

ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Бальтенас Р. А., Иозенене Б. И.

Нестабилизированный ПЭ выше температуры плавления сравнительно легко окисляется. В частности, установлено, что именно окисление расплава ПЭ во время переработки является причиной изменения его надмолекулярной структуры [1, 2], падения устойчивости к растрескиванию под напряжением [3], изменения твердости [4] и т. д. Цель нашей работы — изучение строения и количественного соотношения продуктов термоокисления расплава ПЭ, которые необходимы для предсказания эксплуатационных свойств изделий из этого полимера.

Основными процессами термоокисления являются распад макромолекул и их сшивание и поэтому имеется возможность разделить термоокисленный ПЭ на золь- и гель-фракции. Кроме того, от растворимой части можно отделить низкомолекулярный продукт, который, в противоположность золь-фракции, растворяется в холодном растворителе. Таким образом, объектами изучения являлись эти три компонента термоокисленного ПЭ.

Исследовали порошкообразный промышленный ПЭ низкого давления марки П-4070, $[\eta]=1,30 \text{ дл/г}$ (в декалине при 135°), $M_w=80\,000$, полидисперсность 5,0.

Окисление проводили в термосхкафе с принудительной циркуляцией воздуха при 150, 170, 190, 210 и 230° . Тонкий слой порошка ПЭ наносили на фторопластовую подложку с таким расчетом, чтобы после расплавления создавался слой толщиной не более 50—100 $\mu\text{м}$. Окисленные образцы охлаждали на воздухе при комнатной температуре. Предполагалось, что химические изменения при таком режиме охлаждения в полимере незначительны и не могут отражаться на результатах.

Характеристическую вязкость определяли в декалине при 135° . Химическую структуру изучали по ИК-спектрам прессованных пленок. Спектры снимали на спектрографе UR-20 в области $800\text{--}1900 \text{ см}^{-1}$.

Термоокисленный ПЭ разделяли по растворимости на три фракции: гель-фракцию, нерастворимую в течение 6 час. в кипящем декалине, отделяли фильтрованием; золь-фракцию, растворимую только в горячем декалине, высаждали смесью декалина — метилового спирта (60:40) из фильтрата; низкомолекулярный продукт, растворимый в холодном декалине, выделяли выпариванием растворителя. Для предотвращения окисления при растворении в раствор добавляли 0,5% стабилизатора (ионона). Фракции многократно промывали и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Молекулярную массу низкомолекулярного продукта определяли стандартным криоскопическим методом с камфорой. Для ИК-спектроскопии продукт разбавляли исходным ПЭ (1:5).

Набухаемость гель-фракции определяли в холодном толуоле.

Соотношение продуктов термоокисления ПЭ зависит от химических процессов, которые протекают в данных условиях термообработки. Так, в начале термоокисления ПЭ (при температуре немного выше температуры плавления) преобладает деструкция макромолекул, а структурирование наступает только в последующих стадиях окисления [5—7]. На рис. 1 показан общий характер изменений, происходящих в ПЭ в ходе термоокисления. В результате деструкции макромолекул в начале окисления не только падает ММ полимера, но и появляется новый компонент — низкомолекулярный продукт, количество которого достигает в конце деструкции 5—15%. В ПЭ гель-фракция появляется не сразу, а после определенного индукционного периода окисления, зависящего от температуры процесса. В начале гелеобразование идет с большой скоростью, но постепенно замедляется, когда концентрация неприсоединенных к сетке, обособленных макромолекул в полимере падает.

В ходе термоокисления меняется не только соотношение компонентов, но и их химическое строение, которое также существенно влияет на свойства окисленного полимера.

Низкомолекулярный продукт, растворимый в холодных растворителях, можно обнаружить и в исходном линейном ПЭ [8, 9]. Видимо, это связано с условиями синтеза полимера. Не исключено, что продукт образуется и при хранении полимера.

В исходном ПЭ нами найдено 0,35% низкомолекулярного продукта. По его ИК-спектру обнаружено небольшое количество карбонильных групп. После удаления низкомолекулярного продукта в ПЭ кислородсодержащие группы не замечены.

