

УДК 541.64 : 542.952

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕПНОГО МЕХАНИЗМА МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНА**

B. A. Закревский, B. E. Корсуков

Было показано, что начальным механохимическим актом в полимерах является разрыв полимерных молекул [1—4]. Образующиеся при этом активные концевые свободные макрорадикалы вступают во взаимодействие с соседними молекулами даже при низкой температуре [4, 5]. В результате протекания вторичных свободно-радикальных реакций может происходить разрыв полимерных молекул.

Реакции с участием активных свободных радикалов носят обычно цепной характер. Цепным процессом является, например, термоокислительная деструкция полимеров [6]. В ряде работ высказывалось мнение о том, что механодеструкцию также следует рассматривать как цепной свободно-радикальный процесс (см., например, [7]). Однако прямые данные о механизме цепных механохимических реакций и длине цепей до последнего времени практически отсутствовали. Недавно в работе [8] на основе данных о направлении свободно-радикальных реакций и влиянии механических напряжений на прочность химических связей в основных цепях макромолекул была рассмотрена схема цепной реакции разрыва макромолекул в некоторых полимерах (и в том числе полиэтилене (ПЭ)), подвергнутых механическим воздействиям. Согласно этой схеме, при механическом разрушении ПЭ, в результате протекания цепной реакции распада макромолекул, должны накапливаться метильные группы и группы с ненасыщенными связями.

Настоящее исследование было поставлено с целью экспериментальной проверки выводов работы [8].

Для этого в одних и тех же образцах линейного ПЭ среднего давления (средневязкостный молекулярный вес $\sim 150 \cdot 10^3$) проведено измерение первичных свободно-радикальных продуктов разрушения методом ЭПР и стабильных продуктов методом ИК-спектроскопии. Опыты проводили следующим образом. Порошок ПЭ подвергали измельчению в гелиевой атмосфере в стеклянной вибрационной мельнице, охлаждаемой жидким азотом. Конструкция мельницы подобна описанной ранее [9]. При разрушении ПЭ в этих условиях радикальные реакции заторможены, так что в продуктах диспергирования накапливаются только первичные концевые свободные макрорадикалы, образующиеся вследствие разрыва полимерных цепей [1]. После измельчения порошка сосуд мельницы с продуктами разрушения без размораживания переносили в резонатор радиоспектрометра и при температуре жидкого азота записывали спектр ЭПР механических свободных макрорадикалов. Затем продукты разрушения ПЭ отогревали до комнатной температуры либо в атмосфере гелия, либо на воздухе (впуск воздуха в сосуд мельницы производился при температуре жидкого азота). После этого регистрировали ИК-спектры ПЭ, разрушенного при низкой температуре и отогревшего до комнатной температуры. Эти спектры сравнивали со спектром исходного (не дробленого) ПЭ. Для съемок ИК-спектров образцы приготавливали в виде таблеток, спрессованных из смеси ПЭ и КBr. Эффективную толщину образцов брали от 0,1 до 1,0 мм в зависимости от поглощения в изучаемой области спектра.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре 3 см диапазона РЭ 1301, измерения ИК-спектров выполнены на спектрофотометре DS-403 G.

Результаты и их обсуждение

Спектры ЭПР снимали после разрушения ПЭ в вибромельнице, заполненной гелием и охлаждаемой жидким азотом (рис. 1). Запись спектров проводили при температуре жидкого азота. Приведенный спектр состоит из 6 хорошо разрешенных компонент с расщеплением ~ 23 э и соотношением интенсивностей $1 : 3 : 4 : 4 : 3 : 1$. Как показано в работе [1], этот спектр принадлежит концевым радикалам $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Число первичных концевых радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ в продуктах низкотемпературного разрушения ПЭ было определено путем сопоставления интенсивностей линий поглощения радикалов и эталонного образца. Концентрация макрорадикалов оказалась равной $(1-2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Были сняты ИК-спектры исходного (не разрушенного) и механически разрушенного при низкой температуре ПЭ (рис. 2). Спектр 1 на рис. 2 соответствует исходному ПЭ, спектр 2 — ПЭ, отогретому после разрушения до комнатной температуры в бескислородных условиях (в атмосфере гелия), спектр 3 — ПЭ, отогретому после разрушения до комнатной температуры на воздухе.

