

УДК 541.128.24 : 547.313

ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКА ИХ СЛУЖБЫ

E. M. Слободецкая

На основе анализа экспериментальных данных о протекании отдельных элементарных актов процесса фотоокисления чистых полиолефинов и рассмотрения кинетики этого процесса в целом показано, что этот процесс представляет собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекисях и карбонильных соединениях и квадратичным обрывом цепи. Имеющихся данных достаточно для описания этого процесса на количественном уровне в любых условиях. Использование этой реакции в качестве модельной позволило выяснить особенности фотоокисления термостабилизированных и ориентированных полиолефинов.

Библиография — 68 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1594
II. Кинетика фотоокисления полипропилена	1595
III. Особенности протекания элементарных актов и их влияние на процесс фотоокисления полиолефинов	1598
IV. Использование модельной реакции фотоокисления полипропилена для изучения влияния на фотоокисление полиолефинов стабилизаторов и ориентационной вытяжки, а также для прогнозирования срока службы этих полимеров	1603

I. ВВЕДЕНИЕ

Полиолефины — традиционный объект исследования процессов старения полимерных материалов. Ежегодно выходят десятки оригинальных работ, посвященных исследованию деструкции, окислению, термо-, фото- и радиационному старению полиолефинов (ПО), и несколько обзоров. Интерес к ПО как к объектам исследования обусловлен рядом причин. С одной стороны, ПО — одни из простейших полимерных молекул, у которых есть хорошо изученные низкомолекулярные аналоги — алифатические углеводороды. С другой стороны, ПО, особенно полипропилен (ПП), сравнительно легко окисляются, что делает проблему стабилизации этого полимерного материала весьма актуальной и одновременно облегчает исследование этого процесса. Кроме того, ПО выпускаются промышленностью в больших масштабах и используются на практике в сравнительно чистом виде, только с добавками стабилизаторов. Это позволяет легко сопоставлять проводимые в лаборатории исследования с результатами натурных испытаний реального полимерного материала.

Обычно ПО эксплуатируются при температуре, значительно более высокой, чем температура их стеклования. Поэтому при описании механизма старения ПО почти не возникает трудностей, характерных для описания твердофазных реакций. Формальная кинетика процесса остается такой же, как в вязкой жидкости или расплаве.

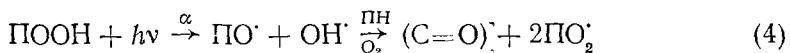
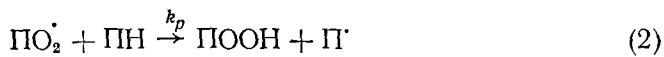
Несколько лет назад нами был опубликован обзор¹, в котором впервые на основе данных о механизме протекания отдельных элементарных актов фотоокисления ПП был «синтезирован» общий механизм всего процесса фотоокисления ПП и было показано, что известные в то время

данные об этом процессе могут быть на количественном уровне описаны в рамках предложенного механизма. Несмотря на сравнительно короткий срок, прошедший с момента опубликования обзора¹, к настоящему времени накоплен большой объем новых экспериментальных данных, подтвердивших выдвинутую тогда гипотезу о механизме процесса фотоокисления ПП и позволяющих теперь рассматривать фотоокисление полипропилена как модельную реакцию, механизм которой выяснен на количественном уровне.

В настоящем обзоре рассматривается вопрос о том, как эта модельная реакция может быть использована для описания кинетики изменения практически важных свойств полиолефинов, для выяснения основных черт механизма действия различных стабилизаторов, для изучения механизма окисления полимеров, находящихся в ориентированном состоянии. Изучение всех этих проблем позволяет вплотную подойти к решению одной из основных задач в исследовании старения полимеров — определению срока службы полимерных материалов, в данном случае на основе полиолефинов.

II. КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ПП

В работе¹ на основе анализа имевшихся к тому времени экспериментальных данных показано, что фотоокисление ПО представляет собой цепной процесс с квадратичным обрывом цепи и вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси. Кинетическая схема этого процесса может быть записана следующим образом:



Здесь S — сенсибилизатор, имеющийся в полимере и обеспечивающий первичное инициирование; PO_2^{\cdot} — свободные перекисные радикалы полимера ПН; $POON$ — гидроперекись; $(C=O)$ — карбонильное соединение; f — вероятность выхода радикалов в объем при фотолизе карбонильного соединения. Над стрелками даны обозначения констант скоростей соответствующих реакций, причем константы скоростей фотохимических реакций α и α' характеризуют вероятность распада вещества в единицу времени под действием света интенсивности I при условии равномерного поглощения света по толщине образца. Величина α связана с квантовым выходом распада на радикалы φ и коэффициентом поглощения ε соотношением:

$$\alpha = \int \varphi I \varepsilon d\lambda. \quad (6)$$

Известно, что изменение концентрации карбонильных соединений в образце не оказывает значительного влияния на скорость фотоокисле-

ния^{2, 3}, поэтому образованием радикалов при фотораспаде С=О можно пренебречь. В этом случае кинетика процесса аналогична известному процессу термоокисления углеводородов⁴. Если принять, что в течение всего процесса выполняется принцип квазистационарности по концентрации перекисных радикалов, то при постоянной интенсивности света кинетика накопления продуктов реакции определяется¹ лишь величиной параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ и вероятностями фотораспада перекисей и карбонильных соединений α и α' :

$$[\text{ПООН}] = [\text{ПООН}]_{\infty} (1 - e^{-\alpha t/2}), \quad (7)$$

$$[\text{C=O}] = \frac{2\alpha}{\alpha'} [\text{ПООН}]_{\infty} \left(1 - e^{-\alpha t} - \frac{4\alpha'}{2\alpha' - \alpha} (e^{-\alpha t/2} - e^{-\alpha' t}) + \frac{\alpha'}{\alpha' - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\alpha' t}) \right). \quad (8)$$

При $\alpha' = 0$ получаем

$$[\text{C=O}] = 2[\text{ПООН}]_{\infty} (\alpha t - (3 - e^{-\alpha t/2}) (1 - e^{-\alpha t/2})),$$

где

$$[\text{ПООН}]_{\infty} = (2k_p^2/\alpha k_t) [\text{ПН}]^2$$

Все параметры, входящие в (7) и (8), могут быть определены независимым образом. Известно⁵, что алифатические гидроперекиси распадаются на радикалы в акте поглощения каждого кванта света, поэтому величина α может быть рассчитана на основе спектральных данных. Для определения величины α' помимо спектральных данных для карбонильных соединений необходимо знать величину квантового выхода φ_1 их распада по реакции типа I по Норришу⁶. Данные о величинах φ_1 для разного типа (С=О) в полиолефинах имеются в литературе (см., например, ^{6, 7}).

Параметр $k_p/\sqrt{k_t}$ определяется из данных по инициированному окислению полимера. Проведенный расчет¹ дал удовлетворительное согласие с результатами экспериментов по окислению чистого ПП⁸; в то время это были единственные известные данные о кинетике фотоокисления ПП, в которых были указаны все необходимые характеристики условий проведения процесса: температура, интенсивность и спектральный состав действующего излучения.

К настоящему времени проведено детальное исследование кинетики фотоокисления ПП под действием света разной интенсивности и разного спектрального состава⁹, существенно расширен диапазон температур, в котором измерены величины параметра $k_p/\sqrt{k_t}$, определены абсолютные значения констант k_p и k_t (табл. 1). Все полученные результаты подтвердили правильность предложенной схемы. В качестве примера на рис. 1 показано, как согласуется расчет с данными по накоплению (С=О) при фотоокислении разных образцов ПП под действием света с длиной волны 254 нм.

Таким образом, стало возможным рассматривать фотоокисление ПП с единой точки зрения как модельный процесс, механизм которого выяснен полностью и на количественном уровне, а константы скоростей всех элементарных процессов определены независимыми методами. Характерной чертой этого процесса является нелинейная связь скорости реакции со скоростью образования активных центров. Благодаря этой нели-

* Распад по Норришу типа II фактически приводит к распаду макромолекулы, но не к расходованию карбонильной группы.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры окисления ПП* и коэффициенты экстинкции разветвляющих продуктов

Параметр	Значения	Ссылки
$k_p/V \bar{k}_t, (\text{л/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$	$17 e^{-6630/RT}$	11
$k_p/V \bar{k}_t, (\text{л/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$	$72 e^{-8500/RT}$	9
$k_p, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$68 \cdot 10^{10} e^{-20840/RT}$	11
$k_p, (\text{л/моль}\cdot\text{с})$	$28,8 \cdot 10^{11} e^{-22700/RT}$	9
$k_t, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	$1,6 \cdot 10^{21} e^{-28500/RT}$	12
$k_p/V \bar{k}_t, (\text{л/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$ при 20°C	$2 \cdot 10^{-4}$	11
$k_p/V \bar{k}_t, (\text{л/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$, при 20°C	$4 \cdot 10^{-5}$	9
$k_p/V \bar{k}_t, (\text{л/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$, при 20°C	$1 \cdot 10^{-4}$	10
$k_p, \text{л/моль}\cdot\text{с}$ при 20°C	$2,4 \cdot 10^{-4}$	11
$k_p, \text{л/моль}\cdot\text{с}$, при 20°C	$9 \cdot 10^{-5}$	9
$k_t, \text{л/моль}\cdot\text{с}$, при 20°C	1,2 0,15	12 2
$\epsilon_{\text{ПООН}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 254 нм	12,5	5
$\epsilon_{\text{ПООН}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 313 нм	0,252	5
$\epsilon_{\text{ПООН}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 365 нм	0,01	5
$\epsilon_{\text{C=O}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 254 нм	8	5
$\epsilon_{\text{C=O}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 313 нм	10	5
$\epsilon_{\text{C=O}}, \text{л/моль}\cdot\text{см}$, при 365 нм	0,44	5

* Все значения параметров рассчитывали с учетом того, что окисление развивается только в аморфной части полимера¹⁸.

