

678.742+543.422

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ
ПРИ ПЛАМЕННОМ РАСПЫЛЕНИИ МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Л. Гольденберг

Полиэтилен (ПЭ), обладающий высокой химической инертностью, пластичностью и другими ценными свойствами, широко применяется при получении защитных покрытий методом газопламенного распыления [1—12]. Результаты физико-механических исследований показывают, что ПЭ при этом претерпевает ряд изменений, обусловленных частичной деструкцией и сшивкой макромолекул [13].

Представляло интерес изучить и количественно оценить химические изменения, происходящие в процессе распыления ПЭ.

В настоящей работе эта задача решалась методом ИК-спектроскопии, поскольку химические методы в данном случае малоэффективны.

Исследованию подвергался ПЭ высокого давления, напыленный на стальные листы при помощи установки для распыления типа 4ПН-4У [14], работающей на воздушно-ацетиленовой смеси.

Напыленные пленки были отделены от стальных листов и из них путем прессования при 140° были приготовлены образцы толщиной от 0,02 до 0,5 мм, необходимой для получения спектров. Равномерность толщины образцов достигалась применением при прессовании ограничительных колец из металлической фольги.

Спектры были сняты на спектрометре ИКС-11 (область 650—4000 см⁻¹), спектрометре Н-800 фирмы Хильгер (область 3200—3800 см⁻¹) и спектрофотометре СФ-4 (область 220—800 мμ). Исследовали изменение степени окисления, ненасыщенности и содержания метильных групп. Степень окисления определяли по изменению содержания карбонильных групп. Для этого были использованы средние значения молярных коэффициентов экстинкции, измеренных для ряда алифатических кислот (полоса 1710 см⁻¹), кетонов (полоса 1720 см⁻¹), альдегидов (полоса 1735 см⁻¹) и сложных эфиров (полоса 1745 см⁻¹), равные соответственно 525, 190, 155 и 375. С целью исключения обнаруженного ранее [15, 16] влияния кристалличности на интенсивность карбонильных полос поглощения последняя была измерена по спектрам расплавленного полиэтилена (рис. 1, а, кривая 3). Полученные количественные результаты, однако, являются до некоторой степени приближенными вследствие сильного взаимного перекрытия карбонильных полос поглощения.

Количество винильных групп (полоса 909 см⁻¹) определяли по разработанной ранее методике [17]. При определении количества винилиденовых (полоса 888 см⁻¹) и транс-виниленовых групп (полоса 965 см⁻¹) были использованы данные о коэффициентах поглощения [18], полученные на приборе, одноименном с нашим. Вследствие влияния кристалличности на интенсивность полос поглощения 888, 909 и 965 см⁻¹ [19] интенсивность этих полос также была определена по спектру расплавленного полиэтилена. Ее уменьшение при этом было в 1,6, 1,9 и 2,4 раз соответственно.

Содержание СН₃-групп было определено по соотношению интенсивности полос поглощения 1378 и 1465 см⁻¹ с использованием в качестве эталонных соединений *n*-додекана, *n*-тетрадекана и *n*-гексадекана. При этом учитывали влияние кристалличности на интенсивность полос и перекрытие полосы 1378 см⁻¹ полосой 1370 см⁻¹.

Степень структурирования изученных образцов определяли экстрагированием растворимой фракции кипящим ксилолом в аппарате Сокслета.

Результаты исследования

Основные изменения в ИК-спектре были обнаружены в областях $850-1300\text{ см}^{-1}$, $1650-1900\text{ см}^{-1}$ и $3300-3550\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, а, б, в и г). На рис. 1, а представлены спектры ПЭ, полученные до и после распыления, в области карбонильного поглощения. Слабые полосы поглощения 1707 , 1720 и 1743 см^{-1} , наблюдаемые в спектре исходного ПЭ (кривая 1), свидетельствуют о наличии в нем некоторого количества карбонильных групп.