Сравнение ИК-спектров раздробленного и исходного ПЭ показывает, что после механической обработки произошло увеличение интенсивностей полос поглощения $888, 910, 1379, 1640, 1710, 1735$ и 1745 см^{-1} .

Большинство из этих полос принадлежит группировкам с ненасыщенными связями. Полосы $888, 910$ и 967 см^{-1} относятся к внеплоскостным деформационным группам $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ (винилиденовая), $\text{RCH}=\text{CH}_2$ (винильная) и $\text{RCH}=\dot{\text{C}}\text{HR}'$ (виниленовая) соответственно [10]; полоса 1379 см^{-1} — симметричным деформационным колебаниям С—Н-связей в CH_3 -группах [11], полоса 1640 см^{-1} — валентным колебаниям С=С-связей; полосы $1710, 1735$ и 1745 см^{-1} — валентным колебаниям С=О-связей соответственно в кислотах, альдегидах и эфирах [12].

Рис. 1. ЭПР-спектр ПЭ, механически разрушенного в вибромельнице при низкой температуре

ным колебаниям С—Н-связей в CH_3 -группах [11], полоса 1640 см^{-1} — валентным колебаниям С=С-связей; полосы $1710, 1735$ и 1745 см^{-1} — валентным колебаниям С=О-связей соответственно в кислотах, альдегидах и эфирах [12]. При определении концентрации групп, соответствующих этим полосам поглощения, использовались коэффициенты поглощения, приведенные в [10, 13].

Концентрации групп, определенные по ИК-спектрам исходного и дробленого ПЭ, приведены в таблице. Суммарная концентрация вновь образовавшихся в результате дробления С=С- и С=О-связей в опыте с отогреванием продуктов разрушения в гелиевой атмосфере равна $12,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а в опыте с отогреванием продуктов разрушения на воздухе — $10,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, независимо от условий, в которых проходило отогревание продуктов низкотемпературного разрушения ПЭ (в бескислородных условиях или на воздухе), концентрации вновь образовавшихся ненасыщенных групп оказались примерно одинаковыми.

Рассмотрим сначала, какие выводы можно сделать, сравнивая составы продуктов (строение ненасыщенных групп), образующихся в опытах с отогреванием разрушенного ПЭ в гелиевой атмосфере и на воздухе. Из таблицы видно, что в первом случае образуются, в основном, С=С-связи, а во

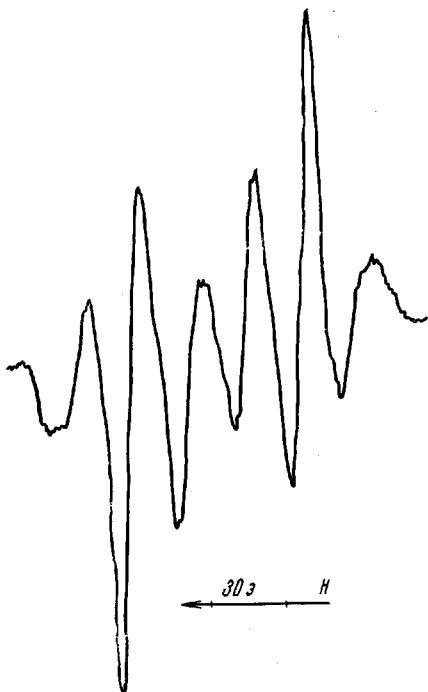


Рис. 1. ЭПР-спектр ПЭ, механически разрушенного в вибромельнице при низкой температуре

втором — более половины от общего числа двойных связей составляют $\text{C}=\text{O}$ -связи. Поскольку различие между этими двумя опытами состоит только в условиях отогревания продуктов дробления ПЭ (само дробление в обоих случаях производилось в вибромельнице, заполненной гелием и охлаждаемой жидким азотом), то следует принять, что основное число карбонильных групп во втором опыте образовалось при отогревании продуктов дробления, т. е. после дробления ПЭ. Можно полагать, что и групп-

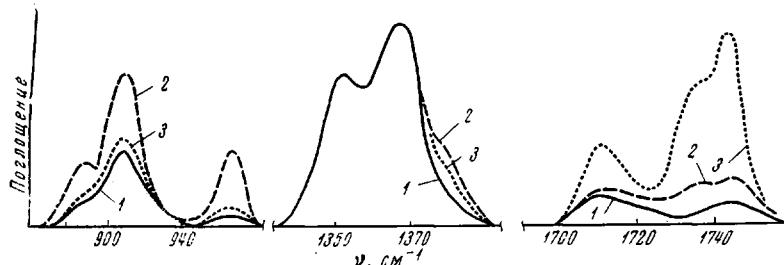


Рис. 2. ИК-спектры ПЭ до дробления (1), после дробления и отогревания продуктов дробления до комнатной температуры в атмосфере гелия (2) и на воздухе (3)