нейности кинетика данного процесса качественно отличается от кинетики процессов, описываемых как элементарная реакция *n*-го порядка.

Так, например, ПП не поглощает свет с длиной волны больше 200 нм ; тем не менее он хорошо окисляется под действием этого света. Это объясняется не недостаточной чистотой полимера, а тем, что гибель радикалов осуществляется по реакции второго порядка. При малых скоростях инициирования длина цепи окисления стремится к бесконечности. Вследствие этого решение описывающих кинетику процесса дифференциальных уравнений при малых скоростях инициирования неустойчиво, и даже при малых скоростях побочных процессов концентрация гидроперекиси нарастает достаточно быстро; также быстро устанавливается квазистационарная концентрация перекисных радикалов.

Строгий анализ данной кинетической схемы показал¹⁴, что для большинства углеводородов и полимеров уменьшение скорости первичного инициирования не может существенно изменить период индукции окисления, определяемый как время накопления гидроперекиси в концентрации $\sim 10^{-2} M$.

Другим своеобразным следствием квадратичного обрыва цепей окисления является малая зависимость стационарной скорости фотоокисления от интенсивности света. Через некоторое время после начала окисления (при $t \gg 1/\alpha$) накопление гидроперекиси практически полностью прекращается, устанавливается ее квазистационарная концентрация. Эта концентрация в соответствии с уравнением (8), обратно пропорциональна интенсивности света. Скорость же образования карбонильных соединений, которая в данных условиях является мерой скорости окис-

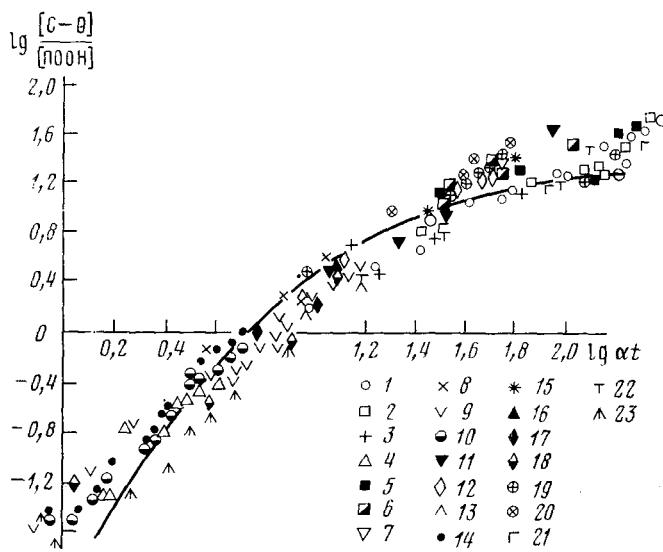


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления карбонильных соединений при фотоокислении различных образцов ПП. Интенсивность падающего света $I \cdot 10^{-15}$, квант/см²·с: 1, 5, 11, 15—4; 2, 6, 12, 16—2; 3, 7, 13, 17—0,5; 19—0,7; 8—0,44; 4, 9, 18—0,16; 10, 14—0,04; 20—0,63; 21—4; 22—2; 23—0,04 (21—23 — крупносферолитные образцы); сплошная линия — расчетная кривая⁹

ления, пропорциональна концентрации гидроперекиси и интенсивности света, т. е. от интенсивности света не зависит*.

В рамках рассмотренной схемы стационарные концентрации перекиси и карбонильных соединений определяются соотношениями:

$$[POOH]_{стаци} = [POOH]_{\infty} \frac{2\theta + f}{2\theta - f}, \quad (9)$$

$$[C=O]_{стаци} = [POOH]_{\infty} \frac{\alpha}{\alpha'} 4 \frac{2\theta + f}{(\theta - f)^2}, \quad (10)$$

где θ — вероятность гибели карбонильного соединения в клетке при распаде по реакции типа I по Норришу. В¹⁵ с помощью уравнений (9) и (10) определены величины θ и f для ПП ($\theta=0,75$; $f=0,15$).

В¹⁶ показано, что такое рассмотрение, не учитывающее расхода окисляемого вещества, справедливо только при рассмотрении фотоокисления; при термоокислении обычно значение $[POOH]_{\infty}$ сравнимо с $[RH]$.

Таким образом, фотоокисление ПП представляет собой процесс, который протекает несмотря на то, что исходное вещество не поглощает света, и стационарная скорость этого процесса не зависит от интенсивности света.

III. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ФОТООКИСЛЕНИЯ ПО

В ходе изучения элементарных реакций в ПО выяснены некоторые особенности их протекания и количественные характеристики. В данном разделе рассматривается, при каких условиях и каким образом эти особенности могут оказывать влияние на процесс фотоокисления ПО.

* На самом деле рост концентрации карбонильных соединений ограничен их фото-распадом, в результате которого образуется некоторое количество свободных радикалов, что ведет к небольшому росту квазистационарной концентрации гидроперекиси.

1. Первичное инициирование

По мнению ряда авторов, причина низкой светостойкости ПО заключается в сенсибилизирующей роли примесей, попадающих в полимер в ходе синтеза и переработки^{17, 18}. В качестве таких сенсибилизаторов рассматривались комплексы с переносом заряда между полимером и кислородом¹⁹⁻²¹, доноры синглетного кислорода²²⁻²⁵, примеси ароматических соединений^{26-28, 34}, остатки катализаторов²⁹⁻³¹, ненасыщенные карбонильные соединения¹⁸. Показано, что в определенных условиях эти соединения могут быть источниками свободных радикалов. Однако, оценивая влияние этих примесей на процесс фотоокисления ПО, необходимо сравнивать эффективность их действия с эффективностью протекания других стадий процесса, в первую очередь со стадией разветвления.

В большинстве случаев такая оценка не проводилась, что приводит к видимому противоречию между имеющимися в литературе данными. Так, например, показано, что при фотолизе ароматических³⁴ или карбонильных¹⁸ соединений образуются свободные радикалы. В то же время показано, что в ряде случаев наличие этих примесей не влияет на процесс фотоокисления¹⁸. Это видимое противоречие связано с тем, что из ароматических соединений свободные радикалы образуются при низких температурах в двухквантовых процессах, которые не протекают в ходе фотоокисления ПО при близких к комнатной температурах. Карбонильные соединения действительно являются источниками свободных радикалов, но наряду с ними при фотоокислении ПО образуется значительно более эффективный источник свободных радикалов — гидроперекись, поэтому роль сенсибилизации карбонильными соединениями несущественна.

В работе³³ специально анализируется вопрос о возможной роли доноров синглетного кислорода в процессе фотоокисления ПО и каучуков. Предполагают, что инициирующая функция $^1\text{O}_2$ состоит в том, что при его взаимодействии с непредельными соединениями может образовываться гидроперекись, которая является дополнительным источником свободных радикалов. В³³ показано, что введение доноров синглетного кислорода не ускоряет процесса фотоокисления исследовавшихся полимеров, идущего под действием достаточно коротковолнового УФ-излучения. На этом основании авторы³³ делают вывод о том, что $^1\text{O}_2$ не участвует в фотоокислении каучуков и ПО. Как показано в³³, этот вывод справедлив только при условии, что на полимер действует достаточно коротковолновое УФ-излучение, эффективно поглощаемое гидроперекисью. Для количественной оценки влияния синглетного кислорода необходимо сравнивать скорость (w_0), с которой он образует гидроперекись, со скоростью ее образования в реакции продолжения цепи. Для фотоокисления ПП влиянием $^1\text{O}_2$ можно пренебречь, если

$$\frac{k_p}{V k_t} \sqrt{2\alpha [\text{POOH}]} \gg w_0. \quad (11)$$

Следовательно, на начальных стадиях процесса влияние синглетного кислорода всегда может проявляться; оно исчезает при условии

$$(1 - e^{-\alpha t/2}) \approx \frac{\alpha t}{2} \gg \frac{w_0 k_t}{2 k_p^2}. \quad (12)$$

Соответственно с этим ролью доноров синглетного кислорода можно пренебречь тогда, когда концентрация продуктов реакции z превысит неко-

торый предел:

$$[\text{ПООН}] > \frac{w_0^2 k_t}{2\alpha k_p^2}, \quad (13)$$

$$z > \frac{w_0^2 k_t^2}{2\alpha k_p^4},$$

где z — концентрация продукта реакции, образующегося в реакции обрыва цепи.

