

УДК 541.64:542.943:539.2

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ОЗОННО-КИСЛОРОДНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ. ИЗОТРОПНОЕ И ОРИЕНТИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ

Попов А. А., Руссак А. В., Леднева О. А., Заиков Г. Е.

Изучена взаимосвязь надмолекулярной структуры смесевых композиций полиолефинов с их стойкостью к озонному окислению. Основными параметрами, определяющими степень окисления, являются доля аморфной фазы, доступной для низкомолекулярных веществ, и ее плотность. Предложен метод оценки устойчивости полимерных композиций к озонно-кислородному воздействию на основе исследования зависимостей этих параметров от состава.

Модификация полимеров путем их смешения позволяет создавать новые материалы, обладающие улучшенными свойствами по сравнению с исходными компонентами. Добавка одного полимера к другому может влиять на формирование надмолекулярной структуры. Известно [1, 2], что ее изменение (а следовательно, и молекулярной подвижности) может оказывать значительное влияние на кинетику твердофазных химических реакций. Определяющую роль надмолекулярная структура играет при инициированной озоном окислительной деструкции смесей ПП и ПЭВП [3]. Имеющиеся в литературе сведения о структуре и свойствах смесей этих гомополимеров [4, 5] свидетельствуют о том, что, варьируя состав исходной смеси, можно значительно менять надмолекулярную структуру композиции.

Цель данной работы — установить взаимосвязь между стабильностью к озонному окислению и надмолекулярной структурой смесевых композиций ПП и ПЭ в зависимости от состава смеси, степени ориентации образцов и условий их приготовления.

В качестве окислительного агента использовали озонно-кислородную смесь, способную оказывать значительное химическое воздействие на полимерные пленки без повышения температуры, что позволило избежать изменения надмолекулярной структуры за счет температурного воздействия, происходящего в обычных реакциях термоокисления. В отличие от работы [3] в данном случае проведена значительно более широкая вариация состава смесей и наиболее детально изучены композиции с малыми добавками компонентов.

Использовали изотактический ПП с  $M_w=2,86 \cdot 10^5$  и  $M_n=6,2 \cdot 10^4$  и ПЭ с  $M_w=4,2 \cdot 10^4$  и  $M_n=2,7 \cdot 10^4$ . Смесевые композиции готовили перемешиванием порошков исходных гомополимеров в шаровой мельнице в течение 60 мин при комнатной температуре с последующим пропусканием через микропрессовальную головку с температурой по зонам 413, 433 и 463 К. Изотропные пленки толщиной 20 мкм получали прессованием при 463 К и давлении  $2 \cdot 10^7$  Па на целлофановой подложке с последующим охлаждением до 303 К и выдерживании при данной температуре 2 ч. Пленки, предназначенные для ориентационной вытяжки, прессовали также при 463 К и давлении  $2 \cdot 10^7$  Па, после чего закалили в воде при 273 К. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания. Температура ориентации менялась в зависимости от состава (здесь и далее состав смесей выражен в вес. %) образцов (0—20% ПП, 368 К; 20—30% ПП, 393 К; 40—100% ПП, 405 К). Использовали ориентированные пленки со степенью вытяжки  $\lambda=10$ , толщиной 14 мкм, степень ориентации оценивали по изменению показателя преломления, определяемого с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, а также по дихроизму полосы поглощения  $1460 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах по методике [6].