При термоокислении в ПЭ образуется воскообразный, мягкий, имеющий резкий запах низкомолекулярный продукт. Его количество возрастает со временем окисления (рис. 1, кривая 3) и зависит от температуры термообработки — при более высокой температуре образуется больше низкомолекулярного продукта, например, при 150° образуется до 4%, при 190° — до 15% и при 210° — до 16,7%. ММ продукта 250—500. По данным ИК-спектров, в общем количестве кислородсодержащих групп низкомолекулярного продукта вначале преоб-

Рис. 1. Весовое соотношение W продуктов термоокисления ПЭ при 190°: А — гель-, Б — золь-фракция, В — низкомолекулярный продукт

ладают альдегидные, а при более глубоком окислении — карбоксильные группы. Кроме того, по увеличению поглощения в области 1000—1200 см^{-1}

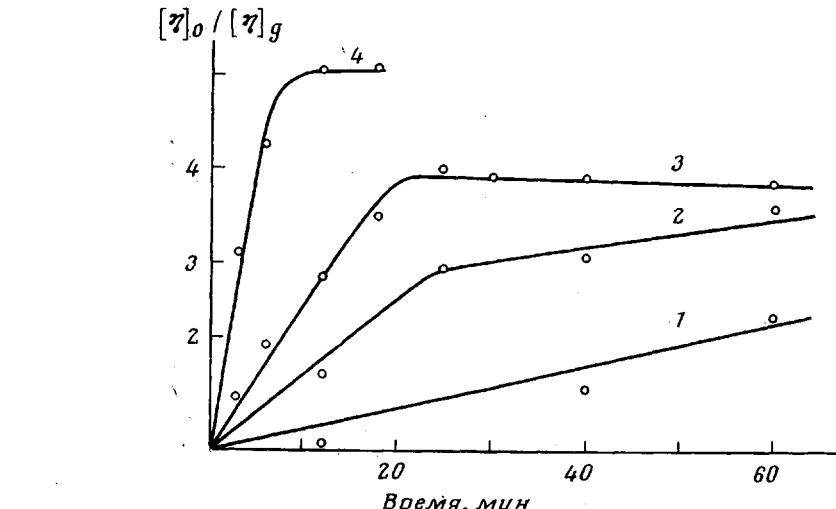


Рис. 2. Изменение отношения $[\eta]_0 / [\eta]_d$ при термоокислении ПЭ: 1 — 150, 2 — 170, 3 — 190, 4 — 210°

можно судить о возрастании количества сложноэфирных (полоса 1175 см^{-1}) и уменьшении числа простых эфирных связей (1075 см^{-1}).

В низкомолекулярном продукте обнаружено также некоторое количество ненасыщенных связей (888—965 см^{-1}), особенно в виде винильных групп, содержание которых при окислении имеет тенденцию к возрастанию.

Термоокислительную деструкцию мы изучали по изменению отношения характеристических вязкостей исходного и деструктированного при разных температурах ПЭ — $[\eta]_0/[\eta]_d$ (рис. 2).

Наиболее важным для определения свойств полимера является начало деструкции, которое наступает после его внесения в окисляющую среду. При 190° за первые 3 мин. ММ понижается на половину ($[\eta]$ уменьшается с 1,30 до 0,76 дЛ/г, а \bar{M}_w с 80 000 до 35 500 соответственно). В дальнейшем ММ понижается медленнее, и минимальное значение 12 000 ($[\eta]=0,37$ дЛ/г) достигается только за 18 мин.

От температуры окисления зависит не только скорость, но и глубина деструкции. С повышением температуры распад макромолекул заканчива-

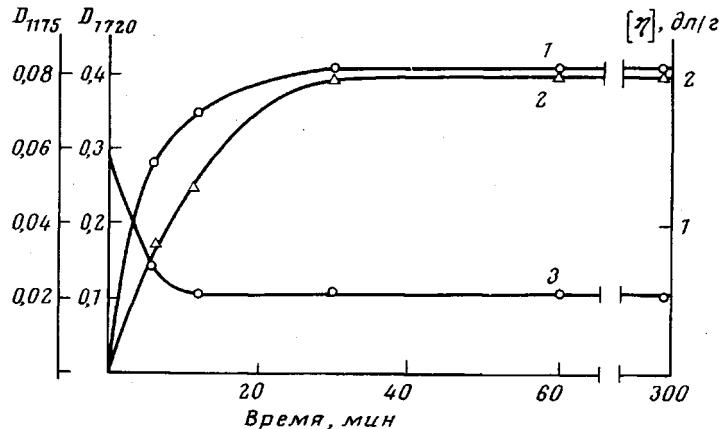


Рис. 3. Изменение оптической плотности полос поглощения карбонильной группы — 1720 см^{-1} (1), сложноэфирной связи — 1175 см^{-1} (2) и характеристической вязкости золь-фракции (3) термоокисленного при 190° ПЭ

ется раньше, а золь-фракция получается более низкомолекулярной (рис. 2).

