

УДК 541.64 : 542.943

**ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

*Рапорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С.,
Шибряева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б.*

Изучено низкотемпературное инициированное окисление и автоокисление изотропных и ориентированных пленок ПЭ. Обнаружено, что ориентационная вытяжка оказывает качественно такой же эффект на кинетику окисления ПЭ, какой наблюдался ранее при ориентационной вытяжке изотактического ПП, т. е. вдали от температур интенсивной релаксации вытяжка приводит к уменьшению выхода гидроперекиси, несколько снижает параметр $k_2/\gamma k_b$, а также уменьшает скорость разрывов несущих нагрузку вытянутых макромолекул.

Изучение влияния ориентационной вытяжки на кинетику окисления изотактического ПП [1–5] показало, что наблюдаемые при этом эффекты (рост индукционного периода автоокисления с увеличением степени вытяжки, уменьшение констант продолжения и обрыва кинетических цепей) связаны с изменением конформационного набора и конформационной подвижности макромолекул. Интересно было проверить, проявляются ли ориентационные эффекты в кинетике окисления ПЭ, отличающегося от изотактического ПП как химическим строением (отсутствием третичной С–Н-связи), так и конформацией предельно вытянутых макромолекул (плоский зигзаг вместо α -спирали). С этой целью в настоящей работе изучена кинетика низкотемпературного окисления изотропного и ориентированного ПЭ, инициированного γ -радиолизом, при 22° , и кинетика автоокисления этих же образцов при 130° , т. е. при температуре, близкой к температуре плавления линейного ПЭ.

В качестве объекта исследования использовали линейный ПЭ производства фирмы «Монтекатини – Эдисон» ($[\eta]=2,4$ при 135° в о-дихлорбензоле, плотность $0,96 \text{ г/см}^3$, степень кристалличности 0,75 и $M_w=260\,000$). Из порошка при 140° прессовали пленки, которые затем подвергали ориентационной вытяжке методом точечного нагрева под нагрузкой при 100° . Инициированное окисление проводили на установке М-800 при 22° и $P_{O_2}=600 \text{ tor}$, при мощностях дозы, равных $0,56$, 19 и 80 рад/с , соответствующих скоростям инициирования $0,18 \cdot 10^{-8}$, $6,0 \cdot 10^{-8}$ и $25,3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг·с}$. Автоокисление проводили при 130° на циркуляционной установке с конвекционным насосом и вымораживанием летучих продуктов, в специальных рамках для предотвращения усадки ориентированных образцов.

Концентрацию карбонильных групп определяли по оптической плотности пиков поглощения в ИК-спектрах. Гидроперекись определяли иодометрически. При твердофазном окислении ПЭ образуются низкие концентрации гидроперекисных групп, при иодометрическом определении которых относительная ошибка достигает 50%. Поэтому данные, полученные иодометрически, контролировали по оптической плотности полос «связанных» и «свободных» гидроперекисных групп в ИК-спектрах окисленных образцов (толщина образцов – 250 – 300 мкм). Коэффициенты экстинкции определяли для растворов модельных соединений. Для разделения поглощения, обусловленного «связанными» водородными связями гидроперекисными и гидроксильными группами, использовали оптические плотности при двух частотах: 3370 и 3420 см^{-1} . Расчет производили по формулам

