

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 7

УДК 541.64:542.943

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА

Бальтенас Р. А., Бальтенене Я. Ю., Кевялайтис З. К.

Изучено распространение окислительных процессов в блок ПЭ при термоокислении кислородом воздуха в интервале 423–503 К. Изменение молекулярной структуры на поверхности блока идет в два этапа. В течение индукционного периода автоокисления при сравнительно незначительном потреблении кислорода развивается окислительная деструкция макромолекул, приводящая к падению M_w в 5–15 раз. Деструкция макромолекул распространяется на глубину 200–660 мкм; глубина проникновения процесса обратно пропорциональна температуре окисления. По истечении индукционного периода на поверхности деструктированного полимера развивается автокаталитическое сшивание молекул и образуется плотная сплошная оболочка толщиной 30–160 мкм.

Окисление ПЭ приводит к существенным изменениям молекулярной структуры, которое ответственно за ухудшение свойств полимера при переработке и эксплуатации [1, 2]. При окислении полимерного тела основную роль играет диффузия кислорода. До настоящего времени диффузионное окисление полиолефинов изучали в основном на тонких пленках [3–7] или в сочетании с радиационным воздействием [5, 8]. Для теории и практики определенный интерес представляет развитие окисления в толстом блоке полимера.

Характерной чертой окисления ПЭ является последовательность двух противоположных процессов: деструкции и сшивания [2, 9–12]. Разрыв макромолекул начинается с момента помещения полимера в окисляющую среду [2, 13, 14] и является сравнительно медленной реакцией, для осуществления которой требуется небольшое количество кислорода [13]. Сшивание макромолекул наступает с развитием автокаталитического процесса и сопровождается большим потреблением кислорода [10]. Ввиду этого распространение реакций и образование их продуктов на поверхности блока ПЭ достаточно большой толщины может иметь сложный характер.

Локализация процессов окисления на поверхности расплава может иметь такой же характер, как и при окислении твердой поверхности ввиду высокой вязкости жидкости и отсутствия конвекционного перемешивания.

В данной работе изучали поверхностное окисление кислородом воздуха расплава ПЭ низкого давления.

Изучали промышленный ПЭ низкого давления с $[\eta]=1,62$ (в декалине при 408 К), $\bar{M}_w=110\,000$, полидисперсностью 6,2.

Образцы готовили в виде пластин толщиной 3 мм. Пластины прессовали при 433 К между прослойками лавсановой пленки. Значения $[\eta]$ до и после прессования, так же как и ИК-спектры, не отличались. Толщину пластинок выбирали с таким расчетом, чтобы проникновение реакций окисления не превышало половины толщины, и в этом отношении на пластину можно было смотреть как на блок бесконечной толщины. Кроме того, при окислении пластину помещали на инертную подложку во избежание реакций на обратной стороне. Окисление проводили при 423, 443, 463, 483 и 503 К (с точностью ± 1 К) кислородом воздуха. Над окисляемой поверхностью создавали интенсивную циркуляцию воздуха. Пластины разогревали в потоке горячего воздуха в течение 180–420 с в зависимости от температуры опыта.

Образцы охлаждали в открытом виде при комнатной температуре. Окисление полимера во время разогревания и охлаждения было незначительным и не отражалось на общем ходе процесса.

Слои окисленного полимера толщиной ~10 мкм сокабливали с поверхности образца стеклянным ножом непосредственно перед определением приведенной вязкости $[\eta]$. Деструкцию определяли по изменению $[\eta]$ в декалине при 408 К. Число разрывов s , приходящихся на одну макромолекулу, рассчитывали по формуле [15]

$$s = f \left[\left([\eta]_0 / [\eta] \right)^{1/\alpha} - 1 \right],$$

где $[\eta]_0$ и $[\eta]$ – приведенные вязкости исходного и деструктированного ПЭ соответственно; α – коэффициент, связывающий $[\eta]$ с M_w ; $\alpha=0,67$; f – поправочный коэффициент, учитывающий полидисперсность (путем фракционирования деструктированного ПЭ установлено, что $f=0,2$).

