

УДК 541.64:539.3:546.214

**ВОЗДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА ИЗОТРОПНЫЕ И ОРИЕНТИРОВАННЫЕ  
КОМПОЗИЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА.  
О ВЛИЯНИИ ДЕФОРМАЦИИ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ**

*Попов А. А., Заиков Г. Е., Прачелла М.,  
Мартушелли Е.*

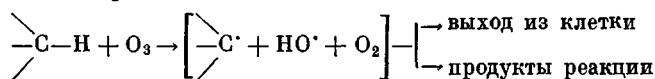
Изучено влияние состава смеси ПП и ПЭ на скорость озонокислородного окисления с учетом изменения надмолекулярных параметров иsegmentальной подвижности макромолекул. Обнаружена существенная разница в характере зависимости скорости окисления от состава для изотропных и ориентированных пленок. Более стабильный компонент, вносимый в небольшом количестве в качестве добавки, заметно повышает устойчивость смеси к озоновому окислению.

Возрастающий интерес к смесям полимеров обусловлен возможностью варьирования в широком диапазоне свойств материалов, таких как модуль Юнга, разрывные напряжения и деформации и т. п.

Проводятся многочисленные исследования по кинетике и термодинамике кристаллизации смесей полиолефинов, изучение надмолекулярной структуры и физико-механических свойств смесей. Однако вопрос их окислительной устойчивости до сих пор практически не изучался.

Цель данной работы — выяснение влияния состава композиционных смесей ПП и ПЭ высокой плотности на устойчивость к окислению озонокислородной смесью. Исследования проводили с изотропными и ориентированными пленками. В случае ориентированных образцов изучали влияние деформации на скорость окисления.

Лимитирующей стадией окисления является отрыв атома водорода от углерода основной цепи, претерпевающего при этом перегибридизацию из  $sp^3$ -в  $sp^2$ -состояние [1]



Деформационные напряжения могут заметно менять скорость этой реакции, что было показано на примере напряженных циклопарафинов [2] и полиолефинов [3]. Представляло интерес изучить это и на полимерных смесях.

В работе использовали следующие неингибированные полимеры: изотактический ПП ( $M_w=3,07 \cdot 10^5$ ,  $M_n=1,56 \cdot 10^4$ , индекс текучести расплава 3,9 г/10 мин, плотность 0,906 г/см<sup>3</sup>); ПЭ высокой плотности (ПЭВП) ( $M_w=1,08 \cdot 10^5$ ,  $M_n=1,13 \cdot 10^4$ , индекс текучести расплава 2,5 г/10 мин, плотность 0,96 г/см<sup>3</sup>); ПЭ низкой плотности (ПЭНП) ( $M_w=2,15 \cdot 10^5$ ,  $M_n=2,46 \cdot 10^4$ ).

Смесь ПП и ПЭВП готовили двукратным пропусканием через микроэкструдер при 180°. Пленки получали прессованием при 200° и  $p=50$  МПа (ПП) и при 150° и  $p=50$  МПа (ПЭВП). Закалку пленок проводили в воде при 0°. Пленки ориентировали на приборе «Instron» при комнатной температуре и скорости вытяжки 20 мм/мин. Толщина изотропных образцов составляла 22±2 мкм. Толщина ориентированных пленок во всех случаях не превышала 20 мкм. Степень вытяжки  $\lambda$  образцов ПП и его смесей с ПЭВП (10, 20 и 30%) составляла 4,5–4,7. У ПЭВП значение  $\lambda=7,3$ , а у смесей с добавками ПП с содержанием последнего 10, 20 и 30%  $\lambda=8,5$ ; 6,5 и 6,0 соответственно. Для ПЭНП эта величина равна 3,5. Все указанные  $\lambda$  являлись для данного способа ориентации максимальными.

Окисление образцов проводили озонокислородной смесью с концентрацией озона  $\sim 10^{-3}$  моль/л при комнатной температуре. Степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии (спектрофотометр «Perkin – Elmer 257») по изменению оптической плотности полосы поглощения карбонильной группы в области 1700 см<sup>-1</sup>. В качестве внутреннего стандарта использовали полосы поглощения, не изменяющиеся в процессе окисления: для ПЭ при 731 и 720 см<sup>-1</sup>, для ПП при 963 и 1375 см<sup>-1</sup>.