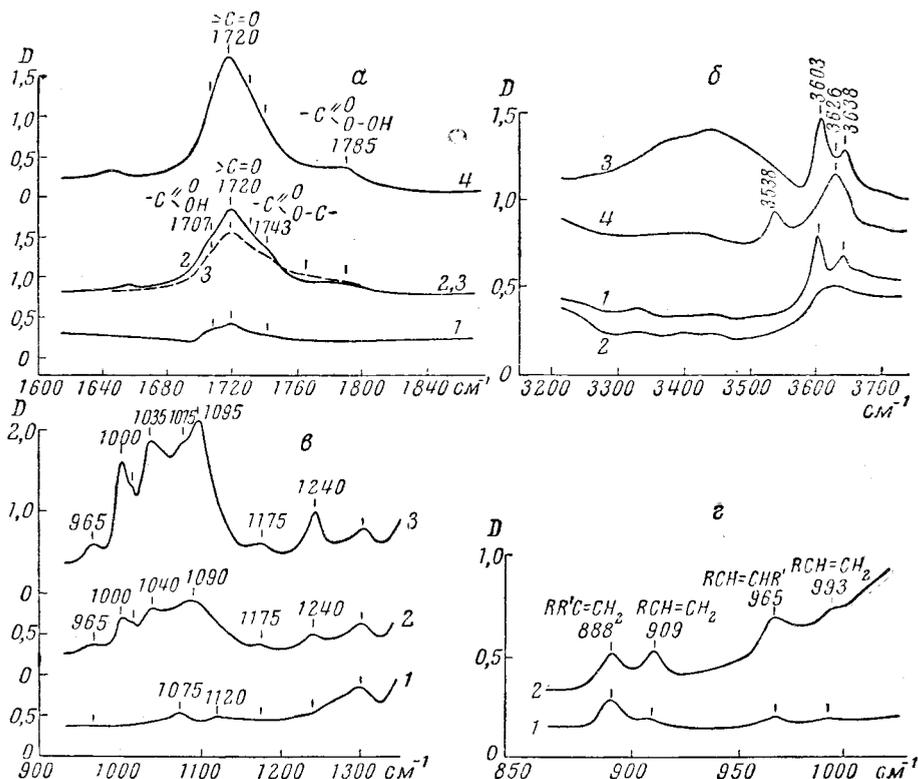


Рис. 1. ИК-спектры полиэтилена: а — в области $1600-1850\text{ см}^{-1}$:

1 — до распыления; 2 — после распыления, 20° ; 3 — образец 2 при 150° ; 4 — после распыления и оплавления поверхности пламенем. Толщина образцов $0,20\text{ мм}$.

б — в области $3200-3800\text{ см}^{-1}$:

1 — до распыления, 20° ; 2 — образец 1 при 145° ; 3 — после распыления, 20° ; 4 — образец 3 при 145° . Толщина образцов $0,30\text{ мм}$.

в — в области $950-1350\text{ см}^{-1}$:

1 — до распыления; 2 — после распыления; 3 — после распыления и оплавления поверхности пламенем. Толщина образцов $0,10\text{ мм}$.

г — в области $850-1050\text{ см}^{-1}$:

1 — до распыления; 2 — после распыления. Толщина образцов $0,30\text{ мм}$

В спектре напыленного образца ПЭ (кривая 2) наблюдается интенсивная полоса поглощения 1720 см^{-1} и частично замаскированные ею менее интенсивные полосы 1707 и 1743 см^{-1} . По частоте эти полосы должны быть отнесены к кетонным, кислотным и эфирным $\text{C}=\text{O}$ -группам соответственно. Вероятно, что полосой 1720 см^{-1} замаскирована и полоса поглощения, характерная для альдегидных групп (1735 см^{-1}). При оплавлении (полировке) напыленной пленки, применяемом в процессе получения покрытия, количество $\text{C}=\text{O}$ -групп увеличивается еще больше (кривая 4). При этом становится хорошо заметной полоса 1785 см^{-1} , которую по частоте [20] следует отнести к перкислотным группам.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что количество карбоксильных групп при напылении возросло в 4 раза, а при напылении и оплавлении — в 5 раз. Анализ сшитой (нерастворимой) части напыленного ПЭ, составляющей 10% от веса образца, и растворимой части показывает, что степень окисленности первой в 1,5 раза выше, чем второй. Из таблицы также видно, что в молекуле ПЭ высокого давления во много раз больше третичных атомов углерода, чем метиленовых групп, находящихся в α -положении к $C=O$ и $C-C$ -связям.