Аналогично можно оценить сенсибилизирующую активность примесей, генерирующих свободные радикалы. В¹ показано, что роль этих примесей становится несущественной при

$$\alpha t \gg \frac{\sqrt{w_i}}{k_p / \sqrt{k_t}}. \quad (14)$$

Вместо (13) в этом случае имеем

$$[\text{ПООН}] > \frac{w_i}{2\alpha}, \quad (15)$$

$$z > \frac{w_i^{3/2}}{\alpha k_p / \sqrt{k_t}}.$$

Данных о количественной оценке роли сенсибилизирующих примесей в фотоокислении в настоящее время практически нет. Поэтому, как и в¹, можно говорить лишь о том, что при фотоокислении под действием УФ-излучения, поглощаемого перекисями, роль сенсибилизации и ${}^1\text{O}_2$ несущественна, так как имеющиеся данные могут быть объяснены без их учета и так как на кинетических кривых накопления продуктов реакции отчетливо видно ускорение процесса, что невозможно в случае сенсибилизированного примесями процесса.

Под действием ближнего УФ- ($> 360 \text{ нм}$) и видимого света, который не поглощается гидроперекисями, фотоокисление может стать сенсибилизированным. На это указывают и рассмотренные выше критерии (12) — (15).

2. Продолжение и обрыв кинетической цепи

Кинетика цепного окисления обычно мало зависит от абсолютных величин констант скорости реакций продолжения (k_p) и обрыва (k_t) цепи. При выполнении принципа квазистационарности по концентрации радикалов кинетика определяется величиной параметра $k_p / \sqrt{k_t}$. Величина этого параметра может быть определена разными способами по данным о кинетике термо- и фотоокисления ПО.

В последнее время значительно расширился диапазон температур, в котором измерена величина этого параметра для ПП. На рис. 2 эти данные приведены в координатах уравнения Аррениуса. Видно, что почти все имеющиеся данные описываются единой зависимостью *; лишь при низких температурах имеется некоторая тенденция к росту энергии активации.

Методом ЭПР проведены измерения абсолютной величины константы скорости обрыва цепи. Обнаружено, что скорость реакции обрыва

* Из зависимости несколько выпадают лишь данные работы¹¹.

цепи сильно зависит от температуры^{12, 35}, на нее оказывает влияние молекулярная подвижность среды³⁶, концентрация гидроперекисных групп в полимере³⁷. Проведенное параллельно измерение параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ в тех же системах показало³⁸, что все эти факторы оказывают малое влияние на его величину. С чем связан такой своеобразный компенсационный эффект, в настоящее время не установлено. Тем не менее кинетика окисления ПП может быть описана практически в любых условиях с использованием одного значения параметра $k_p/\sqrt{k_t}$.

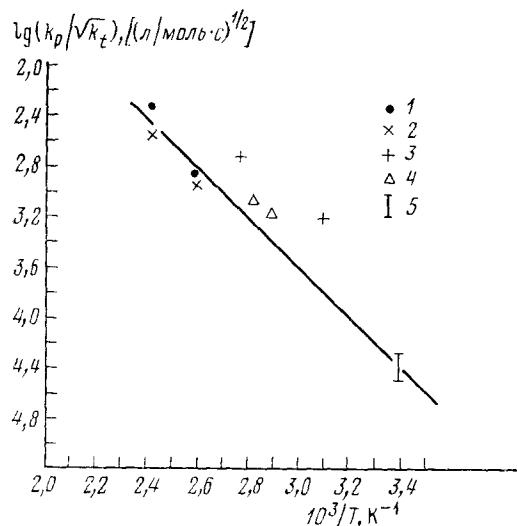


Рис. 2. Зависимость величины параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ для окисления ПП от температуры по данным⁶⁸—1; по¹⁶—2; по¹¹—3; по¹⁰—4; по⁹—5

Данные о величине параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ для других ПО значительно меньше. Известно, что в случае полиэтилена (ПЭ) величина этого параметра различна для полиэтилена низкого (ПЭНД) и высокого давления (ПЭВД). Это объясняют тем, что ПЭВД содержит большее число третичных атомов водорода, которые лучше взаимодействуют с перекисными радикалами³⁸. Известно также, что при фотоокислении ПЭ образу-

ТАБЛИЦА 2
Влияние пластификатора и гидроперекиси на кинетические параметры окисления ПП³⁸

Параметр*	Значение параметра
$k_p/(k_p)_0$	в присутствии 1 М <i>o</i> -дихлорбензола 5,3
$k_t/(k_t)_0$	11
$(k_p/\sqrt{k_t})/(k_p/\sqrt{k_t})_0$	1,6
$k_t, л/моль·с$	в присутствии ПООН** 170 (0,25); 42 (2,5); 5,2 (10)

* Индекс «0» относится к ПП, не содержащему пластификатор.

** В скобках приведены значения $[POON] \cdot 10^2, M$.

ется гораздо меньше гидроперекисей, чем в случае ПП. Это связано с меньшим значением величины параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ для ПЭ. При термоокислении величина параметра $k_p/\sqrt{k_t}$ для ПЭВД измерена в расплаве³⁹; кроме того, в⁴⁰ имеются данные по накоплению гидроперекиси ПЭВД при 150—170° С. Из этих данных в⁴¹ определена величина этого параметра для ПЭВД:

$$\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} [\text{ПН}] = 34e^{-7000/RT}.$$

В⁴¹ изучали фотоокисление ПЭВД и ПЭНД при комнатной температуре. Величина $(k_p/\sqrt{k_t}) \cdot [\text{ПН}]$ оказалась равной $1 \cdot 10^{-4}$ (моль/л·с)^{1/2}, что практически совпадает с экстраполированным на комнатную температуру значением этого параметра, полученным в работе⁴⁰.

3. Фоторазветвление

Основной реакцией фотоинициирования при фотоокислении ПО является фотолиз ПООН. Эта реакция протекает с квантовым выходом, равным единице, и с образованием двух свободных радикалов⁵. Наличие карбонильных соединений не оказывает влияния на скорость этой реакции. Так, изменение концентрации карбонильных соединений на порядок не влияет на фотолиз ПООН в ПП⁴².

Отсутствие инициирующего действия (С=О) в ПП связано с малой величиной выхода в объем радикалов при их фотолизе ($f_{20^\circ} = 0,15^2$). Несколько сложнее обстоит дело в случае ПЭ. Так как концентрация гидроперекиси в ПЭ очень мала и часто не может быть определена аналитически, в ряде работ встречались предположения о том, что именно (С=О)—разветвляющий агент в ПЭ⁴³.

Известно⁴⁴, что при введении 1% групп С=О в ПЭ полимер становится фоторазрушим и теряет свои прочностные свойства гораздо быстрее, чем чистый ПЭ. С другой стороны, в^{40, 45} показано, что скорость окисления предварительно термоокисленных образцов меняется симбатно содержанию в них гидроперекиси (концентрации гидроперекиси в них менялись от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-2} M$). По данным⁴¹, при облучении ПЭ светом с длиной волны 254 нм основными разветвляющими агентами также являются гидроперекиси. Анализ литературных данных показывает, что причина этого заключается (так же, как в случае ПП) в малом выходе радикалов при фотолизе карбонильных соединений (см. табл. 3).

Наблюдаемые противоречия можно объяснить следующим образом. Фотолиз карбонильных соединений при облучении ПЭ коротковолновым и в особенности длинноволновым светом происходит весьма эффективно. При фотолизе срединных кетонов по реакции типа II по Норришу про-

ТАБЛИЦА 3
Значения квантовых выходов фотораспада алифатических кетонов в ПО

Полимер	Кетон	Φ_I	Φ_{II}	f	$f\Phi_I$	Метод определения Φ	Ссылки
ПП	срединный	0,08	0,007	0,15	0,01	анализ летучих продуктов и потеря в массе при фотолизе	6
ПП	концевой	0,008	0,09	—	—	то же	6
ПЭ	срединный	0,025	—	—	0,003	изменение молекулярной массы	46

* Здесь Φ_{II} — квантовый выход распада по реакции Норриша типа II.