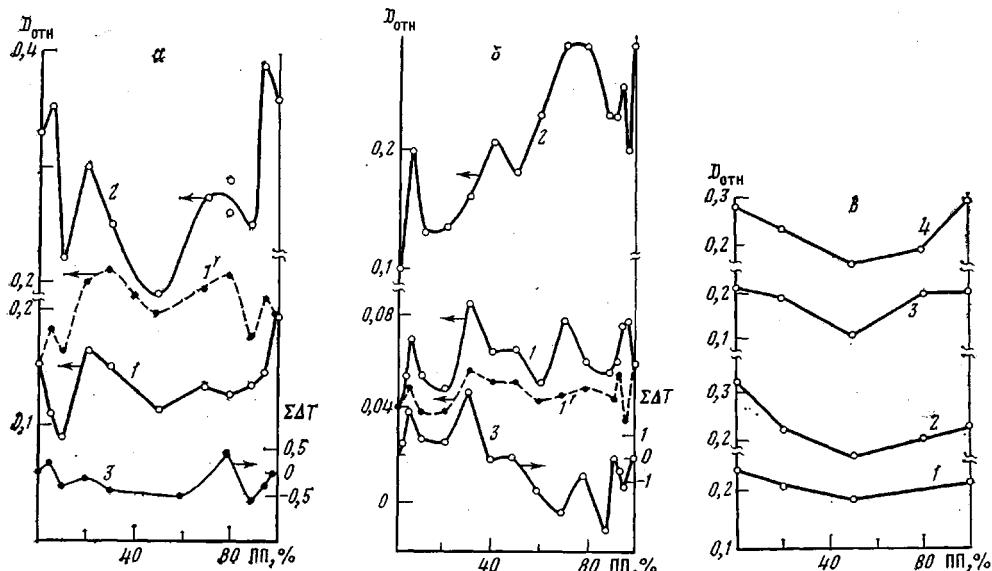


Рис. 1. Зависимость относительной степени окисления от состава композиции ПЭ с ПП для ИП (а), ОП (б) и ИП с разными температурами прессования и закалки (в). а: 1 – 7 ч окисления, 2 – 17 ч окисления, 1' – расчет по формуле (1), 3 – расчет по формуле (2); б: 1 – 7 ч окисления, 2 – 24 ч окисления, 1' – расчет по формуле (1), 3 – расчет по формуле (2); в: 1 – 413, 2 – 432, 3, 4 – 473 К; 1–3 закалка 273, 4 – 303 К

Температуру плавления компонентов  $T_{пл}$  и степень кристалличности  $\chi$  определяли методом ДСК на приборе ДСМ-2М. Скорость сканирования составляла 8 град/мин, навеска образца  $8 \pm 0,1$  мг. Температурная шкала была проградуирована по индиию; т. пл. 429,6 К. Термопты плавления полностью кристаллического ПЭ и ПП составили 284,2 и 135,9 кДж/г соответственно [7].

Наблюдение за сегментальной подвижностью проводили методом парамагнитного зонда, определяя время корреляции  $\tau_c$ , характеризующее вращательную подвижность зонда по методике, используемой в работе [8].

Окисление образцов проводили озонно-кислородной смесью с концентрацией озона 0,5 моль/м<sup>3</sup>. Степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR-71» по изменению оптической плотности полосы поглощения карбонильной группы 1720 см<sup>-1</sup>, так же как в работе [3]. В случае ориентированных образцов ИК-измерения проводили в поляризованном свете, величину оптической плотности в этом случае рассчитывали по формуле  $(D_{||}+2D_{\perp})/3$ .

На рис. 1 приведены зависимости степени окисления от состава для изотропных пленок (ИП), ориентированных пленок (ОП) и изотропных пленок, приготовленных при различных температурах прессования и отжига. Несмотря на значительную разницу в степени окисления ИП и ОП, характер зависимости  $D_{отн}$  от состава во многом сходен: наблюдаются максимумы степени окисления практически для одних и тех же составов (5, 20–30, 70–80, 95% ПП), причем максимум при 70% ПП проявляется как в том, так и в другом случае на начальной стадии окисления, смещаясь в дальнейшем к составу 80% ПП. Из сопоставления данных рис. 1, а, б видно, что ориентация повышает стабильность к озонному окислению. Так, концентрация карбонильных групп в чистом ПЭ при вытяжке до  $\lambda=10$  снижается в ~4 раза, а в ПП в 2 раза. В смесевых композициях это снижение колеблется в диапазоне от 1,5 до 3 раз. Кроме наблюдаемого для всех составов общего снижения степени окисления ориентационная вытяжка приводит к смещению максимума степени окисления с 20 (изотропные образцы) до 30–40% (ориентированные образцы) и появлению двух крайних максимумов для составов 5 и 95% ПП с самого начала реакции, а не при значительной степени конверсии (как для ИП). Следует отметить, что изменение температур прессования ИП и температур их отжига, как показано на рис. 1, в, не приводит к значительным отклонениям наблюданной зависимости степени окисления от состава.