При окислении по третичным атомам углерода образовавшийся перекисный радикал $ROO\cdot$ в результате последующих реакций даст кетонные группы. Полученные экспериментальные данные показывают, что кетонные группы действительно преобладают, составляя 60% от общего числа $C=O$ -групп.

Другим типом кислородсодержащих групп, образующихся при распылении, являются гидроксильные группы. Спектры в соответствующей области (рис. 1, б) показывают, что в результате распыления появляется сложная широкая полоса поглощения в интервале $3300-3550\text{ см}^{-1}$, относящаяся к ассоциированным гидроксильным группам. В указанную область, как известно [21], попадают полосы поглощения к спиртов, и гидроперекисей. Сделать выбор между ними при расшифровке трудно из-за взаимного перекрывания областей, характерных для их частот. Однако, исходя из вида полосы и того факта, что частота гидроперекисной полосы обычно на $30-60\text{ см}^{-1}$ выше, чем частота спиртовой [20], можно предполагать, что часть наблюдаемого поглощения ($3300-3400\text{ см}^{-1}$) относится к спиртам, а часть ($3400-3500\text{ см}^{-1}$) — к гидроперекисям. Наличие спиртовых групп подтверждается появлением в спектре расплавленного напыленного образца полосы 3626 см^{-1} (кривая 4), относящейся к концевым OH -группам в димерных и полимерных структурах [22, 23]. При плавлении происходит почти полное исчезновение полос поглощения ассоциированных гидроксильных групп, которое можно объяснить разрывом водородных связей. При этом, кроме полосы 3626 см^{-1} , появляется еще полоса 3538 см^{-1} , ранее возможно замаскированная. Однако интерпретация ее менее ясна. По частоте она совпадает с полосой OH неассоциированных групп кислот. Однако сюда же могут попадать полосы поглощения OH -групп димеров спиртов [24]. Не исключена также возможность отнесения ее к неассоциированным гидроперекисным группам с несколько пониженной в результате окружающего влияния частотой. Нормальная частота неассоциированных гидроперекисных групп 3562 см^{-1} .

Количественное определение содержания ассоциированных групп OH затруднено вследствие зависимости интенсивности поглощения от степени ассоциации. По весьма грубой оценке оно составляет десятую долю процента.

Таким образом, при распылении в ПЭ образуются ассоциированные группы OH и не наблюдается образования неассоциированных OH -групп. В характерном для последних интервале спектра ПЭ имеет две полосы поглощения: 3603 и 3638 см^{-1} , интенсивность которых при распылении не меняется.

Специальное исследование показывает, что ни одна из них не относится к OH -группам. Эти полосы связаны в основном с кристаллической фазой ПЭ (рис. 1, б, кривая 2) и наблюдаются также в спектрах кристаллических парафиновых углеводородов. Обе они сильно поляризованы: полоса 3603 см^{-1} обнаруживает перпендикулярный дихроизм, а полоса 3638 см^{-1} — параллельный. Наиболее вероятно, что они являются комбинационными (составными) и имеют суммарную частоту двух колебаний в CH_2 -группах: деформационного маятникового и антисимметричного валентного

На рис. 1, в показаны спектры ПЭ в области $1000-1300\text{ см}^{-1}$. При рас-

пылении, а особенно при оплавлении, здесь появляются интенсивные полосы поглощения 1000, 1035, 1075, 1090 $см^{-1}$, а также полосы 1175 и 1240 $см^{-1}$. Как известно, в данной области спектра лежат полосы поглощения $-C-O-$ валентных колебаний разного типа соединений: эфиров [24, 25], спиртов [24–26], гидроперексидей [21], сложных эфиров [27] и ряда других [24, 25, 28]. Отнесение наблюдаемых в этой области полос поглощения к различным типам соединений весьма затруднено вследствие недостаточной характеристичности частот $-C-O-$ колебаний.