В ИК-спектрах золь-фракции имеются полосы поглощения кислородсодержащих групп. В области $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$ с самого начала окисления образуется полоса карбонильных групп, принадлежащих в основном кетонам. Появление полосы поглощения при 1415 см^{-1} указывает на то, что эти кетоны, в частности, являются внутренними. Плечо при 1710 см^{-1} свидетельствует о наличии кислотных групп. При более глубоком окислении (в конце деструкции) появляется и альдегидная полоса (1375 см^{-1}). Полосу 1780 см^{-1} , которая усиливается при окислении, приписывают разным группам — перокислотным и перэфирным [10, 11], γ -лактонным [12] и карбонатным [13]. При окислении образуются и сложноэфирные связи (1175 см^{-1}). Однако общее количество кислородсодержащих групп в золь-фракции сравнительно невелико; количество CO-групп не превышает 1%. Кроме того, их содержание зависит от числа разрывов цепи.

Анализ золь-фракции показывает, что деструкция ПЭ протекает только в начале термоокисления расплава. После индукционного периода, когда окислительные процессы ускоряются, все химические изменения связаны исключительно с гель-фракцией. В золь-фракции не образуется больше новых кислородсодержащих групп, остается постоянной и ММ (рис. 3). Дальнейшее окисление макромолекул приводит к образованию гель-фракций.

Начало гелеообразования совпадает с окончанием индукционного периода, наблюдаемым по поглощению кислорода.

Изменения в гель-фракции протекают в двух направлениях. Рост доли гель-фракции идет вследствие присоединения линейных макромолекул к

растущей сетке, и имеет наибольшую скорость в начале гелеобразования (рис. 4, кривая 1). Уплотнение сетки протекает путем увеличения числа сшивок в уже существующей сетке и определяется по изменению отношения объемов набухшей и ненабухшей гель-фракции V [14] (рис. 4, кривая 2). Видимо, на данной стадии окисления поперечные связи образуются с одинаково большой скоростью вне зависимости от того, являются ли они меж- или внутримолекулярными.

В ИК-спектрах гель-фракции можно обнаружить почти все кислородсодержащие группы. Особенно усиливаются полосы поглощения 1175 и $1700-1800 \text{ см}^{-1}$. В области $1000-1300 \text{ см}^{-1}$ имеется сильный фон, однако

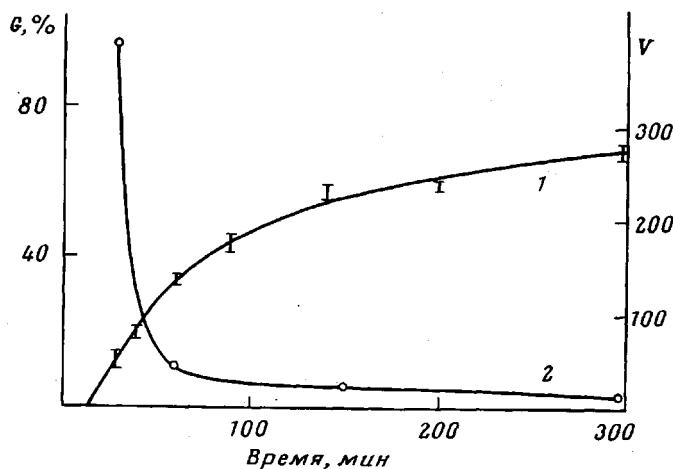


Рис. 4. Изменение количества гель-фракции G (1) и ее коэффициента набухания V (2) в процессе термоокисления ПЭ при 190°

полоса простоефирных связей 1075 см^{-1} не проявляется. В зоне $1700-1800 \text{ см}^{-1}$ поглощение является очень сильным и в ней можно обнаружить все карбонильные группы — кислотные, кетонные, эфирные и др.

Гель-фракция по мере окисления приобретает коричневую окраску, которая передается всему полимеру.