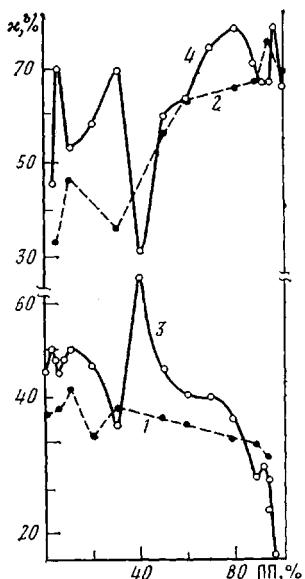


Рис. 2

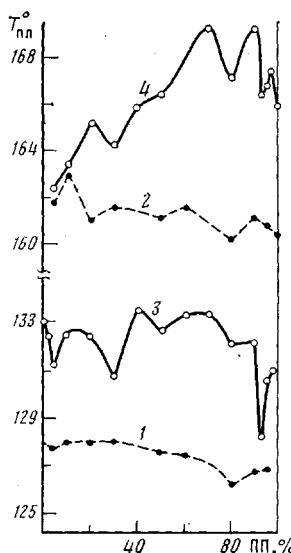


Рис. 3

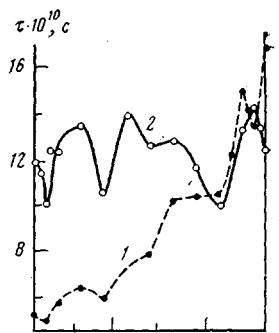


Рис. 4

Рис. 2. Изменение степени кристалличности ПЭ (1, 3) и ПП (2, 4) в зависимости от состава смеси: 1 и 2 – ИП, 3 и 4 – ОП

Рис. 3. Изменение температуры плавления ПЭ (1, 3) и ПП (2, 4) от состава смеси: 1 и 2 – ИП, 3 и 4 – ОП

Рис. 4. Зависимость времени корреляции вращения радикала-зонда от состава смеси для ИП (1) и ОП (2)

Таким образом, ориентационная вытяжка снижает степень окисления всех исследованных составов, но практически не меняет наблюдаемой зависимости степени окисления от состава полимерной композиции. Это дает возможность предположить, что степень окисления во многом определяется составом смеси и той надмолекулярной структурой, которая формируется при смешении гомополимеров в условиях переработки.

Для выяснения причин, обусловливающих различную степень окисляемости смесевых композиций ПП и ПЭ, для всех исследуемых композиций были определены структурные и структурно-динамические параметры исходных неокисленных образцов.

На рис. 2 приведено изменение степени кристалличности каждого компонента смеси от состава для изотропных и ориентированных образцов. Для ИП происходит снижение  $\chi$  каждого компонента смеси по мере того, как уменьшается его процентный состав (для составов 30–100% ПП). Помимо этой тенденции у обоих компонентов обнаруживаются некоторые несогласованные отклонения (0–30% ПП).

Следует учесть, что значения степени кристалличности, определенные в данной работе, для ориентированных образцов могут быть несколько завышены. Это связано с тем, что в данной работе  $\chi$  определяли методом ДСК по изменению удельной теплоты плавления  $\Delta Q$ , на значение которой может заметно влиять ориентационная вытяжка. Увеличение  $\Delta Q$  может быть обусловлено не только ростом самой степени кристалличности, но и образованием в аморфной фазе при ориентации плотно упакованных линейных систем, что также увеличивает  $\Delta Q$ , как это было отмечено для ПЭВП [9]. Таким образом, по изменению  $\Delta Q$  можно определить суммарную степень кристалличности с учетом линейных систем. В работе [10] было показано, что реакция озона окисления затрагивает лишь долю аморфной фазы; по-видимому, в реакции не принимают участия более плотно упакованные линейные системы. Поэтому определение  $\chi$  по данным калориметрии в исследуемом случае более предпочтительно по сравнению с рентгеноструктурным анализом, так как позволяет оце-