Во всех случаях вводили поправку на процентный состав смеси. Для проведения сравнительной оценки степени окисления ПЭ и ПП все данные для ПП были пересчитаны на полосу  $720 \text{ cm}^{-1}$ , характерную только для ПЭ. С этой целью было получено среднее значение отношения величин  $D_{1710} : D_{1375} : D_{1710} : D_{720}$  для всех смесей, после чего можно было проводить нормализацию к полосе  $720 \text{ cm}^{-1}$  и для чистого ПП.

Ориентированные пленки деформировали в специальных рамках; величину деформации каждого образца поддерживали постоянной в течение всего периода окисления. Степень кристалличности  $\chi$  определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе «Perkin – Elmer DSC-2». Для изучения надмолекулярной структуры образцов и измерения диаметра сферолитов использовали оптическую микроскопию.

На рис. 1 показана зависимость степени окисления изотропных пленок от состава смеси при различном времени экспозиции. Видно, что зависимости во многом сходны при малой, средней и глубокой степенях окисления. Например, добавка 20% ПП к ПЭВП во всех случаях повышает устойчивость системы к окислению. Но есть и некоторые различия. Так, с ростом времени экспозиции уменьшается относительная устойчивость к окислению смесей на основе ПП с более высоким содержанием ПЭВП.

Как известно, на кинетику окислительных процессов в твердой фазе могут оказывать заметное влияние такие факторы, как степень кристалличности [4], диаметр сферолитов [5], а также сегментальная подвижность макроцепи [6]. На рис. 2 представлена зависимость степени кристалличности от состава смеси для каждого компонента в отдельности ( $b$  и  $e$ ) и для всей композиции в целом ( $a$ ) в изотропном и ориентированном состояниях. На рис. 3 показано, как меняется частота вращения нитроксильного радикала-зонда (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила), измеренная методом ЭПР, в зависимости от состава смеси. Использование оптической микроскопии позволило обнаружить сферолитную структуру лишь у смесей ПП с 10, 20 и 30%-ным содержанием ПЭВП. При этом усредненный диаметр сферолитов  $d$  в этих смесях увеличивается: 4, 6 и 12 мкм соответственно.

Был проведен расчет степени окисления смеси, в котором за основу были взяты следующие экспериментальные параметры: степень окисления исходных полимеров; степень кристалличности и доля каждого компонента в смеси; изменение сегментальной подвижности макромолекул, за меру которого взято отношение частот вращения радикала-зонда; различие в диаметре сферолитов.

Полученная на основе этого приближенная формула имеет вид

$$D_i = \left[ D_{\text{ПЭ}}^0 \frac{(1-\chi_{\text{ПЭ}}^i)}{(1-\chi_{\text{ПЭ}}^0)} \delta_{\text{ПЭ}}^i + D_{\text{ПП}}^0 \frac{(1-\chi_{\text{ПП}}^i)}{(1-\chi_{\text{ПП}}^0)} (1-\delta_{\text{ПЭ}}^i) \right] \frac{\nu_i}{\nu_0},$$

где  $D_{\text{ПЭ}}^0$  и  $D_{\text{ПП}}^0$  – экспериментально полученные приведенные оптические плотности полосы ИК-поглощения карбонильной группы для исходных ПЭВП и ПП,  $\chi_{\text{ПЭ}}$  и  $\delta_{\text{ПЭ}}$  – степень кристалличности и доля ПЭВП в смеси соответственно,  $\nu$  – частота вращения радикала-зонда, индексы 0 и  $i$  указывают на принадлежность к основному исходному компоненту (ПЭ или ПП) и к рассматриваемой смеси.

Величина  $\nu_0$  была равна значению для ПЭВП ( $6,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ), когда этот полимер был основным компонентом смеси; в остальных случаях  $\nu_0 = 13,5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$  (ПП). Так как известно, что скорость окисления уменьшается с ростом среднего диаметра сферолитов, для смесей с 30 и 20%-ным содержанием ПЭВП величина  $D_i$  была уменьшена по сравнению со смесью с 10%-ным содержанием ПЭВП. Величину этой поправки брали с учетом разницы в диаметре сферолитов и корреляции с экспериментальными данными.