исходят разрывы полимерной цепи. Таким образом, разрушение полимера происходит в двух параллельных процессах: в радикальной реакции фотоокисления и в безрадикальном распаде кетонов. Очевидно, что относительный вклад этих процессов будет определяться условиями облучения, а также концентрацией кетонов в ПЭ. Например, как показывает расчет* для реально используемого ПЭ, содержащего $10^{-2} M$ кетонов, роль второго процесса при любом спектральном составе падающего света мала. При облучении длинноволновым светом ПЭ, содержащего $\sim 0,5 M$ кетонов, вклады обоих процессов сравнимы. Этим и объясняется быстрое разрушение сополимера этилена и СО. Выход же радикалов в объем при фотолизе кетонов невелик; они дают малый вклад в скорость образования радикалов в ПЭ, поэтому, в частности, практически не влияют на скорость фотоокисления ПЭ.

Итак, проведенный выше анализ данных о механизме и количественных характеристиках элементарных реакций, которые могут протекать в ходе фотоокисления ПО, показал, что в обычных условиях кинетика этого процесса определяется лишь характеристиками фотораспада гидроперекисей и карбонильных соединений и величиной параметра $k_p/\sqrt{k_t}$.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПП ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ПО СТАБИЛИЗАТОРОВ И ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ, А ТАКЖЕ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ЭТИХ ПОЛИМЕРОВ

Знание механизма фотоокисления чистого полипропилена на количественном уровне позволяет использовать эту реакцию как модельную, позволяющую выяснить детали более сложных процессов, которые протекают как в данной полимерной матрице, так и в других матрицах сходного строения.

1. Особенности окисления ориентированных ПО

Ориентационная вытяжка широко применяется в промышленности для получения высокомодульных особо прочных волокон и пленок⁴⁷, которые находят применение в различных областях техники. В частности, ориентированные пленки ПП (ОПП) применяются в качестве упаковочных материалов в пищевой промышленности, для упаковки гигроскопических реагентов, медикаментов, в качестве изоляционных и защитных материалов и т. д.⁴⁸ Практическое использование этих материалов показало, что по сравнению с изотропными (ИПП), они обладают не только лучшими физико-механическими свойствами, но также более устойчивы по отношению к термоокислению⁴⁷. В последнее время появился ряд работ, авторы которых делают попытку найти причины такой своеобразной структурной стабилизации^{49–51}.

Ниже показано, как данные о механизме фотоокисления изотропных ПО удалось использовать для выяснения основных стадий процесса окисления ориентированных полимеров (ОПО).

Полиолефины являются полукристаллическими полимерами, степень кристалличности которых обычно лежит в пределах 60–70%. При вытяжке кристаллических ПО ориентируются их кристаллическая и аморфная части, причем ориентация кристаллитов практически завершается при малых кратностях вытяжки ($\lambda=4–5$), а при более высоких кратностях все изменения происходят в аморфной части материала⁵².

* Расчет см. Е. М. Слободецкая, Т. В. Магомедова, О. Н. Карпухин, В. Г. Протасов, Высокомол. соед., в печати.

Ориентированные волокна и пленки имеют фибрillярное строение, т. е. полимер состоит из микрофибрill диаметром ~ 100 Å и длиной несколько микрон, в которых чередуются аморфная и кристаллическая части. Средняя периодичность в фибрillах ПО (так называемый большой период) составляет ~ 100 Å и зависит в основном от температуры вытяжки. Доля аморфных участков в большом периоде обратно пропорциональна степени кристалличности полимера и в промышленных ПО обычно составляет 0,3—0,5 его величины. В состав кристаллита обычно входят части нескольких макромолекул. Следовательно, большое количество молекул в аморфной части является «проходными», т. е. проходящими из одного кристаллита в другой через аморфную прослойку. Действительно, по данным⁵³ 80—90% молекул в аморфной части является проходными, и лишь 10—20% образуют свободные концы и петли полимерных молекул, выступающие за пределы одного кристаллита. Таким образом, почти каждая макромолекула разными своими частями одновременно входит в состав нескольких кристаллитов и содержит несколько проходных цепей. Наличие большого числа проходных цепей обуславливает увеличение прочности ориентированных полимеров по сравнению с изотропными; по данным⁵², прочность волокон меняется симбатно степени ориентации макромолекул в аморфной части.

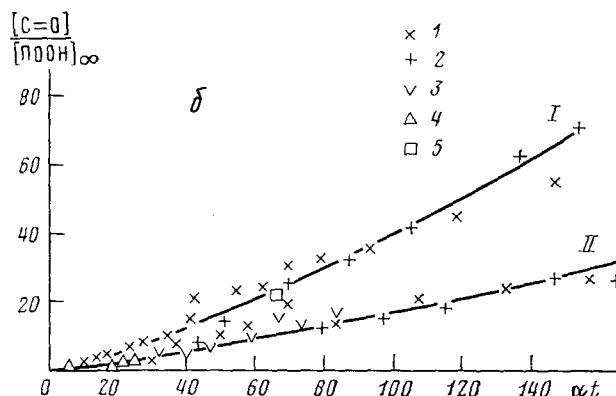
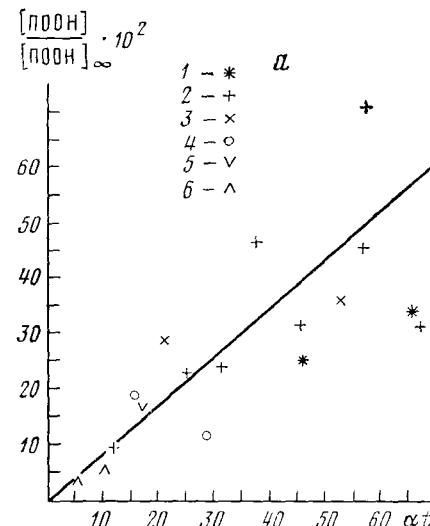
Поскольку кристаллическая часть образцов не окисляется в силу того, что молекула кислорода не может проникнуть вглубь кристаллита, окисление ОПО развивается в их аморфной части¹³. По данным работы⁵⁴, значительные изменения коэффициентов диффузии и растворимости газов в аморфной части ОПЭ наблюдают лишь при $\bar{\lambda} > 12$. Это свидетельствует о том, что при $\bar{\lambda} = 4—5$ ориентация затрагивает лишь небольшую долю проходных цепей, а остальная их часть остается в том же состоянии, что и до ориентации. При нагревании ориентированного полимера при высокой температуре происходит частичная разориентация его аморфной части, степень которой зависит от условий отжига — температуры, времени отжига, напряженности макромолекул. Разориентация обусловлена «выдергиванием» проходных цепей из кристаллитов или «проскальзыванием» их друг относительно друга. Изометрический отжиг приводит также к разориентации аморфной части полимера, но усадка происходит по ширине и толщине образца. О разориентации аморфной части ОПО свидетельствует уменьшение в них усадочных напряжений⁵⁵, величина которых может служить мерой ориентации аморфной части полимера.

Основной особенностью окисления ОПП по сравнению с изотропным полипропиленом (ИПП) является то, что в нем при прочих равных условиях ПООН накапливается в значительно меньшей концентрации. Уменьшение скорости накопления ПООН связано не с общим уменьшением скорости процесса, что также имеет место при термоокислении, а с качественным изменением состава продуктов окисления.

При термоокислении ОПП уменьшается выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода от практически равного единице выхода для ИПП до 0,13 для ОПП с $\bar{\lambda} = 4—5$ и до 0,05 для ОПП с $\bar{\lambda} = 9$ ⁵¹. При фотоокислении ОПП с $\bar{\lambda} = 4—5$ скорость накопления ПООН в начале процесса уменьшается по сравнению с ИПП в сотни раз, а скорость образования карбонилсодержащих соединений почти не изменяется (рис. 3). Изометрический отжиг при 165° полностью устраняет особенности окисления ОПП⁵⁰. Эти результаты говорят о том, что изменения физической структуры аморфной части ПП кардинальным образом изменяют механизм процесса окисления.

Малое изменение скорости накопления карбонильных соединений при фотоокислении ОПП по сравнению с ИПП при почти полном отсутствии ПООН в начале процесса можно объяснить, предположив, что в этом случае важным источником свободных радикалов становится фотораспад карбонильных соединений или что карбонильные соединения при фотоокислении ОПП образуются в реакции продолжения цепи. Об увеличении выхода в объем радикалов при фотолизе напряженных полимеров свидетельствуют данные работы⁵⁷⁻⁵⁹, где наблюдали методом ЭПР

Рис. 3. Кинетика накопления ПООН (a) и карбонильных соединений (b) при фотоокислении ОПП светом с длиной волны 254 нм¹⁵. Интенсивность падающего света $I \cdot 10^{-15}$ квант/см²·с равна a: 1—3,3; 2—1,5; 3—0,75; 4—0,6; 5—0,46; 6—0,15; степень вытяжки λ = 4—5; б: 1—4; 2—1; 3—0,74; 4—0,3; 5—0,08; степень вытяжки λ : I—4—5; II—9—10



увеличение концентрации радикалов при фотолизе напряженных ПА и ПММА по сравнению с ненапряженными. Величину выхода в объем радикалов при фотолизе кетонов в ОПП определили¹⁵, исходя из предположения, что в ОПП имеется два сорта карбонильных соединений. Часть карбонильных групп располагается на вытянутых полимерных цепях, и при их фотораспаде $f=2$, а часть располагается на невытянутых цепях и обладает теми же свойствами, что в ИПП. Эффективную величину f находили, сопоставляя скорость накопления карбонильных соединений с наличной концентрацией ПООН в ОПП. Оказалось, что величина f увеличивается по сравнению с ИПП почти на порядок и достигает значения $f=2$ в начале процесса.