нить долю аморфной фазы ( $1-\chi$ ), участвующей в реакции озонного окисления.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что превышение  $\chi$  в ОП по сравнению с ИП составляет в среднем 10%; лишь у образцов с небольшим содержанием ПЭ происходит значительное уменьшение  $\chi_{\text{ПЭ}}$ , и эта тенденция в ориентированных образцах выражена более ярко, чем в изотропных. Для ПП вытяжка несколько снижает  $\chi$  у исходного полимера, но заметно повышает эту величину в смесях, особенно с невысоким (до 40%) содержанием ПП. Наиболее ярко выраженным отличием ОП от ИП являются значительные колебания  $\chi_{\text{ПЭ}}$  и  $\chi_{\text{ПП}}$ , носящие противоположный характер, возможно, определенную роль в этих отклонениях играет различие в температуре вытяжки образцов.

На рис. 3 представлены кривые изменения температур плавления чистых компонентов от состава композиции. Характер изменения  $T_{\text{пп}}^{\text{из}}$  как в ИП, так и в ОП практически повторяет зависимость, полученную для изменения  $\chi_{\text{ПЭ}}$  от состава. Для ПП характерно уменьшение  $T_{\text{пп}}^{\text{из}}$  при увеличении  $\chi_{\text{ПЭ}}$  как в изотропных, так и в ориентированных образцах. В целом следует отметить сходство в изменении  $T_{\text{пп}}^{\text{из}}$  и  $T_{\text{пп}}^{\text{из}}$  от состава как в ИП, так и в ОП (положения максимумов и минимумов на зависимости от состава практически совпадают), однако  $T_{\text{пп}}$  в ОП значительно превышает те же величины для ИП.

На рис. 4 приведена зависимость величины  $\tau_c$ , характеризующей молекулярную подвижность макроцепей в аморфной фазе от состава смеси. Зависимость не аддитивна, характер отклонения от аддитивности в изотропных и ориентированных образцах совпадает. Молекулярная подвижность в ИП до содержания 80% ПП заметно выше, чем в ОП; при содержании ПП более 80% значительной разницы в молекулярной подвижности не наблюдается. В основном положения максимумов и минимумов  $\tau_c$  для ИП и ОП совпадают. Последняя особенность свидетельствует о том, что надмолекулярная структура исходных изотропных образцов во многом определяет последующую фибриллярную структуру. Так, повышенная гибкость макроцепей ИП (составы 5, 30, 50, 80% ПП) способствует образованию фибриллярной структуры с высокой молекулярной подвижностью и повышенной  $\chi_{\text{ПП}}$  (рис. 2). Видимо, большая гибкость макроцепей благоприятствует кристаллизации лишь ПП, имеющего большую ММ по сравнению с ПЭ. Рост  $\chi_{\text{ПЭ}}$ , наоборот, происходит при ориентации образцов с более жесткой аморфной фазой. Следовательно, увеличение кристалличности одного компонента приводит к аморфизации другого, что, по-видимому, и обусловливает противоположный характер зависимости  $\chi_{\text{ПЭ}}$  и  $\chi_{\text{ПП}}$  от состава.

Обобщая полученные структурные данные, следует заметить, что ориентационная вытяжка приводит к возрастанию параметров, характеризующих кристаллическую фазу ( $\chi$ ,  $T_{\text{пп}}$ ), и их отклонению от аддитивности. Подобный эффект наблюдается и для аморфной фазы. При общем увеличении жесткости макроцепей в образцах с содержанием 0–80% ПП вытяжка практически не меняет характер зависимости  $\tau_c$  от состава, хотя экстремальные точки на этой зависимости становятся более выраженными.

