 Шуртанского газо-химического комплекса, Пленки из ПЭ и многослойные были изготовлены в АО «Жиззахпластмасса» на экструзионном оборудовании фирмы Windmoller&Holsher (Германия).

Спектральный коэффициент пропускания пленок измерялся на спектрофотометре СФ-46 (ЛО-МО) в диапазоне длин волн $\lambda = 190-700$ нм.

Для ультрафиолетового (УФ) облучения пленочных образцов использовался интегральный свет дуговой разрядной ртутной лампы высокого давления ДРТ-240, лучевой поток которой лежит в диапазоне $\lambda = 240-320$ нм, а его мощность равна 24,6 Вт. Расстояние от лампы до образцов составляло 20 см.

Диаграммы растяжения пленочных образцов регистрировались на разрывной машине Testwinner 992 (Германия). При этом скорость растяжения составляла 50 мм/мин.

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.

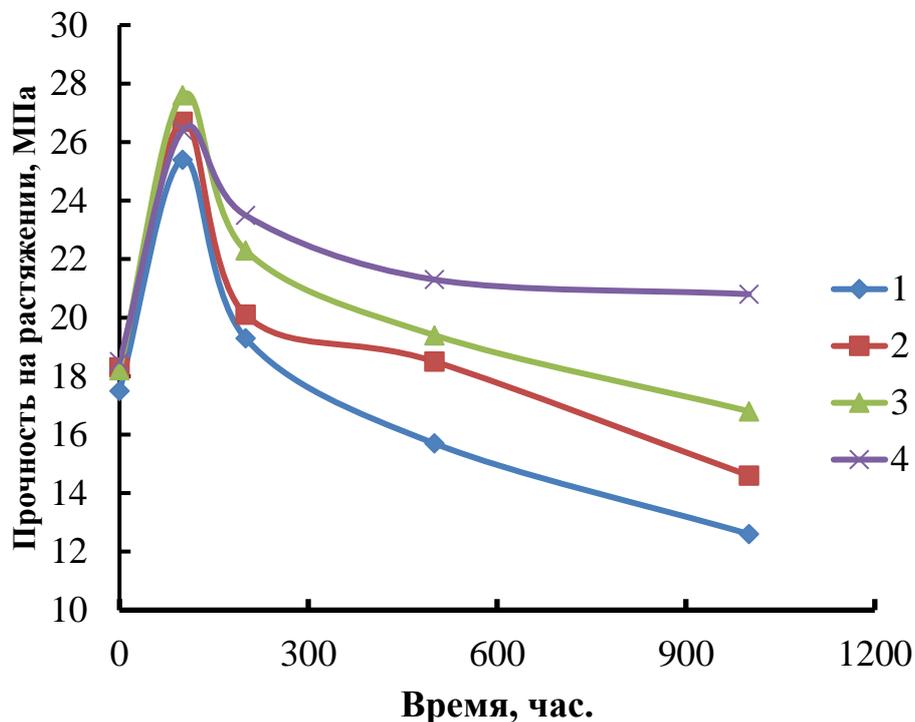


Рис. 1. Влияние ФМ-1 на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

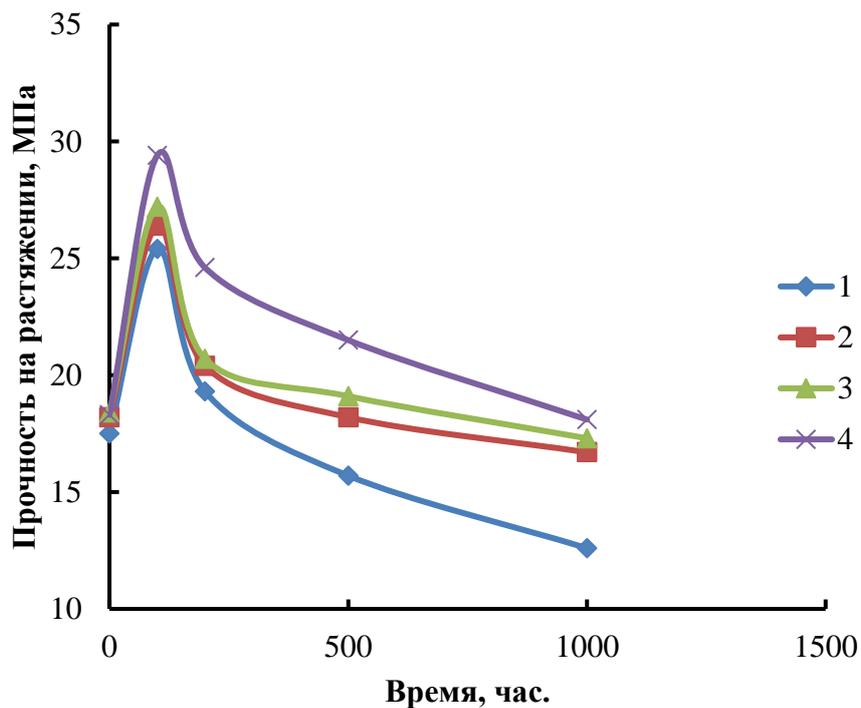


Рис.2. Влияние ЭБТ-1 на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

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 снижались на начальных стадиях старения. Затем он поднялся до максимума через 200 часов, а затем снова падает.

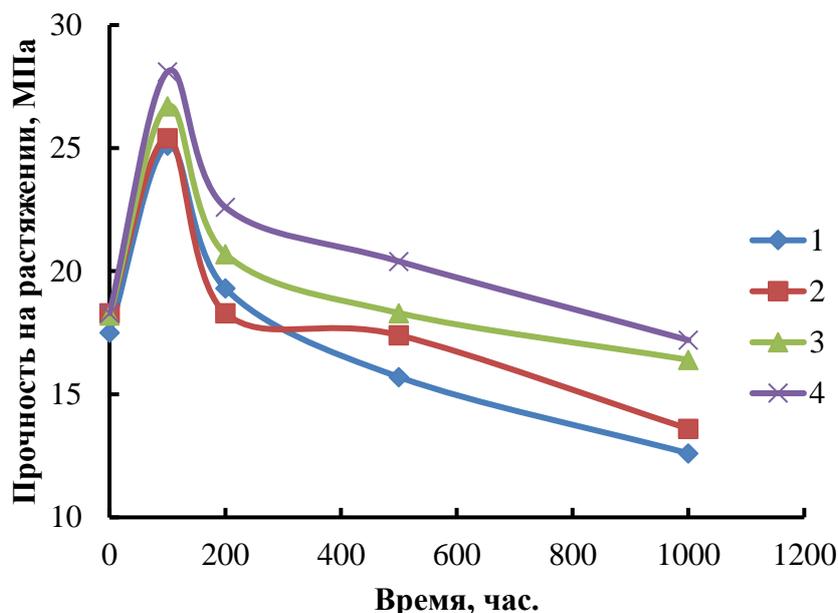


Рис.3. Влияние HALS на прочность на растяжение стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

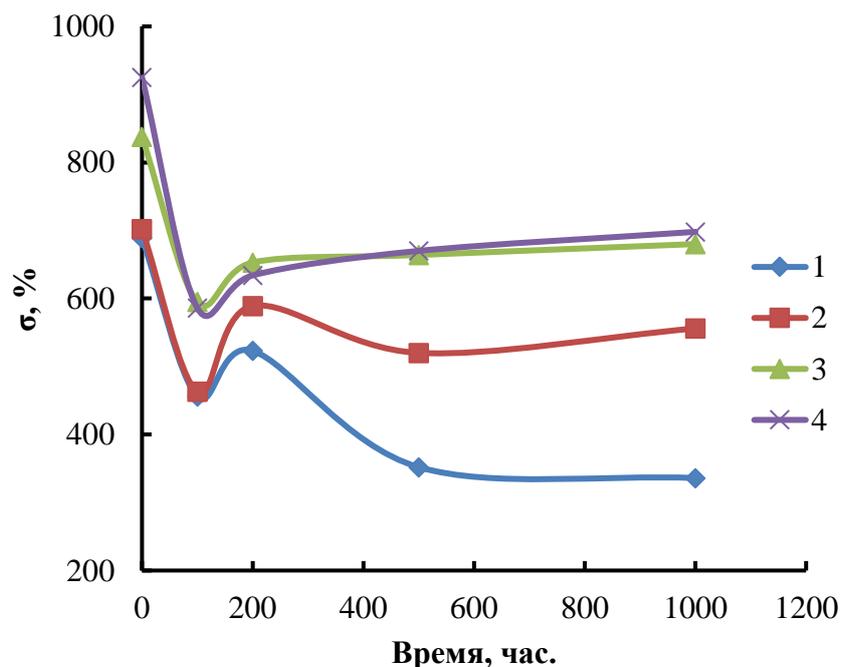


Рис.4. Влияние ФМ-1 на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

Из полученных 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.