Появление второго источника свободных радикалов в ОПП — карбонильных соединений приводит к тому, что ориентация ПП не всегда увеличивает его стабильность. Так, под действием света с $\lambda=254 \text{ нм}$ скорости накопления карбонильных соединений в ОПП ($\bar{\lambda}=4,5$) и в ИПП практически совпадают, а под действием света с $\lambda>300$ фотоокисление ОПП протекает существенно быстрее, чем ИПП⁵⁶. Этот результат легко объясняется тем, что коэффициенты поглощения ПООН и карбонильных соединений на длине волны 254 нм почти совпадают, а при $\lambda>300 \text{ нм}$ карбонильные соединения поглощают свет почти в 20 раз лучше, чем ПООН (см. табл. 1).

При термоокислении ориентация ПО всегда увеличивает их стабильность, так как новый источник свободных радикалов в этом процессе не появляется.

В ходе окисления ОПП происходит разрыв ориентированных макромолекул и, как следствие этого, постепенная разориентация аморфной части (химическая релаксация); скорость накопления ПООН увеличивается, увеличивается ее выход на моль поглощенного кислорода⁵⁰, уменьшается эффективный выход свободных радикалов в объем при фотораспаде карбонильных соединений⁵⁶.

Однако, несмотря на то, что получен большой и разнообразный материал о кинетике окисления ОПП, в настоящее время механизм этого процесса на количественном уровне не установлен, ясны только основные его черты.

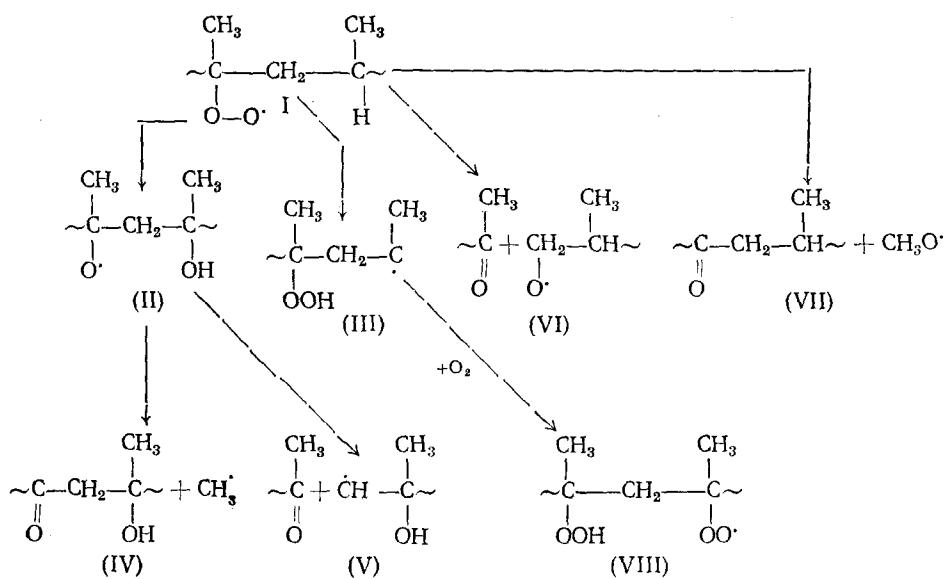
1. Окисление ОПП протекает по цепному механизму с квадратичным обрывом цепи.

2. При фотоокислении ОПП важную роль играет образование свободных радикалов при фотораспаде карбонильных соединений, поэтому в зависимости от интенсивности и спектрального состава действующего на полимер излучения ориентация ПП может приводить как к уменьшению, так и к увеличению скорости фотоокисления, в то время как термоокисление ПП всегда тормозится при его ориентации.

3. В ходе окисления происходит постепенная разориентация аморфной части ОПП, и качественные различия в окислении ОПП и ИПП постепенно уменьшаются.

Полученные результаты, казалось бы, можно было объяснить в предположении, что ориентированные проходные цепи в ОПП играют роль своеобразных ингибиторов, обрывающих цепи окисления. Однако такой механизм процесса должен был бы приводить к тому, что кинетика фотоокисления определялась бы дозой падающего на образец света, так как при линейном обрыве цепи скорость образования любых продуктов реакции линейно связана со скоростью инициирования. Между тем такой вывод не согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Так, при фотоокислении ОПП эффективность образования карбонильных соединений (на квант падающего на образец света) тем выше, чем ниже интенсивность облучения⁵⁶. Этот результат можно объяснить, только если предположить, что разветвляющие продукты — карбонильные соединения — накапливаются в реакции продолжения цепи цепной реакции с квадратичным обрывом, или какой-либо более сложной кинетической схемой, в которой важную роль играет взаимодействие между продуктами реакции. Такой механизм образования карбонильных соединений в реакции продолжения цепи можно построить, предполагая, что перекисный радикал на напряженной цепи неустойчив и изомеризуется или распадается, давая в конце концов карбонильное соединение.

Формально можно предложить следующие различные пути такой изомеризации:



В⁴⁹⁻⁵¹ рассматривается последовательная изомеризация радикалов (I)→(III)→(II), с которой конкурирует окисление радикала (III), ведущее к образованию ПООН (VIII). Доказательством этого механизма авторы⁶⁰ считают обнаруженное ими увеличение выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода с ростом давления O_2 от 150 до 600 $мм рт. ст.$ Такой вывод представляется неоднозначным, так как кислород ускоряет окисление любых алкильных радикалов, и рост выхода ПООН может быть объяснен наличием конкуренции реакции окисления лабильных алкильных радикалов с их взаимодействием с напряженными полимерными цепями. Константа скорости последней реакции должна значительно превосходить константу скорости продолжения цепи в ИПП, иначе из-за того, что большинство цепей в ОПП не напряжены, скорости окисления ОПП и ИПП отличались бы друг от друга незначительно. В связи с этим роль конкуренции этих реакций должна сказываться при значительно больших давлениях кислорода, чем в случае конкуренции аналогичных реакций в ИПП с участием ненапряженной цепи. Как известно⁴, эта реакция существенна в ИПП лишь при $p_{O_2} < 100$ $мм рт. ст.$ При больших p_{O_2} влияние кислорода определяется конкуренцией реакций образования блочных гидроперекисей и передачи валентности алкильным радикалом на другую макромолекулу⁶⁰. При окислении ОПП эти реакции, по-видимому, имеют меньшее значение, так как образование ПООН не является основным путем окисления ОПП.

2. Прогнозирование кинетики изменения практически важных свойств ПО на основе знания механизма его старения

Из изложенного выше материала видно, что обычно исследования механизма старения ПО посвящены изучению изменения их химического состава. При этом исследовались взаимное превращение активных центров, ведущих процесс, и накопление продуктов реакции. Между тем для практики обычно интересно не изменение состава ПО, а изменение их физико-механических характеристик.

В то же время известно, что кинетика изменения физико-механических свойств ПО часто не определяется изменением их состава. Очевид-

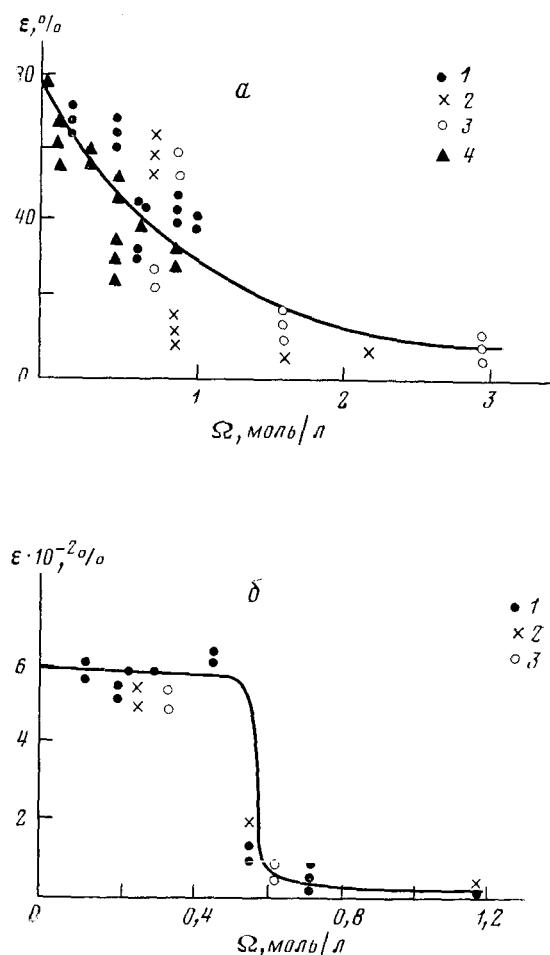


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения от дозы радикалов Ω : а — трижды ориентированный и отожженный образец; б — ИПП. Интенсивность падающего света $1 \cdot 10^{-15}$ квант/см 2 . с: 1—4; 2—0,7; 3—0,24; 4—4 (в присутствии 0,15 М метилоксса)⁹

но, что изменение физико-механических свойств ПО и изменение их состава в ходе старения вызывается одними и теми же элементарными процессами, поэтому для того, чтобы предсказать кинетику изменения практически важных свойств полимера, необходимо выяснить, какой элементарный процесс является первопричиной изменения их свойств. Это удалось выяснить при изучении фотоокисления ПП и ПЭ.