На рис. 4 выполненный расчет показан по стадиям: учет только степени кристалличности и доли каждого компонента в смеси, с поправкой на изменение сегментальной подвижности и с поправкой, учитывающей размер сферолитов смесей ПЭВП–ПП состава 30 : 70 и 20 : 80. Видно, как последовательный учет структурных и динамических параметров приближает расчет к экспериментальным данным.

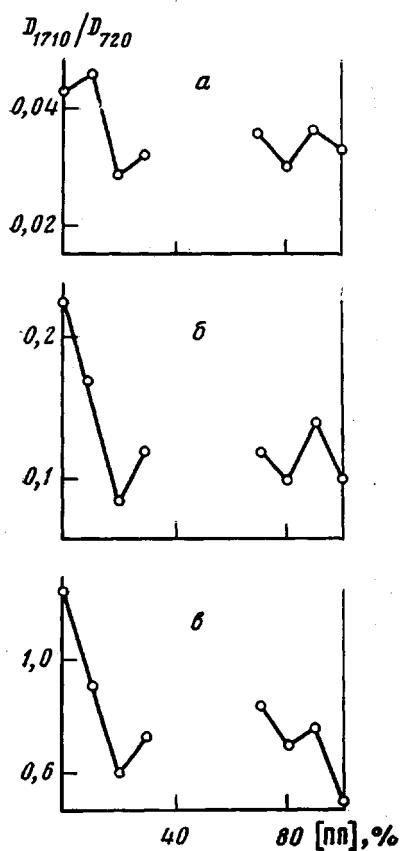


Рис. 1

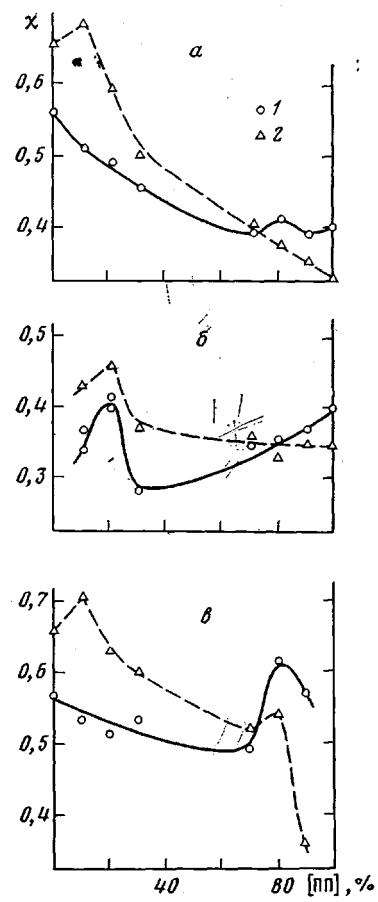


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени окисления изотропных пленок от состава смеси при временах экспозиции 9,3 (а), 16,5 (б) и 120 ч (в)

Рис. 2. Зависимости степени кристалличности от состава изотропных (1) и ориентированных пленок (2): а – суммарная, б, в – для каждого компонента в отдельности (б – ПП, в – ПЭВП)

Рассмотрим теперь данные, полученные для ориентированных образцов, находящихся при окислении как в свободном (рис. 5), так и деформированном состоянии (рис. 6). Из рис. 5 видно, что по сравнению с изотропными пленками (ср. с рис. 1) способность к окислению в ориентированном состоянии у ПЭВП относительно ПП резко снижается. Вероятно, немаловажную роль здесь играет изменение параметров  $\chi$  и  $v$ . Так, у ПЭВП величина  $\chi$  увеличивается от 0,56 до 0,66, а у ПП уменьшается от 0,4 до 0,34. К тому же значение  $v_{\text{пп}}$  уменьшается при ориентации от  $15,4 \cdot 10^8$  до  $8,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , а  $v_{\text{пэ}}$  сохраняется практически без изменения и составляет  $7,4 \cdot 10^8$  и  $7,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Расчет степени окисления ориентированных образцов показывает, что в данном случае, так же как и в случае изотропных смесей, имеет место сходство между характером теоретической и экспериментальной зависимости степени окисления от состава смеси (рис. 5).