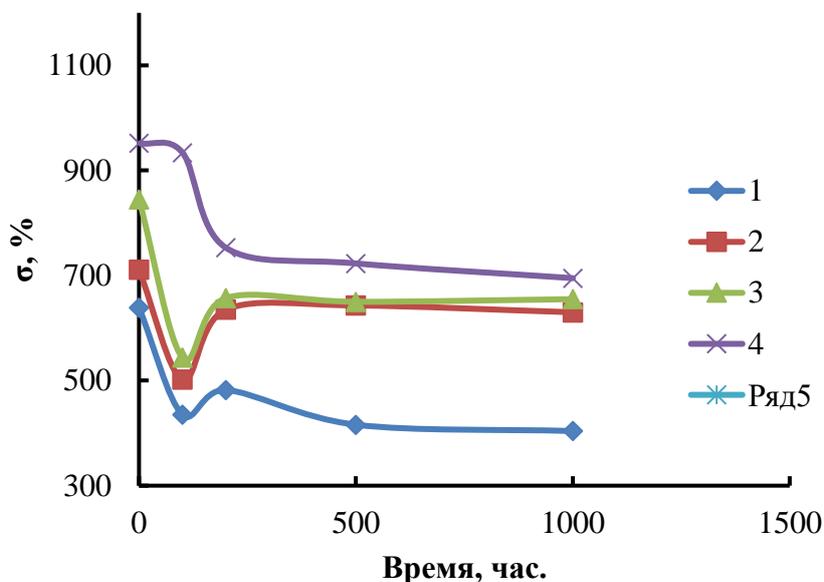


Рис. 5. Влияние ЭБТ-1 на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

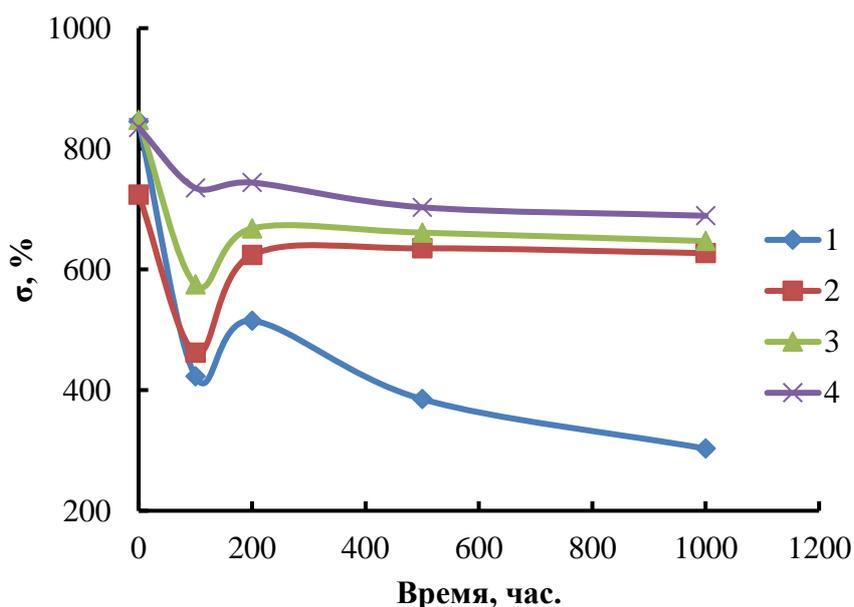


Рис. 6. Влияние HALS на относительное удлинение при разрыве стабилизированного ПЭ после УФ-облучения. 1–0%; 2–0,25%; 3–0,5%; 4–1%.

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.

Развитие кинетических реакций в цепи твердых полимерах 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 улетучивание аморфных сегментов в основном происходили на поверхности, а во внутренней части образца происходило кристаллическое переустройство, что приводило к наблюдаемому увеличению кристалличности.

Список литературы

1. G.Scott, *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.