Особенностью этого процесса является то, что продукты реакции накапливаются более эффективно при меньших интенсивностях света, когда разветвляющий продукт (гидроперекись) образуется в процессе с более длинными цепями. Из имеющихся в литературе данных видно⁴¹, что эта же закономерность качественно выполняется при рассмотрении кинетики изменения молекулярного веса и механических характеристик (прочности σ и удлинения при разрыве $\varepsilon\%$) ПП и ПЭ.

В настоящее время неизвестна природа связи физико-механических свойств ПО с их составом, неизвестны и причины различия в форме кинетических кривых изменения $\varepsilon\%$ для образцов, приготовленных по-раз-

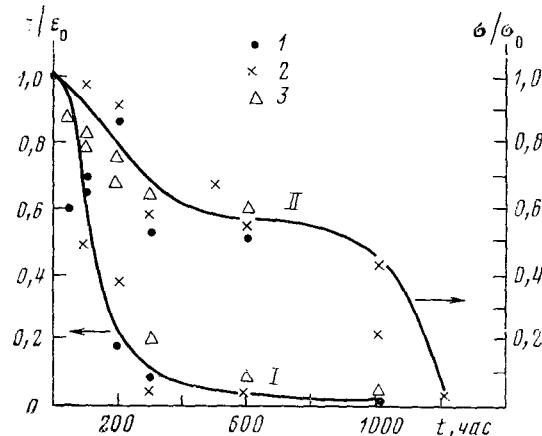
ному, однако имеющиеся результаты хорошо качественно согласуются с данными о механизме фотоокисления ПО. Чем ниже интенсивность света, тем больше длина цепи образования разветвляющего продукта — ПООН, и следовательно, тем выше эффективность всех процессов, которые происходят в полимере.

На рис. 4 приведены те же зависимости для ПП в координатах, когда по оси абсцисс отложено не количество падающего на образец света, а количество образовавшихся в образце к данному моменту времени радикалов Ω :

$$\Omega = \int_0^t (2\alpha [\text{ПООН}] + \beta\alpha' [\text{C=O}]) dt. \quad (16)$$

Видно, что в таких координатах данные, полученные при разных интенсивностях света, укладываются на единую зависимость. Величина Ω может быть рассчитана с помощью системы уравнений при любых переменных условиях эксплуатации, связь же между $\varepsilon\%$, σ и Ω может быть получена эмпирическим способом для разных образцов ПП.

Рис. 5. Зависимость относительного удлинения (I) и прочности (II) от дозы радикалов при фотоокислении ПЭВД⁴¹. Интенсивность падающего света $I \cdot 10^{-15}$ квант/см²·с: 1—2; 2—1; 3—0,3



Полиэтилен является гораздо более стабильным полимером, чем ПП, и время его фоторазрушения в несколько раз превышает время разрушения ПП. При больших t , как следует из анализа выражения (16), скорость накопления величины Ω не зависит от интенсивности падающего света. На рис. 5 приведены кинетика изменения величин $\varepsilon\%$ и σ для ПЭ при разных интенсивностях света. Видно, что данные укладываются на единую зависимость, как и в случае ПП. Таким образом, на основе знания механизма накопления продуктов фотоокисления чистых ПО удалось описать кинетику изменения их физико-механических характеристик.

Как было сказано выше, механизм фотоокисления ОПП вообще до сих пор не установлен. Тем не менее в¹⁵ показано, что изменение физико-механических характеристик ОПП коррелирует с изменением величины Ω . Разница с рассмотренным выше случаем окисления ИПП состоит в том, что величина Ω рассчитывалась не на основе известной схемы окисления, а из полученных в эксперименте кинетических кривых накопления ПООН и карбонильных соединений. Таким образом, даже в случае неполного знания механизма фотоокисления полимера можно писать кинетику изменения его физико-механических свойств в этом процессе.

3. Фотоокисление ПП, термостабилизированного пространственно-затрудненными фенолами

Рассмотренный выше пример фотоокисления чистого ПП имеет в значительной мере академический интерес. На практике применяется только ПП, содержащий термо- и светостабилизаторы, которые увеличивают срок его службы. Широко применяемые стабилизаторы фенольного типа являются акцепторами свободных радикалов, тормозящими темновые стадии процесса окисления. В то же время эти стабилизаторы довольно хорошо поглощают коротковолновую составляющую солнечного спектра и являются фотосенсибилизаторами процесса окисления. Поэтому при исследовании фотоокисления полимеров в присутствии фенолов надо учитывать не только ингибирующее действие антиоксиданта, но и его инициирующую способность. Кроме того, необходимо учитывать инициирующую активность продуктов превращения ингибиторов. Так, например, в работе⁶¹ показано, что образующийся при окислении ионола метиленхинон может дегидрировать декан, увеличивая при этом скорость инициирования. Механизм сенсибилизации фотоокисления фенолами сложен и в настоящее время до конца не установлен^{62, 63}.

В работе⁶³ изучено фотопревращение термостабилизатора метилокса (метиловый эфир β -(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил)пропионовой кислоты) в ПП. Показано, что при фотоокислении метилокса образуется два разных фотохимически активных продукта А и В. Продукт А поглощает свет в более длинноволновой части спектра, чем метилокс, и многие его характеристики (форма спектра поглощения, квантовый выход фоторазрушения) соответствуют 2,6-ди-трет-бутил-4-метилметиленхинону. Продукт А сенсибилизирует фоторазрушение метилокса. Под действием света продукты А и В разрушаются с разными квантовыми выходами, при больших дозах облучения оба продукта расходуются практически полностью, и образец перестает поглощать свет с $\lambda > 220$ нм.

Несмотря на столь сложный механизм фотопревращения фенолов в полимере, знание основных черт механизма фотопревращения чистого ПП позволило выявить основные стадии процесса, определяющие фоторазрушение термостабилизированного полимера.

На рис. 6 показана кинетика изменения концентрации ПООН в ходе фотоокисления термостабилизированного метилоксом ПП. Видно, что при разных интенсивностях света в начале процесса количество накаплившейся ПООН определяется количеством попавшего на образец света. К моменту практически полного израсходования фенола кинетические кривые изменения концентрации ПООН начинают расходиться. При малых интенсивностях света ПООН продолжает накапливаться, при больших — концентрация ПООН уменьшается.

Наблюдаемые закономерности легко объяснить в рамках кинетической схемы фотоокисления чистого ПП, содержащего некоторую исходную концентрацию ПООН, накопленную в начале процесса. Если исходная концентрация ПООН выше предельной при данной интенсивности, то после израсходования фенола концентрация ПООН будет уменьшаться; если ниже, то ПООН будет продолжать накапливаться. Кинетика изменения концентрации ПООН при этом должна описываться уравнением:

$$[\text{ПООН}] = [\text{ПООН}]_{\infty} (1 - (1 - \gamma [\text{ПООН}] / [\text{ПООН}]_{\infty}) \times e^{-\alpha t/2})^2. \quad (17)$$

Из рис. 6 видно, что уравнение (17) удовлетворительно описывает кинетику накопления ПООН после расходования метилокса. Это свидетельствует о том, что продукты фотопревращения метилокса не являются сенсибилизаторами процесса фотоокисления.

Изменение физико-механических свойств термостабилизированного ПП описывается той же зависимостью, что и для чистого полимера; при этом доза радикалов, образующихся при фотораспаде ПООН, рассчитывается по данным о кинетике изменения концентрации ПООН. Совпадение обеих зависимостей (для чистого и термостабилизированного полимеров) свидетельствует о том, что изменение физико-механических свойств в обоих случаях определяется кинетикой протекания одних и тех же радикальных реакций.