пы с $\text{C}=\text{C}$ -связями, зарегистрированные в этом опыте, также возникли после дробления. Основанием для этого служит тот факт, что непосредственно после дробления ПЭ был зарегистрирован спектр ЭПР только первичных концевых свободных макрорадикалов. Отсутствие в продуктах разрушения ПЭ макрорадикалов других типов (например вторичных макрорадикалов со свободной валентностью в середине цепи) свидетельствует о заторможенности вторичных процессов в условиях, в которых произошло разрушение ПЭ в данной работе.

Концентрации атомных группировок в исходном и механически разрушенном ПЭ

ν, см ⁻¹	Группа	Концентрация групп $\text{с} \cdot 10^{-18} \text{ см}^3$		
		до дробления	после дробления * и отогрева	
			в гелиевой атмосфере	на воздухе
888	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$	1,6	3,2(1,6)	2,9(1,3)
910	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	3,3	6,0(2,7)	4,9(1,6)
977	$\text{RCH}=\text{CHR}'$	0,7	6,4(5,7)	2,0(1,3)
1379	RCH_3	17	32(15)	24(7)
1710	RCOOH	0,4	0,5(0,1)	1,0(0,6)
1735	$\text{RCH}=\text{O}$	0,6	2,0(1,4)	5,0(4,4)
1745	RCOOR'	0,5	1,0(0,5)	2,1(1,6)

* В скобках указан прирост концентрации после дробления.

Таким образом, большинство из вновь образовавшихся ненасыщенных структур в ПЭ, обработанном в вибромельнице и отогретом на воздухе, возникает во время размораживания продуктов разрушения, т. е. после дробления.

Поскольку разрушение ПЭ производилось всегда в одних и тех же условиях, то и в опыте с отогреванием продуктов разрушения в гелиевой атмосфере группировки с ненасыщенными связями появились после дробления.

Появление стабильных атомных группировок в ПЭ, подвергнутом механическим воздействиям, обусловлено так же, как и в случае воздействий

тепла, света или ионизирующих излучений, протеканием химических реакций, инициированных свободными радикалами, образующимися непосредственно под действием этих факторов. Под действием механических усилий в ПЭ, как было показано, образуются радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (I) — первичные механические радикалы. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью.

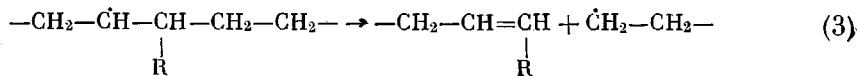
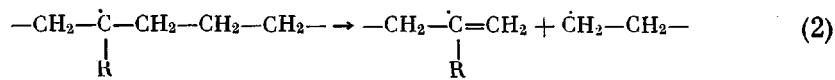
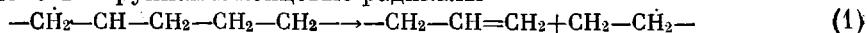
Рассмотрим сначала пути их превращений в случае, когда продукты разрушения ПЭ размораживались в инертной атмосфере.

Известно, что при отогревании продуктов разрушения ПЭ в инертной среде прежде всего (при $T > 130^\circ\text{K}$) протекает реакция отрыва водорода этими радикалами от соседних макромолекул [4, 5]. В результате образуются срединные свободные радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (II). Если водород отрывается около разветвления, то возникают срединные радикалы со свободными валентностями вблизи разветвлений: $-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$ (III)

или $\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$ (IV). Радикалы III и IV можно рассматривать

также как следствие миграции свободных валентностей к разветвлениям. Дальнейшие реакции протекают с участием радикалов II—IV.

Необходимо учитывать, что в рассматриваемом нами случае реакции протекают в напряженном полимере. Наличие механических напряжений в разрушенном в вибротомельнице полимере отмечено еще в работе [14]. В напряженных полимерах понижена энергия разрыва химических связей в основных цепях макромолекул [15]. Поэтому в продуктах диспергирования полимеров в вибротомельнице должны ускоренно протекать реакции, сопровождающиеся разрывом полимерных цепей. Такими реакциями в ПЭ являются реакции распада радикалов II—IV. В результате распада этих радикалов образуются двойные C=C-связи в винильных, винилиденовых и виниленовых группах и концевые радикалы



Образующиеся в реакциях (1)–(3) концевые свободные макрорадикалы в свою очередь вступают в реакции с макромолекулами.