В соответствии с результатами, изложенными выше, можно заключить, что часть поглощения в этой области относится к спиртовым и сложноефирным группам. К последним также относятся полосы поглощения 1175 и 1240 $см^{-1}$ (кривые 2 и 3). Заметная доля поглощения, очевидно, вызывается эфирными группами.

В нерастворимой части напыленного ПЭ, составляющей, как указано выше, 10 вес.%, интенсивность полос в области 1000–1100 $см^{-1}$, отнесенная к единице толщины, лишь в 1,2 раза больше, чем в растворимой. Это говорит о том, что большая часть $-C-O-$ связей в шивке макромолекул не участвует.

Полученные данные относительно окисления позволяют объяснить улучшение адгезионных свойств распыленного ПЭ образованием полярных групп: $C=O$, $-O-H$, $-C-O-$.

Наряду с имеющим место окислением, как показывают спектры в области 850–1050 $см^{-1}$ (рис. 1, 2), при распылении происходит увеличение ненасыщенности. В спектре напыленной пленки (кривая 2) наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения 909 и 965 $см^{-1}$, свидетельствующее о росте числа винильных и *транс*-виниленовых групп. Количество винилиденных групп (полоса 888 $см^{-1}$) практически не меняется, причем количество винильных и *транс*-виниленовых групп увеличилось втрое, а общее количество ненасыщенности — почти вдвое (см. таблицу).

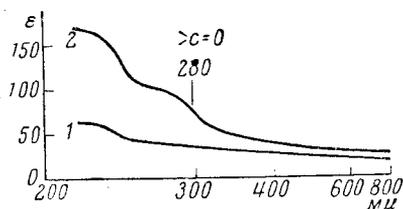
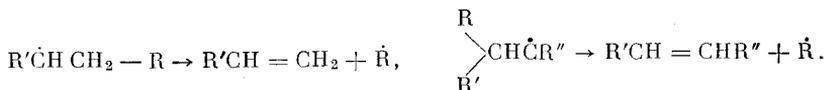


Рис. 2. Спектры полиэтилена в области 220–800 $мμ$:

1 — до распыления; 2 — после распыления.
Толщина образцов 0,10 мм

Одновременно происходит небольшое увеличение числа CH_3 -групп. Как было показано ранее [29], при глубоком окислении оно может быть значительным. Образование винильных и *транс*-виниленовых групп связано с имеющим место процессом деструкции и может изображаться следующими схемами реакций [30]:



Результаты количественного анализа напыленного полиэтилена

Группа	Число групп на 1000 атомов углерода		
	до распыления	после распыления	после распыления и оплавления
$>C=O$	0,6	2,25	3,10
$-CH_3$	26	28,5	29,5
$RR'C=CH_2$	0,19	0,20	—
$RCH=CH_2$	0,04	0,15	—
$RCH=CHR'$ (<i>транс</i> -форма)	0,06	0,18	—
$>C=C<$ (суммарное)	0,28	0,54	—

Деструкцией цепей макромолекул объясняется также и наблюдаемый рост числа CH_3 -групп.

Помимо одиночных двойных связей при распылении, очевидно, образуются системы сопряженных двойных связей, на что указывает желто-вато-зеленоватая окраска распыленного ПЭ. При этом в УФ-области спектра (рис. 2) наблюдается значительное увеличение поглощения в интервале 220—400 мк, простирающегося со стороны более коротких длин волн.

Выражаю глубокую благодарность В. М. Чулановскому за ценные советы и внимание к работе и Е. Б. Манто за предоставление образцов напыленного полиэтилена.

Выводы

1. Спектральным методом качественно и количественно исследованы химические изменения, происходящие в полиэтилене при газопламенном распылении.

2. Показано, что в процессе распыления происходит окисление с образованием разного типа карбонильных групп: кислотных, кетонных, сложн-оэфирных. Преобладающими являются кетонные группы. Образуются также ассоциированные гидроксильные группы и связи $-\text{C}-\text{O}-$.