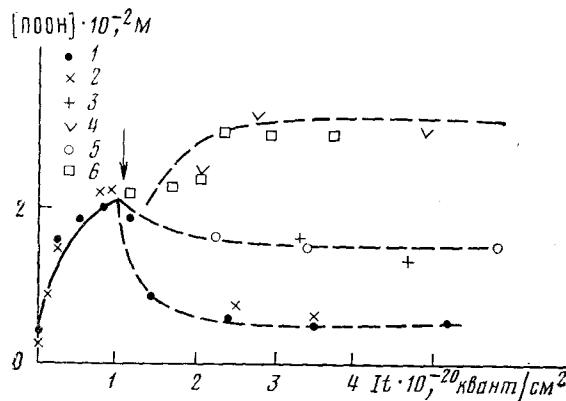


Рис. 6. Кинетические кривые накопления ПООН в образцах, содержащих $0,15\text{ M}$ метилокса⁶³. Интенсивность падающего света $I \cdot 10^{-15}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$: 1, 2—4; 3, 5—1, 4; 4, 6—0, 7. Расчетные кривые показаны пунктиром. При получении кривых 3 и 4 доза облучения $It = 1,2 \cdot 10^{20}$ квант/ см^2 достигалась при $I = 4 \cdot 10^{-15}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Стрелкой указан момент израсходования метилокса

Таким образом, для разработки методики прогнозирования кинетики изменения свойств термостабилизированного ПП необходимо лишь рассчитать кинетику расходования метилокса и выяснить, начиная с какой его концентрации механизм процесса начинает описываться кинетической схемой фотоокисления чистого ПП. Последняя задача решается относительно просто: достаточно принять, что до тех пор, пока в полимере имеется метилокс, он расходуется как за счет своего фотораспада, так и обрывая все цепи окисления, инициируемые в результате распада ПООН. Можно полагать, что пока в полимере имеется метилокс, ПООН эффективно не расходуется в актах фотораспада, так как постоянно регенерируется при взаимодействии метилокса с перекисными радикалами.

На основе сказанного выше можно получить следующую систему дифференциальных уравнений, описывающую кинетику образования ПООН в ПП в присутствии метилокса:

$$\begin{aligned} \frac{d[M]}{dt} &= -\alpha_M [M], \\ \frac{d[\text{ПООН}]}{dt} &= f_M \alpha_M [M], \end{aligned} \quad (18)$$

где $[M]$ — концентрация метилокса, f_M — выход гидроперекиси на акт гибели метилокса, $\alpha_M = \int \Phi_M \varepsilon_M I d\lambda$, ε_M — коэффициент поглощения мети-

локса, ϕ_m — квантовый выход расходования метилокса. Величина ϕ_m внесена под знак интеграла, так как расходование метилокса не является элементарной фотохимической реакцией⁶³, и поэтому величина ϕ_m может зависеть от длины волны действующего излучения. При действии света с $\lambda = 254 \text{ нм}$ $\phi_m = 2,7 \cdot 10^{-2}$, а $f_m = 0,14$.

После расходования термостабилизатора кинетика изменения концентрации ПООН будет описываться уравнением (17) при начальной концентрации ПООН, отличной от нуля и рассчитанной с помощью системы (18).

Таким образом, несмотря на то, что механизм сенсибилизирующего действия фенолов в ПО не установлен и неизвестна также природа связи состава продуктов фотоокисления с кинетикой изменения физико-механических свойств полимера, удалось на основе представлений об основных чертах механизма процесса предложить методику прогнозирования кинетики изменения свойств термостабилизированного полимера.

4. Прогнозирование срока службы ПО в натурных условиях

Выяснение механизма фотоокисления ПП и установление корреляции между кинетикой этого процесса и кинетикой изменения физико-механических свойств позволило поставить вопрос о расчете кинетики изменения этих свойств в ходе натурного старения ПП.

Как было показано выше, кинетика изменения физико-механических свойств ПП однозначно определяется количеством радикалов, образовавшихся в полимере за все время процесса — дозой радикалов Ω . Следовательно, задача определения срока службы ПП сводится к расчету величины Ω в условиях эксплуатации. При расчете этой величины возникают две проблемы.

1. Система уравнений (7), (8), описывающая кинетику фотоокисления ПП, нелинейна: поэтому кинетика изменения величины Ω в изменяющихся во времени условиях не может быть сведена к кинетике изменения этой величины в неких эквивалентных, но постоянных во времени условиях. Действительно, в переменных условиях, даже при выполнении условия квазистационарности по концентрации свободных радикалов, кинетика изменения Ω при фотоокислении ИПП описывается интегральным уравнением

$$\Omega = \int_0^t e^{-\alpha} \left(\int_0^t k_p [\text{ПН}] \sqrt{\alpha/k_t} e^{\alpha/2} dt \right)^2 \alpha dt, \quad (19)$$

где $\alpha = \int_0^t \alpha dt$. Видно, что нельзя заменить переменные характеристики

условий какими-то средними величинами. В данном случае можно говорить о некоторой средней температуре в случае, если интенсивность света и температура никак не коррелируют друг с другом. Средняя интенсивность света может в принципе характеризовать величину α ; однако интенсивность света входит также в подынтегральное выражение независимо от α .

Аналогичные зависимости, по-видимому, должны иметь место и при термоокислении. Энергии активации термораспада ПООН и процесса описываемого выражением, стоящим под знаком интеграла, могут не совпадать; это означает, что кинетику процесса нельзя описать в рамках одного значения энергии активации, следовательно, по-видимому, не всегда можно и термопроцесс свести к некоторой эквивалентной температуре.

Приведенный расчет иллюстрирует рис. 7, на котором показаны кинетические кривые изменения Ω при разных постоянных интенсивностях света. При расчете полагали*, что интенсивность света изменялась периодически; примерно одну десятую периода интенсивность света была равна I_0 (и $\alpha = \alpha_0$), а в течение остальных девяти десятых периода она была в 100 раз ниже.

Из приведенных данных видно, что процесс при переменной интенсивности протекает по качественно другому закону. Предельная скорость

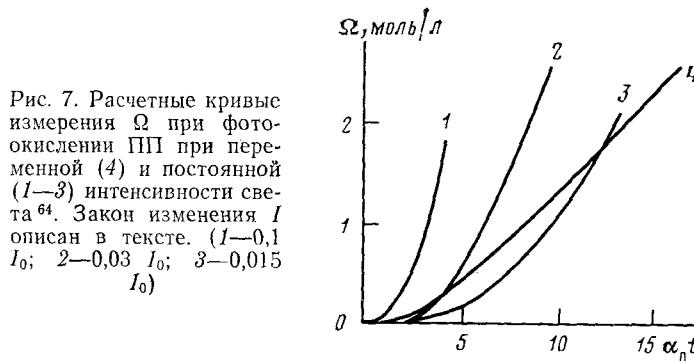


Рис. 7. Расчетные кривые изменения Ω при фотоокислении ПП при переменной (4) и постоянной (1—3) интенсивности света⁶⁴. Закон изменения I описан в тексте. (1—0,1 I_0 ; 2—0,03 I_0 ; 3—0,015 I_0)

увеличения Ω , которая при постоянных условиях не зависит от интенсивности света, при переменных условиях зависит от закона изменения I во времени. В рассматриваемом примере она почти в три раза меньше, чем при средней интенсивности.

Таким образом, для расчета необходимо иметь не просто усредненные характеристики условий эксплуатации ПО, а данные о динамике изменения интенсивности света и температуры в ходе старения.

2. Современная вычислительная техника позволяет рассчитать величину Ω , подставив в исходную систему уравнений первичные данные об изменении температуры, интенсивности и спектрального состава действующего излучения. Однако оказывается, что практически отсутствуют где-либо, кроме Москвы, систематические многолетние регулярные измерения ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения, которая в первую очередь и определяет величину Ω .

Поэтому оказалось необходимым привлечь достижения современной метеорологии для составления программы расчета величины Ω по существующим в настоящее время метеорологическим данным. В эту программу в качестве исходных данных вводятся⁶⁴: а) физико-химические характеристики процесса (константы скоростей элементарных реакций в аррениусовой форме, спектры поглощения и квантовые выходы распада ПООН и карбонильных соединений); б) спектральные характеристики Солнца и земной атмосферы (спектр Солнца на внешней границе атмосферы, спектр поглощения озона слоя атмосферы, характеристики светорассеяния атмосферы); в) данные метеорологических наблюдений (температура, толщина озона слоя, характеристика облачности); г) географические координаты места испытаний и геометрия расположения образцов полимера (угол к горизонту и направление наклона).

При расчете полагали, что изменение спектрального состава солнечного излучения происходит только из-за изменения эффективной толщины озона слоя, а облака играют роль абсолютно серого светофильтра. На рис. 8 приведены рассчитанные по метеорологическим данным (Моск-

* O. N. Karpukhin, E. M. Slobodetskaya, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 17, 3687 (1979).

ва, 1974 г.)⁶⁴ кинетические кривые изменения Ω и накопления продуктов окисления свободных горизонтально расположенных образцов ПП, выставляемых для экспонирования первого числа каждого месяца. Видно, что срок службы полимера изменяется в зависимости от времени начала экспозиции, так как в зимние месяцы процесс фотоокисления протекает крайне медленно. Из рис. 8 видно также, что одна и та же величина Ω , т. е. одна и та же степень изменения механических свойств ПП достигается при разной концентрации гидроперекисных и карбонильных групп.