При сопоставлении результатов, полученных для изотропных и ориентированных систем, обнаруживается одна общая особенность: более стабильный к окислению компонент, вносимый в качестве добавки в количестве 10–20 %, создает заметный стабилизирующий эффект, отклоняющийся от простой аддитивности окислительной способности смешиваемых компонентов. Он превышает также и ожидаемую величину, рассчитанную с учетом морфологии образцов и сегментальной подвижности макрочепей.

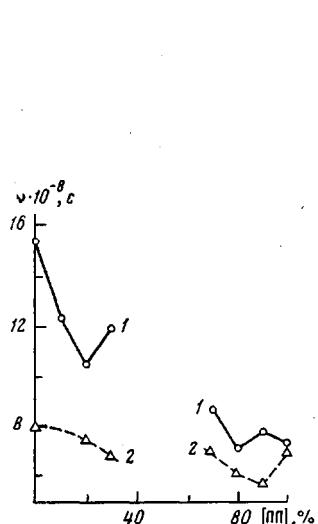


Рис. 3

Рис. 3. Характер изменения частоты вращения нитроксильного радикала-зонда в изотропных (1) и ориентированных пленках (2)

Рис. 4. Расчетная ( $1, 1', 1''$ ) и экспериментальная (2) зависимости степени окисления изотропных пленок от состава смеси с учетом степени кристалличности и доли каждого компонента (1), с поправками на изменение сегментальной подвижности ( $1'$ ) и средний диаметр сферолитов ( $1''$ )

Влияние деформации на скорость окисления ориентированных пленок (рис. 6) характеризуется сходной закономерностью во всех случаях с максимумом в диапазоне  $\varepsilon=10-12\%$ . Аналогичные результаты наблюдались ранее [3] для чистых ПП, ПЭВП и ПЭНП, имевших иные молекулярные параметры. Кроме того, способ приготовления ориентированных пленок был также иной (использовался метод локального нагревания). На наш взгляд, наблюдаемая закономерность носит общий характер и может трактоваться с позиций, выдвинутых в работе [3].

Представляют интерес некоторые особенности изменения степени окисления ориентированных пленок, образованных из смесей ПП и ПЭВП. Из рис. 6 видно, что добавка ПП к ПЭВП приводит к увеличению скорости окисления во всем диапазоне деформаций, тогда как при добавке ПЭВП к ПП имеет место обратный эффект. Следует отметить здесь, что ПЭНП с  $\lambda=3,5$  менее устойчив к окислению, чем ПЭВП с  $\lambda=7,3$  и зависимость степени окисления от  $\varepsilon$  при окислении ПЭНП, как и в случае ПП, выражена более ярко (рис. 6).

Таким образом, окислительная способность смесей ПЭВП и ПП как в изотропном, так и в ориентированном состоянии не является аддитивной функцией состава. Показано влияние морфологических параметров и сегментальной подвижности макроцепей на окисление. Обнаружен значительный стабилизирующий эффект малых добавок ПП в изотропных пленках и ПЭВП — в ориентированных. Найдено, что, как и в случае чистых полиолефинов, их смеси в ориентированном состоянии имеют характерную зависимость степени окисления от деформации с максимумом в диапазоне  $\varepsilon \approx 10-12\%$ . Именно в этой «опасной» зоне деформаций особенно заметно проявляется стабилизирующее действие малых добавок ПЭВП к ПП — оно максимальное при 10%-ной добавке ПЭВП.

Естественно, что полученных в работе данных не достаточно для детального понимания наблюдавшихся эффектов. Однако, они позволили раскрыть первостепенную роль физических факторов.