3. Наряду с окислением в процессе распыления происходит увеличение ненасыщенности за счет роста числа винильных и *транс*-виниленовых групп. Содержание винилиденовых групп не меняется. Общая ненасыщенность увеличивается вдвое. Незначительно также увеличивается число CH_3 -групп.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
13 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. A. Neumann, *Mod. Plast.*, **27**, 85, 1950.
2. Е. В. Антошин, *Хим. пром-сть*, 1953, № 8, 291.
3. G. Guzzette, *Industr. della Vernice*, **7**, 319, 1953.
4. G. Guzzette, *Materie plast.*, **20**, 65, 1954.
5. B. Dickinson, *Brit. Plast.*, **27**, 171, 1954.
6. R. A. Wiese, *Mod. Plast.*, **31**, 117, 1954.
7. R. A. V. Raff, J. B. Allison, *Polyethylene*. Interscience, N. Y., 1956, p. 426.
8. *Polyethylene*, 2-nd Ed. Ed. A. Renfrew, P. Morgan, London, 1960, p. 608.
9. R. B. Seymour, *Hot organic Coatings*, Reinhold, N. Y., 1959, p. 138.
10. А. Л. Козловский, *Труды ВНИИавтоген*, вып. IV, Машгиз, М., 1957, стр. 126.
11. Н. Н. Самосатский, А. А. Карпов, *Газопламенное напыление пластических масс*, Л. Д. Н. Т. П., Л., 1960.
12. В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, *Полиэтилен, переработка и применение*, Госхимиздат, Л., 1961, стр. 217, 225.
13. В. А. Шишкин, *Автореферат канд. диссертация*, Московский авиационный технологический институт, М., 1954.
14. ВНИИавтоген, *Информационный листок* № 44, янв. 1954 г.
15. А. Л. Гольденберг, *Сб. Применение методов спектроскопии в промышленности продовольствия и сельском хозяйстве*. Изд. ЛГУ, Л., 1957, стр. 79.
16. А. Л. Гольденберг, Л. И. Тарутина, Г. П. Фраткина, *Сб. Молекулярная спектроскопия*, Изд. ЛГУ, Л., 1960, стр. 118.
17. А. Л. Гольденберг, *Пластические массы*, 1960, № 12, 59.
18. J. A. Anderson, W. D. Seyfried, *Analyt. Chem.*, **20**, 998, 1948.
19. F. M. Rugg, J. J. Smith, L. H. Wartmann, *J. Polymer Sci.*, **11**, 1, 1953.
20. E. R. Stephens, P. L. Haust, R. C. Doerr, *Analyt. Chem.*, **29**, 776, 1957.
21. H. R. Williams, H. S. Mosher, *Analyt. Chem.*, **27**, 517, 1955.
22. J. J. Fox, A. E. Martin, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 897, 1940.
23. N. D. Coggeshall, *J. Chem. Phys.*, **18**, 978, 1950.
24. R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel, V. Z. Williams, *Infrared Spectroscopy*, Reinhold, N. Y., 1944.

25. Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959.
26. H. H. Zeiss, M. Zsutsui, J. Amer. Chem. Soc., 75, 897, 1953.
27. O. D. Shreve, M. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Analyt. Chem., 22, 1498, 1950.
28. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
29. Б. И. Сажин, И. А. Марахонов, А. Л. Гольденберг, И. Н. Андреева, Пластические массы, 1959, № 4, 3.
30. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.

INFRARED STUDY OF THE CHEMICAL CHANGES OCCURRING IN FLAME SPRAYING OF POLYETHYLENE

A. L. Goldenberg

S u m m a r y

The chemical changes taking place in polyethylene in the process of flame spraying have been investigated qualitatively and quantitatively by a spectroscopic method. It has been shown that oxidation occurs during the process with the formation of acidic, ketonic, ester carbonyls, associated hydroxyls and —C—O— bonds. The degree of unsaturation also increases due to growth in the number of vinyl and *trans*-vinylene groups. A small increase in the number of CH₃ groups is also observed.