Таким образом, группы с C=C-связями, появившиеся в продуктах разрушения ПЭ, по всей видимости, являются следствием разрыва полимерных цепей, причем одна ненасыщенная группа соответствует одному разрыву. Поскольку срединные свободные макрорадикалы, распад которых ведет к разрыву полимерных цепей, образуются в реакции $\text{RH} + \text{CH}_2-\text{CH}_2 \rightarrow \text{R} + \text{CH}_3-\text{CH}_2-$, то обнаруженнное на опыте при отогревании продуктов разрушения ПЭ в бескислородных условиях примерное равенство концентраций метильных групп и C=C-связей говорит в пользу приведенной схемы разрыва макромолекул.

Обсуждаемая схема механодеструкции является общепринятой для термодеструкции ПЭ [16–18]. Методом ИК-спектроскопии установлено, что при нагревании в вакууме в ПЭ возникают винильные, винилиденовые и виниленовые группы. Известно также, что на каждую группу приходится один разрыв цепи. Считается, что эти группы появляются в результате протекания реакций (1)–(3), которым предшествует реакция отрыва водорода концевыми радикалами, образующимися в результате разрыва полимерных цепей. Отсюда следует, что между процессами механо- и термодеструкции в ПЭ существует глубокая аналогия [19].

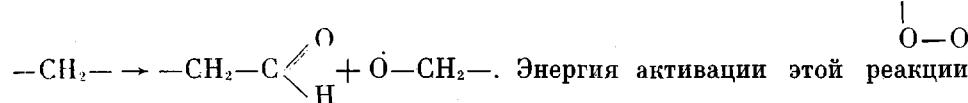
Термодеструкция является цепным свободно-радикальным процессом. Результаты, полученные в данной работе, указывают на то, что механодеструкцию также следует рассматривать как цепной процесс распада макромолекул, состоящий в чередовании реакций отрыва водорода и распада срединных радикалов: концевой радикал, образовавшийся в результате разрыва макромолекулы, отрывает водород от соседней цепи (при этом образуется метильная группа), появившийся срединный радикал распадается с образованием ненасыщенной группы и нового радикала, этот вновь образовавшийся радикал в свою очередь вступает в реакцию отрыва водорода и т. д.

Полученные нами количественные данные свидетельствуют о том, что механодеструкция является цепным процессом. Действительно, из приведенных выше результатов вытекает, что число разрывов макромолекул многое больше числа первичных свободных макрорадикалов. Следовательно, каждый первичный радикал инициирует цепочку радикальных реакций, приводящих к разрыву макромолекул, что указывает на цепной механизм процесса.

Длину цепи при механодеструкции можно оценить, сравнивая число образующихся двойных связей с числом первичных концевых свободных макрорадикалов, «запускающих» реакцию. Согласно нашим данным длина цепи равна $\sim 10^{19}/10^{17} = 10^2$.

Обратимся к результатам опыта с отогреванием продуктов разрушения на воздухе. В присутствии воздуха в механически разрушенном ПЭ образуются C=O-связи в кислотах, эфирах и альдегидах, причем большинство среди них составляют C=O-связи в альдегидных группах.

Мы не нашли в литературе указаний о том, какими путями образуются эфирные и кислотные группировки в присутствии кислорода. Что же касается альдегидов, то в ПЭ они возникают при изомеризационном распаде срединных перекисных свободных макрорадикалов [20] —CH₂—CH—



примерно равна энергии активации реакции распада алкильных срединных радикалов.

Образующиеся при распаде перекисных радикалов алcoxильные радикалы O—CH₂— очень активны. Можно думать, что они гибнут, вступая в реакцию отрыва водорода, продолжая тем самым цепь механохимических превращений.

Следовательно, механодеструкция ПЭ на воздухе так же, как и в инертной среде, имеет цепной характер. Длины цепей в обоих случаях примерно одинаковы.