Для определения гель-фракции из пластины вырубали таблетки размером 1,0 см². Растворимую часть полимера удаляли в аппарате Сокслетта *n*-ксиолом в инертной атмосфере. Дополнительно образцы кипятили 4 ч в *n*-ксиоле с добавкой 0,02% стабилизатора неозона. Гель-фракцию промывали ацетоном и сушили в вакууме при 313 К до постоянного веса. Массу гель-фракции (1 см²) окисленной поверхности (G , мг/см²) определяли взвешиванием из трех параллельных образцов. Толщину оболочки h сшитого полимера в виде сухой пленки гель-фракции измеряли на приборе ИЭВ-1 с точностью до ±1 мкм. Измерение проводили в трех точках для каждого из трех образцов. Нагрузка на индентор при измерении толщины составляла 20 г.

Распространение каждой элементарной реакции окисления в полимерное тело зависит от возможности проникновения кислорода к месту реакции. Эта возможность определяется соотношением скоростей диффузии кислорода и суммарной реакции окисления. Скорость поглощения кислорода при термоокислении ПЭ имеет автокаталитический характер с явно выраженным индукционным периодом. Ввиду большого различия в потреблении кислорода проникновение окислительных процессов в индукционном периоде существенно отличается от распространения реакций автокатализа, поэтому в данной работе они рассматриваются в отдельности.

Деструкция. Распространение термоокислительной деструкции в глубину расплава представлено на рис. 1, на котором показано изменение распределения разорванных связей у поверхности условно бесконечно толстого тела в ходе его окисления при 463 К. Как видно, деструкция начинается и некоторое время развивается в сравнительно толстом приповерхностном слое (до 250 мкм). После некоторого времени характер процесса деструкции изменяется и реакции деструкции сосредотачиваются ближе к поверхности окисления, а их скорость возрастает. На обеих стадиях концентрация разорванных связей убывает с расстоянием от поверхности по экспоненциальному закону и наклон кривых распределения деструкции со временем увеличивается (рис. 1, б).

Известно [13, 16], что число разорванных связей пропорционально количеству поглощаемого кислорода (на 5–11 молекул O₂ приходится 1 разрыв), и эта пропорциональность сохраняется в широком интервале концентрации кислорода в полимере (давление кислорода в пределах 0,003–0,1 МПа). Поэтому распределение концентрации разорванных связей отражает в общем развитие окислительных процессов в приповерхностном слое полимера. В начале окисления никакие другие явления не влияют ни на диффузию, ни на химическую реакцию. Но со временем в полимере образуются низкомолекулярные продукты окисления и их поток из внутренних слоев к поверхности нарушает бывшее соотношение между скоростями диффузии и реакции. Летучие продукты в основном в виде H₂O и CO₂ выделяются в количестве, соизмеримом с количеством поглощаемого кислорода [1, 17]. Они препятствуют проникновению кислорода в глубь полимера. В числе других мигрирующих низкомолекулярных продуктов имеются перекисные соединения и свободные радикалы, способные участвовать в окислительных процессах [4, 18]. В результате осложнения окислительного процесса в приповерхностной реакционной зоне устанавливается новое равновесие, и это изменение отражается в изменении распределения разорванных связей.

