

УДК 541(64+14):537.32

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫХ ТОКОВ

© 2003 г. Л. С. Пинчук, Л. С. Корецкая, А. Г. Кравцов,
В. А. Шаповалов, Т. И. Александрова, В. А. Гольдаде

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого
Национальной академии наук Беларуси
246050 Гомель, ул. Кирова, 32а*

Поступила в редакцию 11.04.2002 г.

Принята в печать 05.08.2002 г.

Осуществлена термостимулированная деполяризация ПЭ-пленок, подвергнутых фотостарению. Получены спектры термостимулированных токов, которые интерпретированы с позиций классической модели диэлектрика с дискретными уровнями захвата. Максимумы на температурных зависимостях термостимулированных токов объяснены высвобождением из ловушек носителей зарядов при протекании двух групп конкурирующих процессов, инициированных фотолизом: с одной стороны, ослабление межмолекулярного взаимодействия, которое обуславливает релаксационные процессы и структурообразование; с другой – перемещение и концентрирование дислокаций, появление микротрещин и трансформация надмолекулярных образований вследствие сшивки макромолекул. Спектры термостимулированных токов несут информацию о технологической предыстории исследуемых пленок. Метод термостимулированной деполяризации может дать новые сведения о закономерностях фотостарения полимеров.

ВВЕДЕНИЕ

Старение полимеров под действием света, или фотостарение, происходит наиболее интенсивно при поглощении УФ-составляющей света, диапазон которой заключается в пределах длины волн 280–400 нм [1, 2]. Фотохимическая деструкция (фотолиз) макромолекул инициируется поглощением квантов света хромофорными группами и продуктами термоокислительных превращений макромолекул [1–3]. Наиболее распространенные типы химических превращений при фотолизе связаны с изменением ММР – разрывом химических связей, сшиванием, образованием двойных связей, окислением макромолекул [2, 3]. Фотолиз протекает в виде цепных реакций с образованием активных центров – свободных радикалов, ионов, электрически возбужденных частиц [2–4]. Таким образом, фотостарение полимеров сопровождается образованием электрически неравновесных структур.

По-видимому, вследствие диэлектрической природы полимеров при изучении фотостарения,

как правило, не применяют токовые методы регистрации образующихся вследствие фотолиза носителей заряда. Правда, стандартные методы оценки фотостарения пластмасс [1, 2] по соотношению величин некоторой выбранной характеристики материала (прочность, оптические свойства, время до появления трещин и т.д.) до и после облучения предполагают возможность использования диэлектрических характеристик. Для установления закономерностей фотолиза традиционно пользуются данными, полученными с помощью универсальных методов физико-химического анализа: ИК- и рентгеновской спектроскопии, ЭПР, электронной, атомно-силовой микроскопии и другими [1–4]. В работе [1] начальную стадию фотолиза полимеров изучали на основе представлений о фотодеформационном эффекте. При воздействии УФ-излучения на пленочные образцы в последних возникали предшествующие образованию трещин упругие напряжения сжатия, регистрируемые по уменьшению теплового расширения пленок.

Более 60 лет тому назад в физике диэлектриков были разработаны [5] и до сих пор широко

E-mail: vgoldade@tut.by (Гольдаде Виктор Антонович).

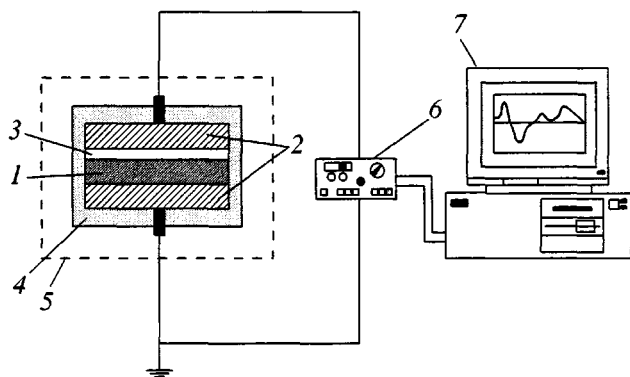


Рис. 1. Схема устройства для регистрации термостимулированных токов: 1 – образец, 2 – электроды, 3 – тефлоновая прокладка, 4 – экран, 5 – термостат, 6 – усилитель-преобразователь, 7 – компьютер.