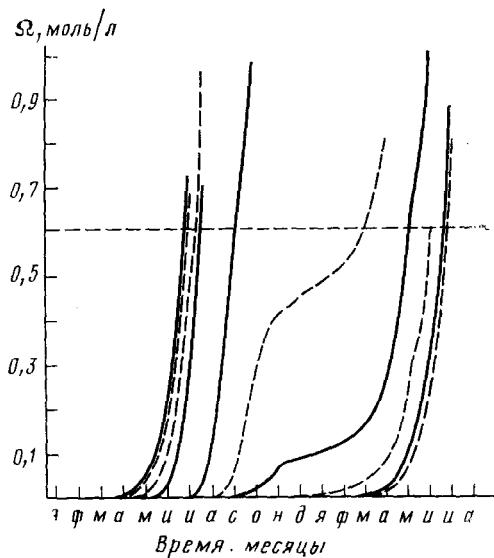


Рис. 8. Расчетные кинетические кривые изменения Ω при экспонировании ПП. Значение $\Omega = 0,6$ моль/л соответствует потере ПП эксплуатационных свойств

Специальный расчетный эксперимент показал⁶⁴, что для определения срока службы полимера в данном случае можно пользоваться среднемесячными температурами и среднемесячными коэффициентами экранирования УФ-излучения облаками. Среднемесячный коэффициент экранирования УФ-излучения облаками K рассчитывался по эмпирической формуле, предложенной в⁶⁵:

$$K = \frac{n_1 + 0,8n_2 + 0,6n_3 + 0,35n_4}{N},$$

где N , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 — соответственно общее число дней, число ясных дней, дней с переменной облачностью, пасмурных дней и дней без солнца. Величины n_1 , n_2 , n_3 и n_4 систематически регистрируются в ходе метеонаблюдений.

Сопоставление результатов расчета с результатами натурных испытаний показало, что экспериментально определяемый срок службы систематически получается ниже расчетного. Это связано, по-видимому, с тем, что температура экспонируемых образцов полимера всегда выше температуры окружающего воздуха, так как происходит их нагрев за счет поглощения света подложкой образца. По данным⁶⁶, например, пленки, натянутые на культивационные сооружения, преимущественно подвергаются старению в местах соприкосновения с каркасом, что связано с более высокой температурой в этих местах по сравнению со сво-

бодной пленкой. В ⁶⁷ показано, что пленка, экспонированная в натурных условиях на черной подложке, нагревается до 40—50°, в то время как на белой подложке ее температура составляет 25—27°. Известно также, что пленки, используемые для ограждения в парниках, находятся при температуре на 10—15° выше окружающей среды ⁶⁷.

Таким образом, приведенные данные показывают, что в данном случае точное определение срока службы полимерного материала лимитируется отсутствием точных данных об условиях эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391 (1973).
2. В. Л. Боднева, О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомол. соед., Б19, 276 (1977).
3. D. J. Harper, J. F. McKellar, Chem. Ind., 1972, 848.
4. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1969.
5. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», М., 1968.
6. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 587 (1969).
7. G. H. Hartley, J. E. Guillet, Там же, 4, 232 (1972).
8. I. A. Melchior, Ind. Eng. Chem., 1, 165 (1968).
9. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомол. соед., А16, 1624 (1974).
10. Н. Я. Рапонорт, В. Б. Миллер, А. Г. Гониашвили, М. С. Акутин, Там же, А20, 1432 (1978).
11. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Там же, А18, 1160 (1976).
12. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 215, 1164 (1974).
13. Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомол. соед., Б12, 693 (1970).
14. О. Н. Карпухин, Кинетика и катализ, 17, 589 (1976).
15. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, И. Р. Мардалейшвили, А. Н. Неверов, Высокомол. соед., в печати.
16. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743 (1963).
17. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Macromol. Sci., C14, 65 (1976).
18. N. S. Allen, J. F. McKellar, Brit. Polym. J., 9, 302 (1977).
19. T. Tsubomura, R. S. Mulliken, J. Am. Chem., 82, 5166 (1960).
20. J. C. W. Chien, J. Phys. Chem., 69, 4317 (1965).
21. T. Tsuji, T. Seiji, J. Polym. Sci., B8, 817 (1970).
22. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Rubber, Chem. Technol. 47, 999 (1974).
23. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 11, 759 (1973).
24. A. M. Trozzolo, F. H. Winslow, Macromolecules, 1, 98 (1968).
25. M. L. Kaplan, P. G. Kelleher, J. Polym. Sci., 9, 565 (1971).
26. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., 45, 1679 (1966).
27. J. Boustead, A. Charlesby, Europ. Polym. J., 3, 459 (1967).
28. А. П. Пивоваров, Ю. Г. Гак, А. Ф. Луковников, Высокомол. соед., А13, 2110 (1971).
29. O. Chiccetti, F. Grajani, Europ. Polym. J., 8, 561 (1972).
30. L. Balaban, J. Majer, D. Resary, L. Shoma, Kunststoffe, 60, 341 (1970).
31. O. Chiccetti, Adv. Polym. Sci., 7, 70 (1970).
32. N. S. Allen, J. Homer, J. F. McKellar, J. Appl. Polym. Sci., 20, 2553 (1976).
33. В. Б. Иванов, М. Н. Кузнецова, Л. Г. Ангерт, В. Я. Шляпников, ДАН СССР, 228, 1144 (1976).
34. Л. М. Байдер, Канд. дис., МГУ, М., 1969.
35. L. A. Davis, C. A. Pampillo, T. C. Chiang, J. Polym. Sci., A2, 11, 841 (1973).
36. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., Б19, 447 (1977).
37. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Там же, А20, 265 (1978).
38. А. П. Гольденберг, С. А. Пирожная, Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960.
39. F. Tudos, T. Kelen, M. Iring, Europ. Polym. J., 12, 35 (1976).
40. K. B. Chokraborty, G. Scott, Там же, 13, 731 (1976).
41. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Т. В. Магомедова, Высокомол. соед., Б22, 595 (1980).
42. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 597 (1969).
43. C. H. Chew, L. M. Gan, G. Scott, Europ. J. Polym. J., 13, 361 (1976).
44. V. Pozzi, A. E. Silvers, L. Giuffre, J. Appl. Polym. Sci., 19, 923 (1975).
45. M. U. Amin, G. Scott, M. K. Tillekeratne, Europ. Polym. J., 11, 85 (1975).
46. G. H. Hartley, J. E. Guillet, Macromolecules, 1, 413 (1968).

47. Полипропилен, ред. И. К. Ярцев, В. И. Пилиповский, «Химия», М., 1967.
48. Brit. Plast., 35, № 1, 32 (1962).
49. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, ДАН СССР, 227, 911 (1976).
50. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомол. соед., А18, 2045 (1976).
51. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Там же, А18, 2343 (1976).
52. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегренъ, Там же, 7, 1203 (1965).
53. В. А. Марахин, Физика тверд. тела, 19, 1036 (1977).
54. В. А. Точин, И. Н. Мусаелян, Д. Н. Сапожников, Р. А. Шляхов, К. Т. Масолимов, III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах», Рига, 1977, стр. 73.
55. Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, И. Н. Мусаелян, Высокомол. соед., А18, 2260 (1976).
56. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, А. Н. Неверов, ДАН СССР, 236, 677 (1977).
57. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 3039 (1968).
58. Г. Г. Самойлов, Э. Е. Томашевский, Там же, 10, 1729 (1968).
59. Т. Б. Бобоев, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1968, 661.
60. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, ДАН СССР, 220, 1364 (1975).
61. Г. С. Попова, Канд. дис., Ленинградский политехнический ин-т, 1975.
62. Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, Высокомол. соед., Б18, 184 (1976).
63. Е. М. Слободецкая, М. Г. Воробьев, О. Н. Карпухин, Там же, А17, 1533 (1975).
64. О. Н. Карпухин, Е. М. Мостовая, Б. В. Новожилов, Е. М. Слободецкая, Пластич. массы, в печати.
65. В. А. Белинский, М. П. Гираджа, Л. Н. Меженная, Е. И. Незваль, Ультрафиолетовая радиация солнца и неба, Изд-во МГУ, 1968.
66. М. С. Курженкова, Т. Е. Пащенко, Сб. трудов по агрономической физике, Гидрометеоиздат, Л., 1976, вып. 36, стр. 121.
67. В. А. Колясова, И. Н. Котович, Т. Е. Пащенко, В. Е. Емельянова, Сб. трудов по агрономической физике, Гидрометеоиздат, Л., 1976, вып. 36, стр. 130.
68. C. J. W. Chien, C. R. Boss, J. Polym. Sci., A1, 5, 3091 (1967).

Институт химической физики
АН СССР, Москва