Ранее на примере чистых полиолефинов было показано [7], что у образцов с фибриллярной структурой устойчивость к озонному окислению возрастает с увеличением степени ориентации, приводящей к уменьшению сегментальной подвижности макроцепей. Как предполагалось, возможными причинами этого могут быть снижение растворимости газов

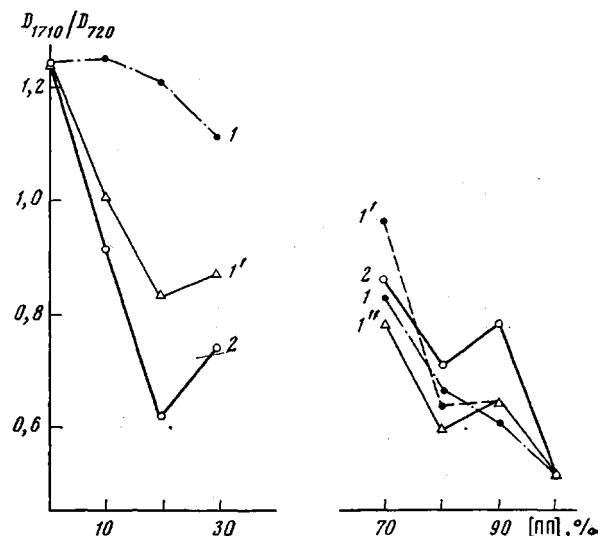


Рис. 4

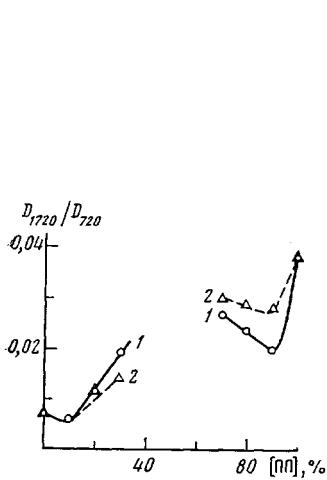


Рис. 5

Рис. 5. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости степени окисления ориентированных пленок в свободном состоянии от состава смеси

Рис. 6. Зависимость степени окисления ориентированных образцов на основе ПЭВП (а) и ПП (б) от деформации пленок. а - [ПЭВП] : [ПП] = 100 : 0 (1), 90 : 10 (2), 80 : 20 (3) и 70 : 30 (4); 5 - ПЭНП; б - [ПП] : [ПЭВП] = 100 : 0 (1), 70 : 30 (2), 80 : 20 (3) и 90 : 10 (4)

из-за возрастающей плотности нерегулярной области и непосредственное влияние сегментальной подвижности на кинетику химических реакций с участием макромолекул. Видимо, эти причины и определяют зависимость, полученную в данной работе для ориентированных образцов. На это указывает симбатность изменения сегментальной подвижности и степени ориентации макромолекул ПП в смесях на его основе (степень ориентации ПП определялась поляризационной ИК-спектроскопией), хотя для этих четырех образцов степень вытяжки одинаковая ( $\lambda=4,5-4,7$ ). В наибольшей степени макромолекулы ПП ориентированы в образце с 10% ПЭВП, для которого наблюдали и минимальную сегментальную подвижность и скорость окисления.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Попов А. А., Раковски С. К., Шопов Д. М., Рубан Л. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 5, с. 982.
- Попов А. А., Заиков Г. Е. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1178.
- Попов А. А., Крисюк Б. Э., Блинов Н. Н., Заиков Г. Е. Докл АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 1169.
- Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 465.
- Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1552.
- Гриба А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 640.
- Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1366; 1981, т. 23, № 7, с. 1510.

Институт химической физики АН СССР  
Научная лаборатория технологии  
и реологии полимеров,  
Арко Феличе (Неаполь), Италия

Поступила в редакцию  
29.VI.1981

ACTION OF OZONE ON ISOTROPIC AND ORIENTED COMPOSITES  
OF POLYPROPYLENE AND POLYETHYLENE.  
ON THE STRAIN EFFECT ON THE RATE OF OXIDATION  
Popov A. A., Zaikov G. Yè., Pracella M.,  
Martuscelli E.

#### Summary

The influence of the composition of the blend of PP and PE on the rate of ozone-oxygen oxidation has been studied taking into account the change of supermolecular parameters and segmental mobility of macromolecules. The essential difference in the character of the dependence of the rate of oxidation on composition for isotropic and oriented films was found. The more stable component being introduced in small amount as an additive increases significantly the stability of the mixture towards ozone oxidation.