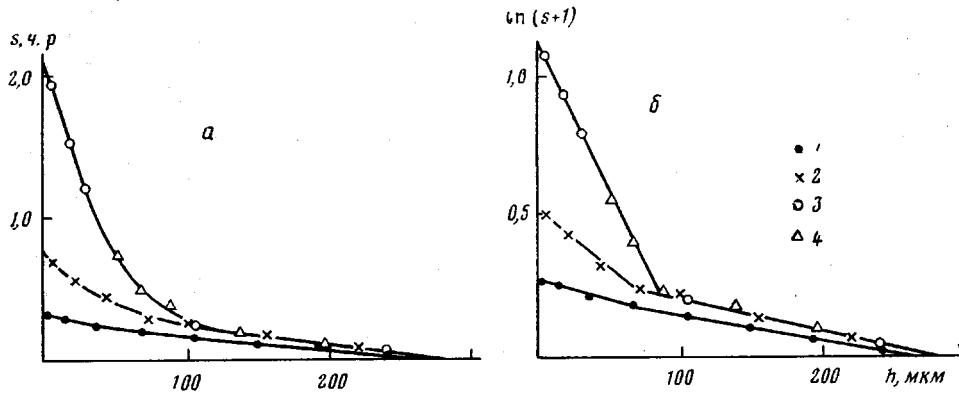


Рис. 1. Распределение разорванных связей по глубине h в приповерхностном слое окисляемого при 463 К расплава в координатах $s-h$ (а) и $\ln(s+1)-h$ (б); время окисления 300 (1), 480 (2), 600 (3) и 1200 с (4)

Граница проникновения деструкции зависит от констант скоростей реакции окисления и диффузии кислорода. В начале окисления, когда осложнения диффузионного процесса являются еще незначительными и можно считать, что реакция имеет первый порядок по кислороду, глубина деструкции определяется уравнением [19]

$$L \approx \sqrt{D/k},$$

где L — глубина проникновения реакции, D — коэффициент диффузии кислорода в расплав ПЭ, k — константа скорости брутто-реакции окисления ПЭ. Отсюда можно найти температурную зависимость проникновения деструкции, воспользовавшись энергиями активации реакции и диффузии. После преобразования получаем

$$\frac{L_1}{L_2} = \exp \left[(E_p - E_d) \frac{T_2 - T_1}{2RT_1T_2} \right]$$

где L_1 и L_2 — глубины проникновения реакции при температуре T_1 и T_2 ; E_d и E_p — эффективные энергии активации диффузии кислорода и реакции окисления соответственно, R — газовая постоянная. Эксперимент показывает, что при повышении температуры реакция окисления сосредотачивается ближе к поверхности (табл. 1). Найденное опытным путем сужение зоны реакции соответствует разнице в энергиях активации, равной $(E_p - E_d) = 62,8$ кДж/моль. Если принять, что $E_d = 46,5$ кДж/моль (см. ниже), тогда эффективная энергия активации суммарной реакции окисления ПЭ в начале индукционного периода $E_p = 109$ кДж/моль. Аналогичные значения получены в работах [20, 21].

При диффузионном окислении деструкция в объеме полимера пропорциональна площади свободной поверхности, через которую проникает кислород. Общее число разорванных связей s_{ob} ($\text{ч.р}/\text{см}^2$) в зоне окисления, приходящихся на единицу поверхности, определено путем графического интегрирования кривых распределения разрывов по глубине. Полученные данные (рис. 2, а) свидетельствуют о том, что деструкция в объеме приповерхностного слоя протекает с постоянной скоростью. Это обусловлено постоянной скоростью диффузии кислорода и его участием непосредственно в реакции деструкции. Температурная зависимость процесса соответствует значению энергии активации деструкции, равному 88,0 кДж/моль.

Деструкция на свободной поверхности окисления отличается минимальным диффузионным ограничением, кинетические кривые такой деструкции получены экстраполяцией кривых распределения разрывов до поверхности окисления (рис. 2, б). Деструкция на поверхности имеет

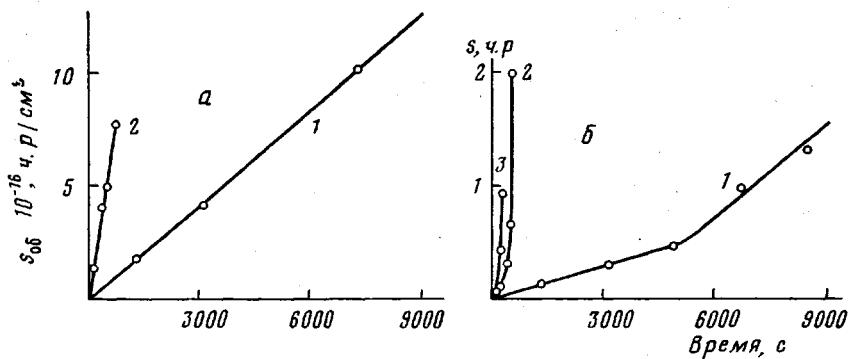


Рис. 2. Кинетические кривые накопления разрывов при термоокислительной деструкции в объеме приповерхностного слоя расплава (а) и на свободной поверхности (б) при температуре окисления 423 (1), 463 (2) и 483 К (3)