применяются в экспериментальных исследованиях точные и высокоинформативные методы электретно-термического анализа. Они позволяют обнаружить нарушение статистически равновесного распределения заряженных частиц в веществе и появление в нем отличного от нуля результирующего электрического момента [5, 6]. Методика измерения состоит в регистрации токов, которые возникают в поляризованном диэлектрике вследствие инициированного нагреванием (по заданной программе) релаксационного движения зарядов [7]. Логично предположить, что термостимулированные токи (ТСТ) неизбежно сопровождают нагревание таких электрически неравновесных систем, как полимеры, подвергнутые фотостарению.

Цель настоящей работы состояла в обнаружении ТСТ в полимерах, структура которых изменена в результате фотолиза, и в оценке возможности изучения фотостарения полимеров по спектрам ТСТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали пленочные образцы толщиной 50 мкм из ПЭВД и ПЭНД. Первые вырезали из промышленно выпускаемой пленки марки ППЭ-С, вторые – из пленочных заготовок, полученных “горячим” прессованием порошкового ПЭНД марки 20808-024. Образцы подвергали УФ-облучению кварцевыми лампами в аппарате искусственной погоды “Feutron”. Диапазон длины волн

240–320 нм, интенсивность светового потока 64 Вт/м², температура 50°C.

Пленки, подвергнутые облучению в течение различного времени, исследовали стандартным методом электретно-термического анализа полимерных электретов [7]. Методика получения спектров ТСТ состояла в следующем. Из пленок вырезали круглые образцы диаметром 10 мм. Образец помещали на обезжиренный (заземленный) электрод из алюминия и накрывали тефлоновой пленкой, предварительно отожженной при 200°C для снятия технологических поляризационных зарядов. На тефлоновую пленку накладывали второй алюминиевый электрод. Регистрировали ток, который возникает в цепи, замыкающей электроды, при нагревании образца со скоростью 2.5 град/мин. Схема измерительной ячейки приведена на рис. 1. Видно, что система образец–электроды защищена от электрических помех с помощью экрана. Слабые ТСТ (порядка единиц пА) регистрировали с помощью усилителя, соединенного с компьютером, оснащенным специализированным программным обеспечением.

Каждый из приведенных ниже спектров ТСТ получали путем компьютерного усреднения первичных спектров, снятых не менее чем с пяти идентичных образцов.

Тенденции изменения физико-химической структуры пленок, обнаруженные при анализе спектров ТСТ, уточняли с помощью метода ДТА (дериватограф Q-1000, навески массой 250 ± 5 мг, скорость нагревания 5 град/мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиэтилен высокого давления

На рис. 2а представлены спектры ТСТ пленок на основе ПЭВД, подвергнутых облучению различной длительности. На спектре исходной (необлученной) пленки выделяются два основных пика: при 85–88°C и 107–108°C. Первый соответствует температуре размягчения по Вика, второй – температуре плавления ПЭВД. Кроме основных, имеются незначительные (и поэтому не показанные на рис. 2а и 2в) пики при 40–60°C. Они отвечают релаксации заряда механоэлектрета, который образовался при вырезании из пленки круглых образцов, и десорбции влаги, поглощенной пленками из атмосферы. Эти пики у всех