$$[\text{ROOH}] = D_{3420} - 0,74 D_{3370}/24,$$

$$[\text{OH}] = D_{3370} - 39,5 [\text{ROOH}]/72,5,$$

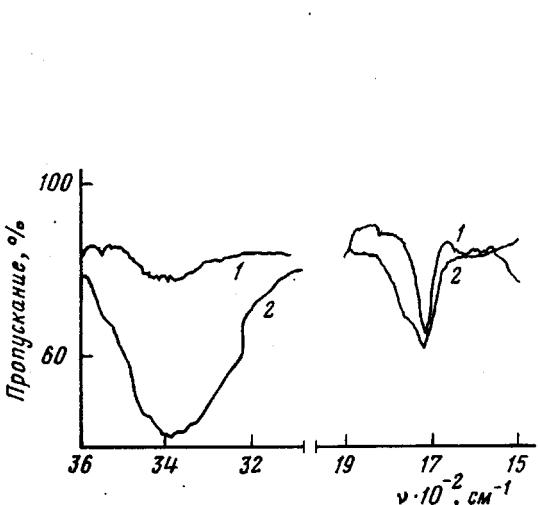


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПЭ (1) и ПП (2), окисленных в режиме γ -радиолиза при 22°, $I=0,56 \text{ рад/с}$, $P_{\text{O}_2}=600 \text{ тор}$, 500 час

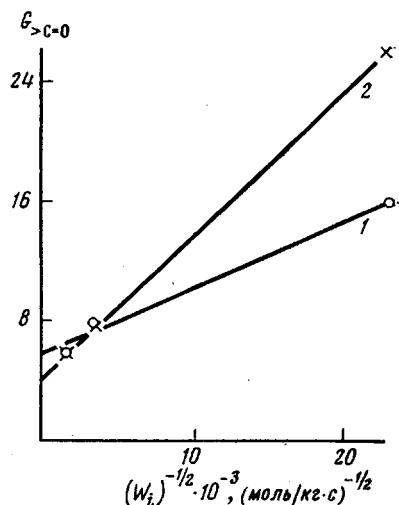


Рис. 2. Зависимость радиационного выхода карбонильных групп в ПЭ от мощности дозы: $\lambda=0$ (1) и 12 (2)

где D — оптическая плотность в соответствующей точке, отнесенная к единице толщины пленки. Для расчетов использовали данные, полученные методом ИК-спектроскопии. Иодометрия и ИК-спектроскопия давали близкие по порядку величины результаты, но концентрации, определенные иодометрически, были обычно несколько ниже рассчитанных из ИК-спектров.

Ниже приведены результаты определения концентрации гидроперекисных групп по ИК-спектрам и иодометрически для образцов с $\lambda=4$, окисленных в течение различного времени при 130°.

Время, час	3	6	9
[ROOH], моль/кг			
ИК-спектроскопия	0,009	0,052	0,025
иодометрия	0,006	0,040	0,017

Рассмотрим сначала эффекты, обусловленные различием химического строения ПЭ и изотактического ПП. На рис. 1 представлен ИК-спектр радиационно-окисленного изотропного ПЭ в области поглощения карбонильных и гидроперекисных групп; здесь же приведен спектр окисленного в том же режиме изотропного изотактического ПП (при толщине пленки в 4 раза меньшей). Отчетливые различия наблюдаются в области поглощения как карбонильных, так и гидроперекисных групп. В ПЭ (по сравнению с изотактическим ПП) образуется значительно более узкий набор карбонильных групп — в основном кетоны; при одинаковом режиме окисления радиационный выход карбонильных групп в ПЭ несколько ниже, чем в изотактическом ПП. Например, в ПЭ $G=16$, а в изотактическом ПП 58 при $I=0,56 \text{ рад/с}$. В области поглощения гидроперекисных групп обращает на себя внимание значительно большая доля свободной гидроперекиси в ПЭ по сравнению с изотактическим ПП, в котором образуются в основном гидроцерекисные группы, связанные водородной связью. Но наиболее разительны отличия в соотношении карбонильных и гидроперекисных групп в ПЭ и ПП.