постоянную скорость только в начале окисления, в дальнейшем она ускоряется во всем приповерхностном слое, при этом соответственно уменьшается толщина реакционной зоны (рис. 1). Энергия активации деструкции на поверхности раздела фаз в начале окисления равна 129,5 кДж/моль. Поскольку диффузионное ограничение понижает энергию активации деструкции до 88,0 кДж/моль, то эффективная энергия активации диффузии кислорода в расплав ПЭ равна 46,5 кДж/моль [19]. Это значение несколько выше, чем диффузия кислорода в твердый ПЭ [22, 23].

В течение индукционного периода в полимере накапливаются активные гидроперекисные группы, при достижении критической концентрации которых начинается автокатализ и потребление кислорода резко возрастает; поэтому после индукционного периода весь кислород, поступающий извне, израсходуется на поверхности полимера в реакции автоокисления, а деструкция, как более медленная реакция, ввиду недостатка кислорода прекращается по всей глубине. В результате этого время, в течение которого может продолжаться деструкция, имеет конечное значение и определяется продолжительностью индукционного периода. Поскольку индукционный период весьма чувствителен к изменению температуры (его температурная зависимость характеризуется энергией активации, равной

Таблица I
Термоокислительная деструкция на поверхности ПЭ

Показатель	Температура окисления, К		
	423	463	483
Скорость деструкции одной макромолекулы на поверхности, ч. р * /с	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$
Скорость деструкции в объеме, ч. р / см ² · с	$1,37 \cdot 10^{13}$	$1,17 \cdot 10^{14}$	—
Глубина проникновения деструкции в начальне окисления, мкм	560	260	200
Продолжительность деструкции, с	14 400	720	300
Максимальная глубина проникновения деструкции, мкм	660	275	200
Максимальное число разрывов на поверхности \$s\$, ч. р	2,70	1,97	0,92
Максимальная деструкция в объеме \$s_{ob}\$, ч. р / см ²	$1,83 \cdot 10^{17}$	$7,81 \cdot 10^{16}$	$2,64 \cdot 10^{16}$

* ч. р — число разрывов.

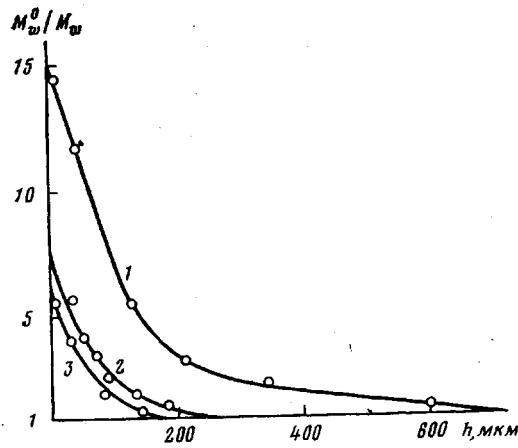


Рис. 3. Изменение M_w на поверхности окисления расплава ПЭ в конце индукционного периода при температуре окисления 423 (1), 463 (2) и 483 К (3)