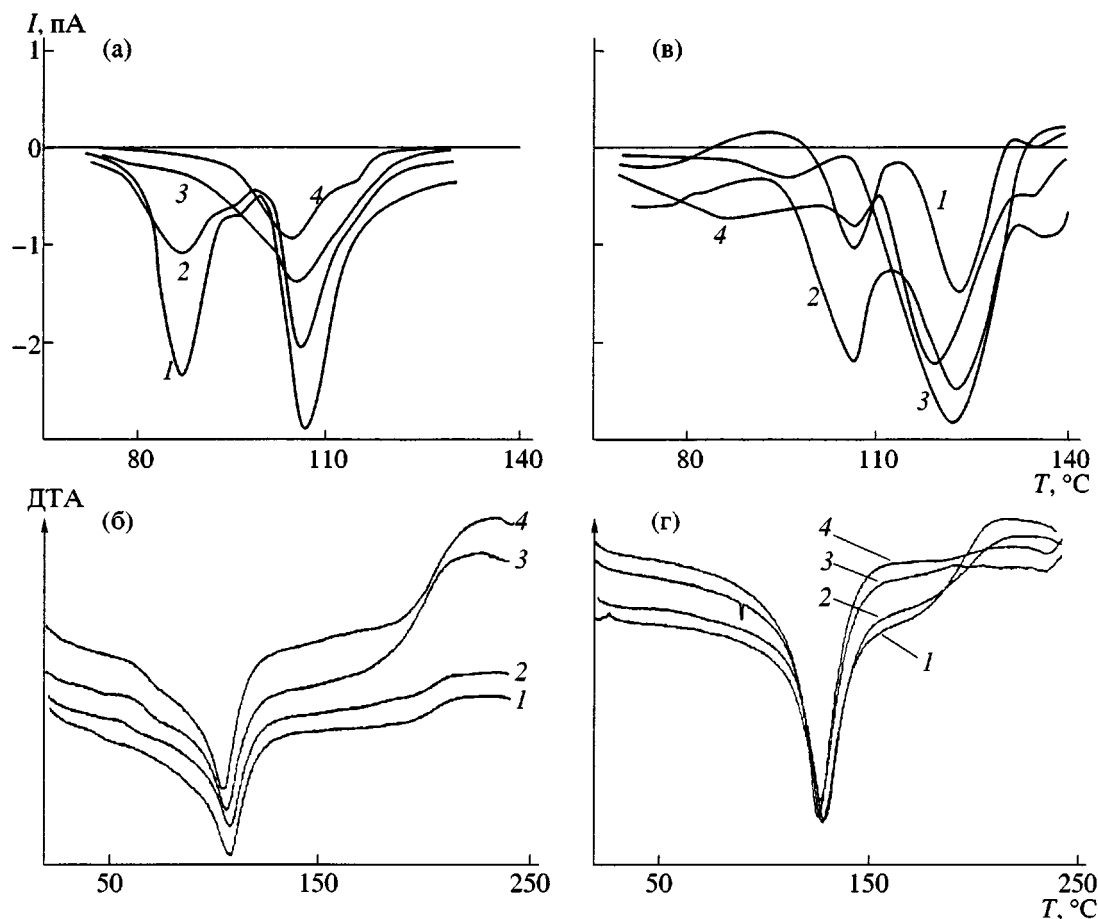


Рис. 2. Температурные зависимости ТСТ (а, в) и кривые ДТА (б, г) пленок из ПЭВД (а, б) и ПЭНД (в, г): 1 – исходные, 2–4 – пленки, подвергнутые фотостарению в течение 8, 50 и 120 ч соответственно.

исследованных образцов практически одинаковы по интенсивности и расположению на шкале температур, поэтому не рассматриваются при последующем анализе спектров ТСТ.

Исходные пленки из ПЭВД были изготовлены по рукавной технологии, т.е. подвергались ориентационной вытяжке в процессе раздува и формирования рукава. При температуре размягчения ПЭВД резко возросла подвижность макромолекул, что привело к релаксации “замороженных” напряжений, возникших при вытяжке [8]. Сопровождающее релаксацию перемещение электрически неуравновешенных фрагментов макромолекул обусловило появление пика при 85–88°C. При температуре плавления началось тепловое разрушение упорядоченных надмолекулярных образований, соответствующих кристаллической составляющей ПЭВД. Интенсивное движение

концевых групп, двойных связей, окисленных и других дипольных фрагментов макромолекул, сопровождающее плавление кристаллитов, зарегистрировано на спектре ТСТ в виде высокотемпературного пика (107–108°C).

После первой дозы облучения, длившегося 8 ч (рис. 2а, кривая 2), интенсивность обоих пиков заметно снизилась. Характерный спектр ТСТ пленки, подвергнутой фотостарению в течение 50 ч, содержит только один пик, соответствующий плавлению кристаллической фазы ПЭВД. Он приобретает наименьшую интенсивность после облучения пленки в течение 120 ч. Исчезновение низкотемпературного пика свидетельствует о том, что фотолиз инициирует релаксацию “замороженных” напряжений в пленке. Можно предположить, что фотохимическая деструкция макромолекул обуславливает ослабление межмолеку-

лярных связей и релаксационное перемещение фрагментов макромолекул подобно тому, как это происходит при их тепловом движении после достижения температуры размягчения.

С увеличением дозы облучения высокотемпературный пик на спектрах ТСТ смещается в сторону меньших температур. Для подтверждения этой тенденции на рис. 2б представлены кривые ДТА исследованных пленок (кривые изображены со смещением по вертикали, чтобы избежать совпадения линий). Видно, что пик плавления материала пленки, облученной в течение 120 ч, действительно сместился влево на 2–3°C по сравнению с исходным образцом. Это свидетельствует о том, что в процессе облучения молекулярная масса ПЭВД снизилась вследствие фотохимической деструкции макромолекул. Температура начала термоокислительной деструкции T_d материала образцов (соответствует точкам пересечения касательных к участкам кривых ДТА в области 140–210°C) также уменьшилась после облучения, но в большей степени – на ~10°C. Это служит подтверждением того, что при фотолизе образуются электрически неравновесные фрагменты, являющиеся активными центрами, на которых локализуются реакции термоокислительной деструкции макромолекул. Видно, что наибольшее смещение T_d в область низких температур, соответствующее интенсивному образованию активных центров в материале образцов, произошло при увеличении длительности облучения с 8 до 50 ч.