Ниже приведены значения оптических плотностей, отнесенные к единице толщины пленки и соотношения оптических плотностей полос поглощения карбонильных и гидроперекисных (3420 см^{-1}) групп в изотропных и ориентированных образцах ПЭ и изотактического ПП, радиационно-

окисленных при 22° ($I=0,56 \text{ рад/с}, P_{\text{O}_2}=600 \text{ tor}, t=500 \text{ час}$)

Полимер	ПЭ	ПЭ	ПП	ПП
λ	0	8–8,5	0	8–8,5
$D_{>\text{C}=\text{O}}$	5,3	6,9	13,2	16,0
D_{OH}	0,57	—	11,2	7,2
$D_{>\text{C}=\text{O}}/D_{\text{OH}}$	9,3	∞	1,2	2,2

Если в ПП оптические плотности пиков поглощения карбонильных и гидроперекисных групп практически одинаковые, то в изотропном ПЭ оптическая плотность карбонильных групп оказывается в 9,3 раза выше, чем гидроперекисных. Уже эти данные свидетельствуют о меньшей длине кинетических цепей в ПЭ по сравнению с изотактическим ПП. Длину кинетических цепей оценивали по формуле

$$v = [G_{\Sigma\text{HOH}} + \frac{1}{2}(G_{>\text{C}=\text{O}} + G_{\text{OH}})]/G_i, \quad (1)$$

где подстрочный индекс v относится к доле продукта, образовавшегося в цепном процессе [4], G_i – радиационный выход инициирования, равный 2,9 [6].

Ниже приведены результаты определения кинетических параметров радиационного окисления изотропного и ориентированного ПЭ ($I=0,56 \text{ рад/с}, P_{\text{O}_2}=600 \text{ tor}, t=500 \text{ час}$)

λ	0	12
$[\text{ROOH}]_{\text{связ.}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	5,0	3,0
$[\text{ROOH}]_{\text{своб.}} \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	9	—
$\Sigma [\text{ROOH}] \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1,4	0,3
$[>\text{C}=\text{O}] \cdot 10^2, \text{ моль/кг}$	1,6	2,7
$G_{\Sigma\text{HOH}}$	13,2	2,7
$G_{>\text{C}=\text{O}}^{(v)}$	11	22
v	6,0	4,0
$W_{\text{O}_2}^{(v)} \cdot 10^8, \text{ моль/кг}$	1,1	0,7
$(k_2/\sqrt{k_6})_{\text{а.Ф.}} \cdot 10^8, (\text{кг/моль}\cdot\text{с})^{1/2}$	2,5	1,6

Расчет, проведенный для изотропного ПЭ, показывает, что кинетические цепи являются очень короткими даже при самой низкой скорости инициирования: при расчете на весь полимер $v=5$ при $I=0,56 \text{ рад/с}$. В изотактическом ПП в том же режиме и при расчете на весь полимер $v=45$ [4]. При больших скоростях инициирования, использованных в настоящей работе, длина цепи в ПЭ (при расчете на весь полимер) оказывается меньше единицы. Если учесть, что в ПЭ окисляется только аморфная фаза, рассчитанные на весь полимер значения длины кинетической цепи необходимо умножить на ~4.

Параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ в изотропном ПЭ оказался в 9 раз меньше, чем в изотропном изотактическом ПП. Это связано, по-видимому, как с более низкой скоростью продолжения кинетических цепей в ПЭ, так и с более высокой скоростью их обрыва, поскольку в ПЭ в реакции окисления принимают участие вторичные, а в ПП – третичные перекисные радикалы и С – Н-связи. Значения параметра $k_2/\sqrt{k_6}$, рассчитанные для аморфной фазы, на 1 моль мономерных звеньев при 22° составляют в изотропном ПЭ $2,5 \cdot 10^{-5}$, а в изотактическом ПП $2,1 \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг/моль}\cdot\text{с}$)^{1/2}. Аналогичные значения были получены в работе [7].