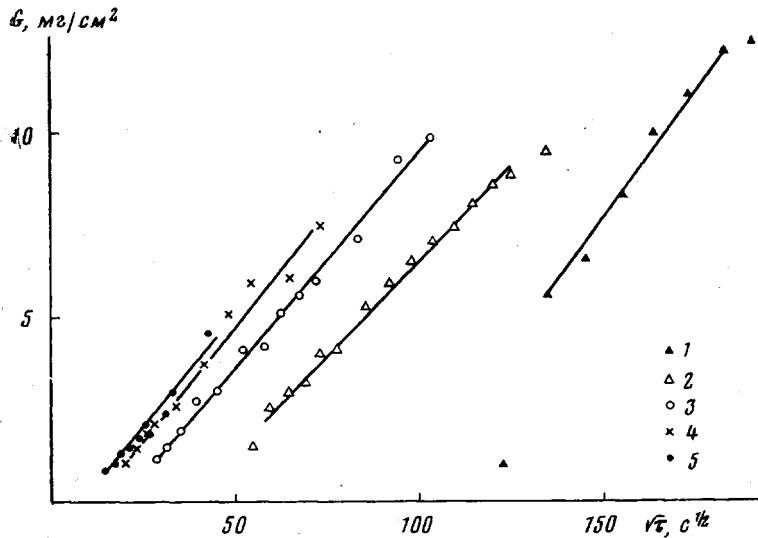


Рис. 4. Гелеобразование на поверхности ПЭ при температуре окисления 423 (1), 443 (2), 463 (3), 483 (4) и 503 К (5)

130 кДж/моль), то при понижении температуры деструкция имеет возможность продолжаться до более высокой степени и до большей глубины (табл. 1). На рис. 3 показано, до какой степени деструктируется поверхность ПЭ во время его термоокисления при разных температурах. Как видно, M_w падает в 5–15 раз, и в результате этого поверхность ПЭ становится воскообразной, мягкой и хрупкой; спшивание молекул при дальнейшем окислении протекает уже на деструктированной поверхности.

Сшивание. Окисление углеводородных макромолекул приводит к их спшиванию, в результате на поверхности окисляемого расплава образуется прочная оболочка смешанного полимера. Кинетика гелеобразования G и роста толщины этой оболочки h показана на рис. 4 и 5. Анализ этих данных, а также сопоставление роста G и h (рис. 6) позволяет предполагать, что спшивание начинается одновременно по всей глубине приповерхностного слоя определенной толщины h_0 , которая тем больше, чем ниже температура окисления (табл. 2). Такой характер начала спшивания несколько неожиданный, так как распределение концентрации гидроперекиси, вызы-

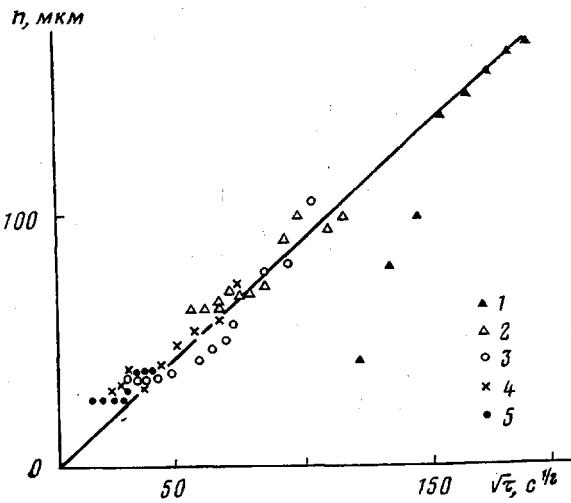


Рис. 5. Рост толщины сплошной оболочки на поверхности окисляемого ПЭ при температуре 423 (1), 443 (2), 463 (3), 483 (4) и 503 К (5)