Обнаруженная общность в изменении исследуемых параметров ( $\chi$ ,  $T_{\text{пп}}$ ,  $\tau_c$ ) дает возможность разделить все образцы, различающиеся по составу, на две группы. Составы, содержащие 5, 30, 50, 80% ПП, характеризуются наиболее высокой подвижностью цепей в аморфной фазе, уменьшением  $T_{\text{пп}}$  обоих компонентов, спадами  $\chi_{\text{ПЭ}}$  и максимумами  $\chi_{\text{ПП}}$ . Для другой группы (составы 10–20, 40, 60, 90, 97% ПП) можно проследить обратную картину; лишь композиции с содержанием более 93% ПП дают некоторые отклонения от полной корреляции.

Проведенные структурные исследования дают возможность оценить изменение как доли аморфной фазы каждого компонента ( $1-\chi$ ), так и плотность аморфной фазы по изменению  $\tau_c$  от состава композиции. Как было показано в работах [11, 12], изменение этих параметров влияет на скорость реакции озонного окисления. Исходя из степени изменения этих параметров, проведем расчет степени окисления композиций по способу, предло-

женному в работе [3].

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

где  $D_{\text{ПЭ}^0}$  и  $D_{\text{ПП}^0}$  – степень окисления исходных ПП и ПЭ;  $\delta_{\text{ПЭ}^i}$  – доля компонента (ПЭ) в смеси;  $0, i$  – индексы, относящиеся к исходному и рассчитываемому составу композиции;  $\tau_a$  – время корреляции, рассчитанное из аддитивной схемы  $\tau_a = \tau_{\text{ПЭ}^0} \delta_{\text{ПЭ}^i} + \tau_{\text{ПП}^0} (1-\delta_{\text{ПЭ}^i})$  (так как расчет  $\tau_a$  проводили для каждого состава, то предstawляемая формула более точная, чем приведенная в работе [3]).

Результаты расчета приведены на рис. 1, а, б. Из представленных данных видно, что как для ИП, так и для ОП обнаруживается качественное соответствие расчета с экспериментом; расчет определяет число и положение основных максимумов и минимумов на экспериментальной кривой. Однако для ИП расчет не дает количественного соотношения интенсивностей наблюдаемых максимумов и минимумов. Для ОП также наблюдается хорошее согласие расчета по формуле (1) и эксперимента (рис. 1, б). На начальных стадиях окисления ( $t=7$  ч) расчет для композиций с содержанием до 60% ПП дает не только качественное, но и количественное согласие с экспериментом, а для композиций с большим содержанием ПП (60–100%) расчет качественно определяет характер зависимости степени окисления от состава смеси, полученной экспериментально на глубоких стадиях окисления (24 ч). Следует отметить, что соотношение  $D_{\text{ПЭ}^0}$  к  $D_{\text{ПП}^0}$  меняется со степенью конверсии и может повлиять на характер расчетной зависимости, полученной по формуле (1). Так, для глубоких степеней окисления расчет для композиций, содержащих до 60% ПП, дает два максимума степени окисления для составов 5 и 40% ПП, что хорошо соответствует экспериментальным данным (рис. 1, б, кривая 2).

Отмеченное выше соответствие расчета с экспериментом подтверждает представления об участии в реакциях озона окисления лишь аморфной фазы (кристаллиты для озона практически недоступны) и о значительном влиянии плотности аморфной фазы  $\rho_a$  на озонную стабильность полимерного материала. Изменение  $\rho_a$  отражается на параметрах проницаемости и молекулярной подвижности, каждый из которых способен влиять на скорость озона окисления. На примере ПЭ было показано, что рост плотности приводит к увеличению времени корреляции и снижению степени окисления, что дает возможность использовать параметр  $\tau_c$  непосредственно для оценки степени окисления.

Таким образом,  $\rho_a$  – определяющий параметр при оценке степени окисления композиции. Как было установлено выше, изменение величин  $\tau_c$  и  $T_{\text{пл}}$  взаимосвязано. Это свидетельствует о том, что  $T_{\text{пл}}$  является функцией не только кристаллической, но и аморфной фазы, что и было отмечено в работе [13]. Поэтому возможно использовать  $T_{\text{пл}}$  как характеристику, связанную с окислительной способностью полимера. Было рассчитано отклонение  $T_{\text{пл}}$  каждого компонента смеси от  $T_{\text{пл}^0}$  чистого полимера и определено суммарное изменение  $\Delta T$  смеси по формуле

$$\Sigma \Delta T_{\text{пл}} = (T_{\text{пл}^0} - T_{\text{пл}^i})_{\text{ПЭ}} \delta_{\text{ПЭ}^i} + (T_{\text{пл}^0} - T_{\text{пл}^i})_{\text{ПП}} (1 - \delta_{\text{ПЭ}^i}) \quad (2)$$