Рассмотрим теперь, как влияет ориентационная вытяжка на низкотемпературное окисление ПЭ. В изотактической ПП основные эффекты были связаны с изменением выхода гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода, т. е. проявлялись в цепной компоненте процесса окисления. Поэтому изучение ориентационных эффектов в кинетике окисления ПЭ разумно проводить при очень низких скоростях инициирования (как было показано выше, окисление ПЭ, строго говоря, является цепным процессом

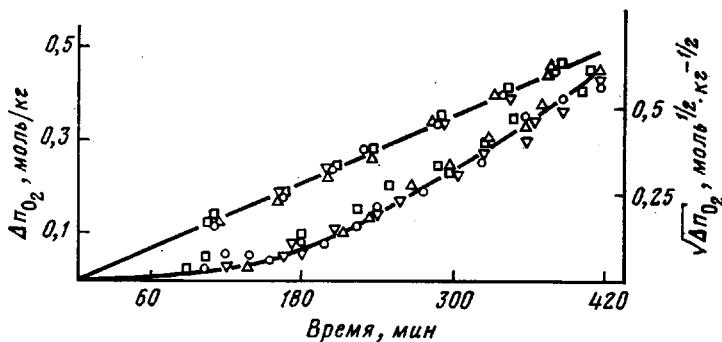


Рис. 3. Кинетическая кривая поглощения кислорода пленками ПЭ с различной степенью вытяжки ($P_{O_2}=600$ tor, 130°) и ее линейная аноморфоза

только при этих условиях). Соответствующие данные приведены для об разда с $\lambda=12$. Как видно, в ориентированном ПЭ уменьшается радиационный выход гидроперекиси и возрастает радиационный выход карбонильных групп. Отметим, что при окислении ПЭ карбонильные группы образуются как в нецепных процессах, так и в реакциях продолжения цепи. Долю тех и других можно учесть, представив зависимость радиационного выхода от скорости инициирования в координатах уравнения (2) [7]

$$G=a+bI^{-1/2} \quad (2)$$

Соответствующие результаты приведены на рис. 2. Наклон прямых характеризует долю карбонильных групп, образующихся в цепном процессе. Из рис. 2 видно, что эта доля возрастает при ориентационной вытяжке ПЭ. Это означает, что качественно при низкотемпературном окислении ПЭ наблюдается такой же эффект, как и при окислении изотактического ПП: ориентационная вытяжка приводит к уменьшению выхода гидроперекиси. Интерпретировать этот эффект можно с тех же позиций, которые были предложены в работе [2] для ПП, а именно возрастанием доли индуцированного распада гидроперекиси в ориентированном полимере по сравнению с изотропным. Действительно, ориентационная вытяжка ПЭ приводит к заметному уменьшению коэффициентов диффузии газов [8]. Это, в свою очередь, может понизить значения диффузионной константы k_1 реакции $R\cdot+O_2$, в результате чего с указанной реакцией начнет успешно конкурировать реакция $R\cdot+ROOH$, приводящая к распаду гидроперекисной группы с образованием аллоксильного макрорадикала, дальнейшие реакции которого приведут к образованию карбонильных и гидроксильных групп в цепном процессе. С этой точки зрения понятно возрастание выхода карбонильных групп в цепном окислении при ориентационной вытяжке ПЭ.

Длина кинетических цепей (в расчете на весь полимер) при ориентационной вытяжке ПЭ несколько уменьшается. Вероятнее всего, это связано с уменьшением константы скорости продолжения цепей, хотя определенную роль может играть и изменение степени кристалличности в ориентированном ПЭ, которое мы не учитывали.

Таким образом, при низкотемпературном инициированном окислении ориентированного ПЭ, так же как и при окислении изотактического ПП в аналогичном режиме, наблюдается уменьшение выхода гидроперекиси по сравнению с изотропным полимером, связанное, по-видимому, с возрастанием доли ее индуцированного распада.

Рассмотрим теперь особенности автоокисления изотропного и ориентированного ПЭ при 130° . Температура плавления ПЭ, определенная по исчезновению двулучепреломления, составляла для изотропных образцов

131–132°, т. е. автоокисление ПЭ мы проводили при температуре, близкой к температуре его плавления (но всегда в твердой фазе!).