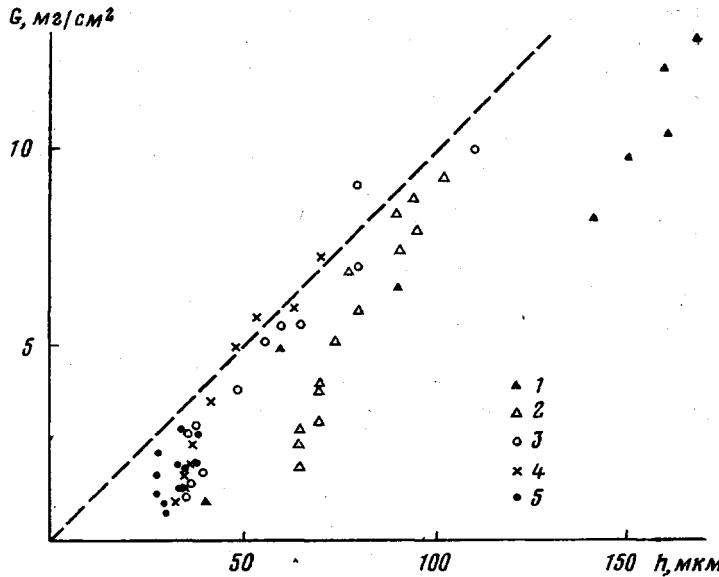


Рис. 6. Связь между массой гель-фракции G и толщиной оболочки h при температуре окисления 423 (1), 443 (2), 463 (3), 483 (4) и 503 К (5). Пунктирная линия соответствует плотности гель-фракции 1 г/см³

вающей спшивание, не является равномерным по глубине, а убывает с расстоянием от поверхности [24]. Увеличение гель-фракций при окислении некоторое время продолжается без роста толщины оболочки, пока практически все макромолекулы не присоединяются к пространственной сетке. В это время плотность гель-фракции возрастает и приближается к плотности окисленного ПЭ, близкой к 1 г/см³ (рис. 6). Плотность гель-фракции в начале ее образования зависит от температуры, с понижением температуры она сильно уменьшается. Прямолинейная зависимость G от \sqrt{t} (рис. 4) свидетельствует о том, что гелеобразование полностью контролируется диффузией кислорода. Температурная зависимость начальной скорости спшивания в координатах Аррениуса дает эффективную энергию

Таблица 2

Термоокислительное гелеобразование на поверхности ПЭ

Показатель	Температура окисления, К				
	423	443	463	483	503
Индукционный период гелеобразования, с	15 000	3000	840	420	240
Минимальная толщина сплошной оболочки, h_0 , мкм	80	62	35	30	28
Максимальная толщина оболочки, h_{\max} , мкм	160	90	70	56	37
Начальная скорость гелеобразования ($\text{мг}/\text{см}^2$)/с	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

активации 47,8 кДж/моль, значение которой практически совпадает с энергией активации диффузии кислорода в расплав ПЭ.

Толщина оболочки увеличивается за счет присоединения макромолекул из расплава (для этого кислород должен проникать через оболочку), и поэтому скорость ее роста обратно пропорциональна толщине поверхности пленки. Рост оболочки со временем t выражается уравнением $h = \sqrt{2A}t$ [19], где A — постоянная, пропорциональная произведению коэффициента диффузии на скорость реакции. По экспериментальным данным, представленным на рис. 5, $A = 4,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ (сплошная линия на рис. 5). При каждой конкретной температуре рост оболочки приостанавливается с достижением некоторой толщины (табл. 2, h_{\max}). Более толстую оболочку можно получить только окислением при пониженной температуре.

Таким образом, в работе показано, что структура окисляемого блока ПЭ изменяется в сравнительно неглубоком приповерхностном слое: деструкция достигает глубины 200–600 мкм, а толщина сплошной оболочки находится в пределах 30–160 мкм. Однако строение окисленных молекул в зависимости от степени окисления изменяется в широких пределах от сравнительно коротких фрагментов деструктированных цепей до пространственно-сплошной сетки. Такое различие в структуре и при небольшой глубине окисленного слоя может существенным образом оказать влияние на свойства полимерного тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеева Е. Н., Хинькис С. С., Цвяткова А. И., Баландина В. А. Термоокислительная деструкция полиолефинов. — Пласт. массы, 1963, № 1, с. 2.
2. Бальгенас Р. А., Иозенене Б. И. Изучение твердых продуктов термоокисления полизтилена. — Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 12, с. 895.
3. Кирюшин С. Г., Филипенко В. П., Гонтьковская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. Кинетические закономерности окисления твердого полипропилена. — В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 90.
4. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. О зависимости состава продуктов окисления полипропилена от толщины окисляющейся оболочки. — Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 499.
5. Горелик Б. А., Иванов А. И., Семененко Э. И., Гольдберг В. М. Исследование кинетики и механизма радиационного окисления полизтилена, осложненных диффузий кислорода. — Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 987.
6. Boss C. R., Chien J. C. W. Oxygen Diffusion Limitation In Autoxidation of Polypropylene. — J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1543.
7. Iring M., Kelen T., Tüdös F. Effect of Layer Thickness on the Rate of Oxidation in the Melt Phase. — Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 9, p. 631.
8. Giberson R. C. Oxygen Diffusion and Reaction During γ -irradiation of Polyethylene. — J. Phys. Chem., 1962, v. 66, № 3, p. 463.
9. Grafmüller F., Husemann E. Verhalten von Niederdruckpolyäthylen bei der thermischen Oxydation. — Makromolek. Chem., 1960, B, 40, S. 161.
10. Notley N. T. Thermal Oxidation of Polyethylene. — Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, Part 1, № 469, p. 66.