Полиэтилен низкого давления

Закономерности изменения спектров ТСТ облученных пленок на основе ПЭНД несколько иные (рис. 2в). Спектр исходной пленки содержит два главных пика, из которых первый соответствует $T_1 = 105–107^\circ\text{C}$, а второй – $T_2 = 121–123^\circ\text{C}$. Пленки были изготовлены методом “горячего” прессования, поэтому термостимулированные токи соответствуют релаксации технологического поляризационного заряда механоэлектрета, спонтанно сформировавшегося при сжатии порошковых частиц полимера между нагретыми плитами пресса [7].

Второй пик на спектре ТСТ близок к температуре плавления ПЭНД, которая составляет 130°C (рис. 2г). Неравенство $T_2 < T_{\text{пл}}$ (у ПЭВД $T_2 \sim T_{\text{пл}}$) свидетельствует о том, что в исследуемых плен-

ках из ПЭНД преобладают низкоэнергетические ловушки, из которых носители зарядов, захваченные при формировании пленочных механоэлектретов, высвобождаются при более низких, чем $T_{\text{пл}}$, температурах. Пленки на основе ПЭВД были изготовлены по рукавной технологии, согласно которой деформационной обработке подвергали равномерно нагретую в экструдере вязкую массу расплава полимера. Поэтому носители зарядов были локализованы в объеме таких пленок на дефектах кристаллической структуры и высвобождались при $T_{\text{пл}}$ ПЭВД. При изготовлении пленок из ПЭНД поверхность образцов контактировала с обогреваемыми плитами пресса, что обуславливало градиент технологической температуры по толщине пленки. Вследствие этого именно в поверхностных слоях пленки оказалось сконцентрировано большинство дефектов кристаллической структуры и технологических добавок в ПЭНД (остатки катализаторов, стабилизаторы и др.). Наибольший вклад в спонтанно образующийся в пленке заряд механоэлектрета вносили разряды статического электричества, возникающие при отслаивании пленки от плит пресса [5, 6]. При этом свободные носители зарядов захватывались преимущественно низкоэнергетическими ловушками (концы цепей, обрывки макромолекул, продукты термоокислительной деструкции, примеси), которые локализованы в поверхностных слоях пленки [9]. Температура теплового разрушения этой слабо упорядоченной фазы ниже температуры плавления ПЭНД.

Положение первого пика на шкале температур (105–107°C) совпадает с температурой β -перехода в ПЭНД [8] и, по-видимому, соответствует релаксации механических напряжений в спеченных пленках. Подобие спектров ТСТ и температурных зависимостей релаксационных переходов в полимерах, подвергнутых ионизирующему излучению, было установлено ранее [10, 11].

В зависимости от длительности фотооблучения интенсивность высокотемпературного пика проходит через максимум, соответствующий 50 ч. В работе [1] приведены экспериментальные данные, свидетельствующие, что фотолиз инициирует вторичную кристаллизацию ПЭНД. По-видимому, максимум кинетической зависимости интенсивности пика при 121–123°C возникает вследствие протекания в материале облучаемых пленок двух конкурирующих процессов. При ма-

лых дозах облучения фотодеструкция макромолекул преимущественно ослабляет межмолекулярное взаимодействие и инициирует вторичную кристаллизацию поверхностного слоя пленки, в процессе которой образующиеся при фотолизе носители зарядов захватываются сконцентрированными вблизи поверхности низкоэнергетическими ловушками. При дальнейшем росте дозы в поверхностном слое преобладают процессы накопления дислокаций и образования микротрещин, обуславливающие релаксацию захваченных зарядов.

Аналогично изменяется с течением времени облучения пик при 105–107°C с той разницей, что максимальная величина его интенсивности соответствует длительности облучения 8 ч. Согласно представлениям физики полимеров, релаксационный β -процесс связан с подвижностью звеньев макромолекул (мелкомасштабные движения цепи). Можно представить [8], что на начальном этапе облучения фотодеструкция инициирует конформационный переход, происходящий путем локального вращения звеньев макромолекулы вокруг связи C–C. С ростом дозы, по-видимому, развивается конкурирующий процесс сшивания макромолекул, который уменьшает количество возможных конформаций цепи, соответствующих β -переходу. Протекание структурирования при фотолизе ПЭНД установлено экспериментально с помощью метода спинового зонда, а также путем химического анализа нерастворимой фракции [1–3].