На рис. 3 представлена кинетическая кривая поглощения кислорода и ее линейная анаморфоза. Как видно из рисунка, брутто-кинетика поглощения кислорода практически не различается для образцов с различной степенью вытяжки, т. е. оказывается нечувствительной к наличию ориентации в образце. Этого можно было ожидать, поскольку при 130° в ПЭ эффективно протекают релаксационные процессы. Действительно, при отжиге линейного ПЭ при температурах выше 100° заметно возрастает большой период (от 220 до 700 Å) [9], что свидетельствует о размораживании подвижности участков макромолекул в кристаллической фазе полимера, а это неизбежно приводит к релаксации внутренних напряжений в аморфной фазе. При этом в основной массе аморфной фазы образца восстанавливаются равновесные компактные конформации, что и приводит к слаживанию различий между изотропными и ориентированными образцами. Аналогичный эффект мы наблюдали в изотактическом ПП в результате отжига ориентированных образцов с закрепленными концами в вакууме при температуре, близкой к температуре плавления [1].

Как видно из рис. 3, кинетика автоокисления ПЭ хорошо описывается параболическим законом, который устанавливается с самого начала окисления (линейные анаморфозы кинетических кривых идут в ноль). Это отличает кинетику автоокисления ПЭ от кинетики автоокисления изотактического ПП, в котором параболический закон окисления устанавливается лишь по истечении определенного индукционного периода [10], что обусловлено, вероятно, различиями в свойствах гидроперекиси ПЭ и ПП.

Несмотря на сходство в брутто-кинетике поглощения кислорода, между ориентированными и изотропными образцами, окисленными до одинаковой глубины при 130°, сохраняются очень важные различия в прочностных свойствах и молекулярно-массовом распределении. На рис. 4 представлены кинетические кривые падения относительной прочности в ходе автоокисления изотропного образца и образца с $\lambda=10$, а на рис. 5 – гель-хроматограммы исходного и окисленных образцов (изотропного и ориентированного). Как видно из рис. 4, изотропный образец после 7-часового окисления полностью теряет свои прочностные свойства (рассыпается от прикосновения), а ориентированный ПЭ при этом сохраняет еще 60% своей исходной прочности (относительная прочность – отношение текущей прочности к исходной). Сопоставим теперь эти данные с характером ММР образцов, окисленных в течение 7 час. Из рис. 5 видно, что в ориентированном ПЭ после 7-часового окисления сохраняется высокомолекулярное плечо (обозначено стрелкой), в то время как в изотропном полимере оно полностью «выгорело». Сохранение высокомолекулярной фракции в окисленном ориентированном ПЭ подтверждается более высокими значениями M_z по сравнению с изотропным полимером.

Время окисления, час	0	7
$M_n \cdot 10^{-3}$	$24,0 \pm 0,7$	$5,9 \pm 0,7 *$ $9,8 \pm 0,4$
$M_w \cdot 10^{-3}$	260 ± 20	$31 \pm 2 *$ 65 ± 7
$M_z \cdot 10^{-3}$	1170 ± 90	$80 \pm 5 *$ 292 ± 31

Сохранению всего 1% фракции, молекулярные массы которой ограничены шестнадцатым счетом на гель-хроматограмме (самой высокомолекулярной фракции, в исходном полимере ее было 10%), соответствует еще сохранение 60% исходной прочности. Это означает, что за прочностные

* В числителе – молекулярная масса изотропного ПЭ ($\lambda=0$), в знаменателе – молекулярная масса ориентированного ПЭ ($\lambda=10$).

свойства ПЭ ответственна очень небольшая доля макромолекул (1,5–2%). Судя по тому, что сохраняющиеся после 7-часового окисления в ориентированном ПЭ макромолекулы с высокой молекулярной массой способны нести механическую нагрузку, они находятся в вытянутых конформациях. Следовательно, при окислении ПЭ, так же как и при окислении изотактического ПП [2], макромолекулы, находящиеся в вытянутых конформациях, являются самой устойчивой к термоокислительной деструкции частью полимера. Условно всю массу полимера можно разбить на две неравные