Возникает вопрос, можно ли распространить полученные результаты на те случаи, когда механодеструкция не связана с дроблением ПЭ в вибромельнице. По-видимому, можно думать, что цепные реакции, состоящие в чередовании реакций замещения и распада, инициированных первичными концевыми свободными радикалами, протекают не только в ПЭ, разрушенном в вибромельнице, но и в процессе растяжения полиэтиленовых пленок. Об этом говорит установленный в работах [21, 22] факт образования ненасыщенных группировок при растяжении пленок из ПЭ. Мы также производили измерение ИК-спектров растянутых (вплоть до разрыва) ориентированных пленок, сформованных из ПЭ, использовавшегося для изучения механодеструкции в вибромельнице. В разорванных пленках было обнаружено увеличение концентрации (по сравнению с концентрацией в исходной ориентированной пленке) тех же группировок, что и при дроблении ПЭ в вибромельнице. Можно полагать, что они образовались в пленке вследствие протекания радикальных реакций, имеющих цепной характер. Это обстоятельство представляется весьма важным, поскольку

ено позволяет рассматривать механическое разрушение изделий из ПЭ не как накопление изолированных разрывов отдельных макромолекул, а как процесс образования микроразрывов вследствие быстрого распада целых групп макромолекул. Однако это предположение нуждается, естественно, в экспериментальной проверке.

Авторы выражают глубокую благодарность С. Н. Журкову за инициирование работы, постоянное внимание и обсуждение результатов.

Выводы

Показано, что механодеструкция ПЭ (снижение молекулярного веса при дроблении в вибромельнице) является цепным свободно-радикальным процессом, состоящим в чередовании реакций отрыва водорода и распада срединных свободных радикалов.

Путем сопоставления концентрации первичных концевых свободных радикалов, измеренной методом ЭПР, с измеренной методом ИК-спектроскопии концентрацией химически стабильных атомных группировок с ненасыщенными связями, образующимися в продуктах разрушения ПЭ в результате протекания радикальных реакций, установлено, что длина цепи $\sim 10^2$.

Высказано предположение, что цепные процессы разрыва макромолекул протекают также при растяжении пленок ПЭ.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР

Поступила в редакцию
22 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, 9, 1434, 1967.
2. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Высокомолек. соед., Б10, 193, 1968; Б12, 419, 1970.
3. А. М. Дубинская, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А9, 525, 1967.
4. В. А. Радиг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А9, 2549, 1967.
5. В. А. Закревский, В. В. Баптизманский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 10, 1699, 1968.
6. М. Б. Нейман. Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 8.
7. Н. К. Барамбайм, Механохимия полимеров, Ростехиздат, 1961.
8. В. А. Закревский, Высокомолек. соед., Б13, 105, 1971.
9. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., 5, 1829, 1963.
10. Р. Эбинден, Инфракрасная спектроскопия полимеров, изд-во «Мир», 1966.
11. D. L. Wood, J. P. Longo, Mod. Plast. 38, 66, 1961.
12. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., 56, 707, 1952.
13. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
14. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 140, 145, 1961.
15. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, К. Н. Кашицева, Докл. АН СССР, 176, 623, 1967.
16. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
17. A. Schwarcz, G. Cramer, Polythene, London — New York, 1960, p. 236.
18. Н. Грасси, Сб. Химические реакции полимеров, т. 2, изд-во «Мир», 1967, стр. 17.
19. А. В. Амелин, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Т. П. Санфирова, Физика твердого тела, 12, 2528, 1970.
20. Б. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1622, 1969.
21. С. Н. Журков, И. И. Новак, В. И. Веттегренъ, Докл. АН СССР, 157, 1431, 1964.
22. С. И. Велиев, В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Доклад на II Всесоюзном симпозиуме по механоэмиссии и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969.

STUDY OF THE CHAIN MECHANISM OF MECHANICAL DEGRADATION OF
POLYETHYLENE

V. A. Zakrevskii, V. E. Korsukov

S u m m a r y

The structure has been established and the concentrations have been determined of primary free macroradicals (by the ESR method) and of chemically stable atomic groups (by IR-spectroscopy) formed during mechanical breakdown of polyethylene (PE) in a vibrating mill. In accordance with the data on the direction of radical reactions in PE, the ways of formation of stable groups with unsaturated bonds are described. It is concluded that the appearance of these groups is the result of the chain reaction of decomposition of macromolecules. From comparison of the concentration of end primary free macroradicals with that of stable atomic groups the chain length has been found to be equal to $\sim 10^2$.