11. Holmström A., Sörvik E. M. Thermooxidative Degradation of Polyethylene. I, II. Structural Changes Occuring in Low-density Polyethylene, High-density Polyethylene, and Tetracontane Heated in air.— J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, p. 2555.
12. Коварская Б. М., Левантовская И. И., Язвикова М. П., Нейман М. Б. Оценка эффективности стабилизаторов термопластов.— Пласт. массы, 1968, № 2, с. 67.
13. Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Кашина Г. Н., Акугин М. С. Кинетика разрывов макромолекул при автоокислении полиэтилена.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 808.
14. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Кинетика и механизм инициированной деструкции полиэтилена в твердой фазе.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 1, с. 218.
15. Glöckner G. Viskosimetrische Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit von Polymeren mit Schulz-Verteilung.— Makromolek. Chem., 1967, B. 102, S. 94.
16. Iring M., László-Hedvig S., Barabás K., Kelen T., Tüdös F. Some Differences in the Oxidation of Polyethylene and Polypropylene.— Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 6, p. 439.
17. Iring M., Kelen T., Tüdös F. Über die Bruttokinetik der Thermooxidation von Hochdruckpolyäthylen.— Makromolek. Chem., 1974, B. 175, S. 467.
18. Пудов В. С. Влияние низкомолекулярных продуктов на кинетику радикальных реакций деструкции полимеров.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 714.
19. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. 2-е изд. доп. и переработ. М.: Наука, 1967, с. 95.
20. Rudin A., Schreiber H. P., Waldman M. H. Measurement of Polyethylene Oxidation by DTA.— Ind. Engng Chem., 1961, v. 53, № 2, p. 187.
21. Wilson J. E. Oxygen Uptake of Polyethylene at Elevated Temperatures.— Ind. Engng Chem., 1955, v. 47, № 10, p. 2201.
22. Michaels A., Bixler H. J. Flow of Gases Through Polyethylene.— J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 413.
23. Точин В. А., Шляхов Р. А., Сапожников Д. Н. Диффузия кислорода в полиэтилене при низких температурах.— Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 11, с. 2548.
24. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. О распределении концентрации гидроперекиси в окисленном полипропилене.— Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каускаса

Поступила в редакцию
24.III.1980

STUDY OF THE SURFACE OXIDATION OF POLYETHYLENE MELT

Baltenas R. A., Baltentenė J. J., Kevelaitis Z. K.

Summary

The spreading of oxidative processes into PE bulk under thermooxidation by air oxygen has been studied in the 423–503° range. The molecular structure of the bulk surface is changed by two stages. During induction period of autooxidation at small consumption of oxygen the oxidative degradation of macromolecules is developed resulting in decrease of M_w in 5–15 times. A zone of degradation is spreading to 200–660 μm a depth; penetrating being inverse to the temperature of oxidation. After induction period on the surface of degraded polymer the autocatalytic cross-linking of molecules begins, and a dense cross-linked cell of the 30–160 μm thickness is formed.