Таким образом, в результате термоокисления расплава изменяется химическое строение макромолекул ПЭ и появляются новые продукты окисления. Низкомолекулярный продукт является смесью жирных кислот, альдегидов, сложных и простых эфиров с длиной цепи $C_{15}-C_{35}$. Эти соединения в полимере могут выступать в качестве пластификаторов, понижающих температуру стеклования и вязкость расплава при переработке. Кроме того, они могут быть причиной неприятного запаха изделий из ПЭ, а в контакте с жидкостями вследствие малой ММ и наличия полярных групп могут переходить в окружающую среду, придавая ей неприятный запах. Имеется основание предполагать, что в определенном температурном режиме охлаждения низкомолекулярный продукт может мигрировать на поверхность изделий.

Резкое падение ММ в начале окисления ПЭ может быть причиной ухудшения механических свойств изделий из ПЭ [1] и укрупнения надмолекулярной структуры [3] даже в результате незначительного окисления расплава при переработке.

По-видимому, это связано и с сужением ММР при деструкции за счет высокомолекулярной части ввиду более высокой вероятности распада крупных макромолекул.

Образование гель-фракции в окисленном ПЭ и особенно ее уплотнение могут вызвать частичное упрочнение полимера [1, 4]. Появление окраски, по-видимому, связано с образованием в гель-фракции сопряженных связей.

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской за ценные советы при обсуждении работы.

Вильнюсский государственный университет
им. В. Каунаса
Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР

Поступила в редакцию
13 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Высокомолек. соед., **B12**, 373, 1970.
2. Р. А. Бальтенас, Я. Ю. Бальтенене, Сб. Полимерные материалы и их исследование, вып. 13, Изд-во Вильнюсского гос. ун-та, 1973, стр. 107.
3. Р. А. Бальтенас, М. А. Баранаускас, Сб. Полимерные материалы и их исследование, вып. 13, Изд-во Вильнюсского гос. ун-та, 1973, стр. 103.
4. А. В. Стинскас, М. А. Баранаускас, Р. А. Бальтенас, Сб. Применение полимерных материалов в народном хозяйстве, вып. 1, Изд-во ВНИИ теплоизоляции, Вильнюс, 1975, стр. 137.
5. Б. М. Коварская, И. Г. Левантовская, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Пласт. массы, 1968, № 2, 67.
6. F. Graftmüller, E. Huseman, Makromolek. Chem., **40**, 161, 1960.
7. N. T. Notley, Trans. Faraday Soc., **60**, 88, 1964.
8. O. Fuchs, Makromolek. Chem., **58**, 247, 1962.
9. R. H. Partridge, J. Chem. Phys., **45**, 1679, 1966.
10. D. L. Wood, J. P. Luongo, Mod. Plast., **38**, № 7, 132, 1961.
11. А. Л. Гольденберг, Высокомолек. соед., **5**, 816, 1963.
12. J. H. Adams, J. Polymer Sci., **8**, A-1, 1077, 1970.
13. Л. Л. Стоцкая, С. С. Хинькис, Е. Н. Матвеева, Б. А. Кренцель. Пласт. массы, 1967, № 8, 14.
14. М. Даул, В кн. Кристаллические полиолефины, т. II, под. ред. Р. А. Раффа и К. В. Дока, «Химия», 1970, стр. 386.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛЕН-ПОЛИФЕНИЛЕНОВОГО СТРОЕНИЯ

Сергеев В. А., Черномордик Ю. А., Коршак В. В.

В литературе имеются сведения об использовании монозамещенных аминов общей формулы $R-NH_2$ ($R=CH_3, -C_2H_5$) для тримеризации фенилацетилена (ФА) в трифенилбензол (ТБФ) [1].

Нам представлялось интересным использовать монометиламин в качестве катализитической среды для реакции образования олигомеров и полимеров из *n*-диэтилбензола (*n*-ДЭБ) и ФА.

Реакцию проводили по известной методике [1] в ампулах в автоклаве при 260° и продолжительности 5 час. в пятикратном мольном избытке монометиламина в отношении мольной концентрации ацетиленовых групп моно- и диацетилена. Монометиламин использовали в реакции в виде 33%-ного водного раствора. Продукт реакции выделяли высаживанием в 98%-ный спирт.

Условия синтеза и некоторые свойства продуктов реакции представлены в таблице.

Из таблицы видно, что продукты реакции (опыты 1, 2, 9) не являются индивидуальными соединениями. Их температура плавления не соответствует в случае опытов 1 и 2 1,3,5-ТБФ (169—172° [2]), а в случае опыта 9—гексафенилбензолу (420° [3]).