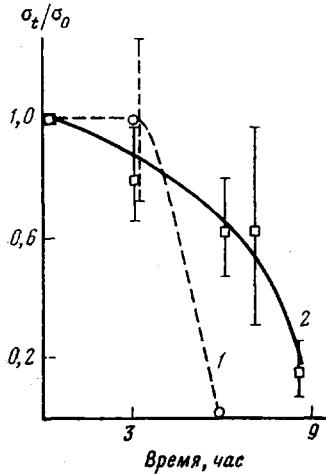


Рис. 4. Кинетические кривые падения относительной прочности в ходе автоокисления ПЭ с $\lambda=0$ (1), 10 (2)

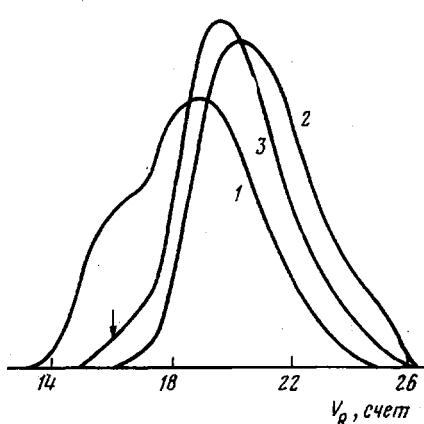


Рис. 5. Гель-хроматограммы неокисленного (1) и окисленных в течение 7 час при 130° и $P_{O_2}=600$ тор изотропного (2) и ориентированного с $\lambda=10$ (3) образцов ПЭ

части. Основная часть макромолекул находится в равновесных компактных конформациях и определяет брутто-кинетику окисления, а небольшая доля (в отожженном ПЭ 2%) имеет вытянутые конформации, «сопротивляется» термоокислительной деструкции и определяет механическую прочность. Можно предположить, как это было сделано в работе [2], что более медленное окисление конформационно-напряженных макромолекул связано с затрудненной перегибридизацией [11].

Таким образом, при ориентационной вытяжке ПЭ наблюдаются качественно те же эффекты, которые были обнаружены ранее при изучении термоокислительной деструкции ориентированного изотактического ПП.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. О влиянии внутренних напряжений на кинетику окисления ориентированного полипропилена.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
2. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. О влиянии конформации макромолекул на вероятность продолжения кинетической цепи окисления (на примере изотактического полипропилена).— Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 911.
3. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. О механизме структурной стабилизации изотактического полипропилена.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
4. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Особенности низкотемпературного окисления ориентированного полипропилена, инициированного γ -радиолизом.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2211.
5. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Кинетика низкотемпературного окисления ориентированного полипропилена.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.

6. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Миличук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 292.
7. Decker C., Mayo F., Richardson H. Aging and Degradation of Polyolefins. III. Polyethylen and Ethylene-Propylene Copolymers.—J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, N 11, p. 2879.
8. Peterlin A. Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers.—J. Macromolec. Sci., B, 1975, v. 11, N 1, p. 57.
9. Fischer E. W., Schmidt G. F. Über Langperioden bei verstrecktem Polyäthylen,—Angew. Chemie, 1962, v. 74, N 15, p. 551.
10. Panoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. О некоторых кинетических особенностях начальной стадии окисления изотропного и ориентированного полипропилена.—Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2071.
11. Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. К вопросу о кинетических особенностях радикальных реакций в твердых полимерах.—Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 5, с. 1110.

FEATURES OF THE SOLID-PHASE OXIDATION OF ORIENTED POLYETHYLENE

*Rapoport N. Ya., Goniashvili A. Sh., Akutin M. S.,
Shibryaeva L. S., Ponomareva Ye. L., Miller V. B.*

Summary

The low-temperature initiated oxidation and autoxidation of isotropic and oriented PE films has been studied. It is found that the orientational drawing has the same effect (qualitatively) on the kinetics of PE oxidation which was observed earlier at the orientational drawing of isotactic PP. Far from the temperatures of the intensive relaxation the drawing results in the decrease of the hydroperoxide yield and of k_2/k_6 value and decreases the rate of the rupture of loaded extended macromolecules.