Пик при 121–123°C на спектрах ТСТ с увеличением времени фотооблучения смещается в сторону меньших температур (рис. 2в). Эта тенденция подтверждается данными ДТА (рис. 2г), где смещение пика плавления материала пленок, подвергнутых облучению (у исходных образцов $T_{пл} = 130^\circ\text{C}$), составляет около 4°C. Как и для ПЭВД (рис. 2б), это объясняется прогрессирующей фотохимической деструкцией макромолекул. Однако температура начала термоокислительной деструкции T_d ПЭНД в процессе облучения смещается в сторону высоких температур. Видно, что после 8 ч фотостарения T_d материала пленок повышается на 4°C (кривые 1 и 2), а после 120 ч – на 9°C. На кривых ДТА пленок, подвергнутых фотолизу в течение 50 и 120 ч (кривые 3 и 4), исчезает характерный для термоокислительной деструкции ПЭНД подъем в области 180–240°C, а сами

кривые располагаются почти параллельно оси температур. Это дополнительно подтверждает тот факт, что при фотолизе развивается конкурирующий с фотодеструкцией процесс сшивания макромолекул. Образование сшитых структур обуславливает смещение T_d материала пленок в область более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные свидетельствуют о том, что полимеры, подвергнутые фотодеструкции, представляют собой электрически неравновесные системы, в которых при нагревании возникают ТСТ. Анализ спектров ТСТ фотооблученных полимерных пленок проведен с привлечением представлений о классической модели диэлектрика с дискретными уровнями захвата [5, 6], которая используется при изучении радиационной электропроводности полимеров [10]. Такая интерпретация спектров ТСТ дала дополнительные сведения о кинетике протекающих при фотолизе конкурирующих процессов, которые инициированы фотодеструкцией макромолекул: с одной стороны – ослабления межмолекулярного взаимодействия (и, как следствие, вторичной кристаллизации) и с другой – накопления дислокаций на дефектах кристаллической структуры, возникновения микротрещин и трансформации надмолекулярных образований, связанной со сшивкой макромолекул. Аналогия между кинетическими зависимостями ТСТ и релаксационных явлений в полимерах [11] позволила привлечь для анализа спектров ТСТ фундаментальные представления физики полимеров о процессах релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных материалов. Минск: Навука і тэхніка, 1993.
2. Shlyapintokh V.Ya. Photochemical Conversion and Stabilization of Polymers. Toronto: University of Toronto, 1984.
3. Foussarier J.R. Photoinitiations, Photopolymerization and Photocuring. Fundamentals and Applications. Haute-Alsace: Univ. Press, 1995.
4. Male J.L., Lindfors B.E., Covert K.J., Tyler D.R. // Macromolecules. 1997. V. 20. № 20. P. 6404.

5. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer-Verlag, 1987.
6. Kestelman V., Pinchuk L., Goldade V. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. Boston; Dordrecht; Toronto: Kluwer Acad. Publ., 2000.
7. Луцкейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984.
8. Бартнев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
9. Лин Д.Г. Дис. ... д-ра техн. наук. Гомель: Ин-т механики металлополимерных систем НАН Беларуси, 1993.
10. Ванников А.В., Матвеев В.К., Сичкар В.П., Тютнев А.П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982.
11. Тютнев А.П., Ванников А.В., Мингалеев Г.С., Саенко В.С. Электрические явления при облучении полимеров. М.: Энергоатомиздат, 1985.

A Study on the Photochemical Aging of Polyethylene Using the Thermally-Stimulated-Current Technique

L. S. Pinchuk, L. S. Koretskaya, A. G. Kravtsov, V. A. Shapovalov,
T. I. Aleksandrova, and V. A. Gol'dade

*Belyi Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems, National Academy of Science of Belarus,
ul. Kirova 32a, Gomel', 246050, Belarus*

Abstract—Thermally stimulated depolarization of PE films subjected to photochemical aging was carried out. Thermally stimulated current spectra were obtained, which were interpreted in terms of the classical dielectric model with discrete trapping levels. Maximums on the temperature plots of thermally stimulated currents were explained by detrapping of charge carriers through two types of competitive photoinduced processes: weakening of intermolecular interaction responsible for relaxation processes and structuring, on the one hand, and displacement and concentration of dislocations, appearance of microcracks, and transformation of supermolecular entities by crosslinking of macromolecules, on the other hand. Thermally stimulated current spectra bear information on the technological history of the films. The technique of thermally stimulated depolarization is useful for obtaining new information about the photochemical aging of polymers.