Результаты расчета приведены на рис. 1, а, б, кривая 3. В этом случае также обнаруживается хорошее согласие расчета с экспериментом. Более того, в ряде случаев наблюдается даже лучшее согласие с экспериментом, чем для кривой, рассчитанной по изменению  $\chi$  и  $\tau_c$ . Так, для смеси, содержащей 80% ПП, отмечен максимум, присутствующий на экспериментальной кривой как для изотропных, так и для ориентированных образцов.

Зависимость  $\tau_c$  и  $T_{\text{пл}}$  от плотности аморфной фазы, видимо, и определяет близость результатов двух расчетов, выполненных с использованием этих параметров. Следует отметить, что оба эти расчета не предсказывают увеличения степени окисления для смеси, содержащей 70% ПП, что наблюдается экспериментально для ИП и ОП. Отмеченное несоответствие с экспериментом – единственное, но все же есть необходимость привлечения

дополнительных данных о структуре смесевых композиций. В данном случае можно использовать полидисперсность кристаллитов, определяемую по полуширине пика плавления. Анализ этой величины показывает ее постоянство для кристаллитов ПП и значительное изменение для кристаллитов ПЭ, причем наибольшая ширина пика, свидетельствующая о большей полидисперсности, приходится именно на состав, содержащий 70% ПП. По-видимому, неоднородность кристаллитов по размеру при прочих равных условиях способствует лучшей окисляемости полимера.

Таким образом, окислительная стабильность смесевых композиций ПП и ПЭ в условиях озонно-кислородного воздействия определяется в первую очередь изменением доли и плотности аморфной фазы. Последняя, в свою очередь, способна влиять на скорость окислительного процесса через параметры проницаемости (сорбцию и диффузию) и молекулярную подвижность. Вклад диффузии можно исключить, так как эксперимент проводили в кинетическом режиме. Разделить же вклад растворимости и молекулярной подвижности с использованием экспериментальных данных настоящей работы не представляется возможным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 18, № 12, с. 2114.
2. Грива А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 690.
3. Попов А. А., Заиков Г. Е., Прачелла М., Мартушелли Е. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2396.
4. Kryszewski M., Galeski A., Pakula T., Gralowicz J. J. Colloid and Interface Sci. A, 1973, v. 44, № 2, p. 85.
5. Титова Н. М., Попов В. М., Малинский Ю. М., Годовский Ю. К. Композиц. материалы, 1982, № 12, с. 11.
6. Бронников С. В., Веттегрень В. Н., Коржавин Л. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 97.
7. Cipitioiu A., Constantinescu A., Dobrescu V. IUPAC Macro-83, Budapest, 1983, sec. 4, p. 727.
8. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 11, с. 2446.
9. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагова А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
10. Крисюк Б. Э., Рогов Ю. И., Грива А. П., Денисов А. Т. Высокомолек. соед. Б, 1982, № 8, с. 634.
11. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1366.
12. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1510.
13. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 424.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3.I.1985

#### OXIDATIVE STABILITY TOWARDS THE OZONE-OXYGEN ACTION AND STRUCTURE OF COMPOSITIONS OF POLYPROPYLENE AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE. ISOTROPIC AND ORIENTED STATE

Popov A. A., Russak A. V., Ledneva O. A., Zaikov G. Ye.

#### Summary

The correlation between supermolecular structure of polyolefins compositions and their stability towards ozone oxidation has been studied. The main parameters affecting the degree of oxidation are the fraction of amorphous phase being accessible for low-molecular compounds and its density. Basing on studies of dependences of these parameters on the composition a method of evaluation of stability of polymer compositions towards the ozone-oxygen action is proposed.