

**ДВЕ СТАДИИ ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

Старцев О. В., Вапирос Ю. М., Кирюшкин С. Г.,  
Торсуева Е. С.

Одна из актуальных задач химической физики старения полимеров — установление количественных соотношений между кинетическими параметрами окисления и макроскопическими физическими характеристиками высокомолекулярных соединений.

В настоящей работе на примере ПЭ рассмотрена взаимосвязь между концентрацией кислородсодержащих групп, образующихся при термоокислении полимера, и его вязкоупругими характеристиками, измеренными в широком интервале температур. Предполагали, что температурные зависимости динамического модуля сдвига  $G'$  и тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  окажутся чувствительными к изменению структуры и молекулярной подвижности полимеров [1] при термодеструкции.

ПЭНП с характеристической вязкостью 1,34 дL/g (декалин, 408 K) очищали путем перекристаллизации из *m*-ксилола. Полученную пленку толщиной 220±5 мкм со степенью кристалличности  $x=42\pm 1\%$  окисляли при 373 K на воздухе. Количество поглощенного кислорода регистрировали манометрически, концентрацию гидроперекиси определяли иодометрически, концентрацию карбонильных и гидроксильных групп — методом ИК-спектроскопии («Specord IR-71») соответственно при  $\nu=1720$  и 3300 см<sup>-1</sup> с коэффициентами поглощения 300 и 50 моль/кг·см. Степень кристалличности определяли по формуле

$$x = \frac{D_{1834}/D_{1303}}{D_{1834}/D_{1303} + 0,25},$$

где  $D_{1834}$  и  $D_{1303}$  — оптическая плотность при  $\nu=1834$  и 1303 см<sup>-1</sup>. Часть образцов отжигали при той же температуре в вакууме в ампулах с остаточным давлением <13 Па.

Параметры  $G'$  и  $\tan \delta$  измеряли с помощью обратного крутильного маятника [1] в температурном интервале 160–390 K на частоте ~1 Гц с погрешностью <3%.

Ранее в работе [2] была подробно рассмотрена схема термоокисления ПЭ, протекающая по цепному механизму с вырожденным разветвлением на гидроперекиси полимера. В наших экспериментах оказалось, что в точном соответствии с результатами работы [2] количество поглощенного кислорода и концентрация кислородсодержащих групп описываются уравнением

$$Q=A(t-t_0)^2, \quad (1)$$

где  $Q$  — количество O<sub>2</sub>, концентрации групп ROOH, >C=O или —OH;  $t_0$  — время, начиная с которого выполняется соотношение (1) (период индукции);  $A$  — параметр, представляющий собой соотношение констант скоростей реакций продолжения, обрыва и инициирования. Например, численные значения параметров  $A$  и  $t_0$  при накоплении групп [>C=O] по нашим измерениям составляют соответственно  $9\pm 0,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·ч<sup>2</sup> и  $40\pm 4$  ч.

Температурные зависимости  $G'$  и  $\tan \delta$  служат надежным источником информации о молекулярной подвижности, релаксационных процессах и фазовых переходах в частично-кристаллических полимерах [1]. На рис. 1 представлены зависимости  $G'=f(T)$  и  $\tan \delta=f(T)$ , измеренные в исходных образцах ПЭ (кривые 1, 1') и для примера в образцах, термообработанных в вакууме (кривые 2, 2') и в кислородной среде (кривые 3, 3') в течение 190 ч. В исходных образцах фиксируются две релаксационные области, которым соответствуют  $\alpha$ -пик  $\tan \delta$  при 311 K и  $\beta$ -пик при 260 K, у которого из-за суперпозиции с  $\alpha$ -максимумом хорошо выражена лишь низкотемпературная ветвь. Температура  $\beta$ -максимума достаточно точно определя-

ется после графического разложения кривой  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  на два гауссовых максимума (на рисунке не показано). Положение и форма релаксационных максимумов для исходных образцов ПЭНП хорошо согласуются с литературными данными [3–6]. Известно, что  $\alpha$ -максимум вызван «размораживанием» подвижности складок кристаллитов, а  $\beta$ -пик — следствие стеклования аморфных областей ПЭ [3–6]. По мере увеличения температуры динамический модуль сдвига уменьшается, причем наиболее резкие участки его уменьшения соответствуют границам релаксационных областей.

Вакуумная термообработка образцов ПЭ вызвала значительные изменения в зависимостях  $G'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры. Оказалось, что по сравнению с исходными образцами  $G'$  возрастает, а интенсивность  $\alpha$ - и  $\beta$ -максимумов  $\operatorname{tg} \delta$  уменьшается, причем  $\alpha$ -максимум смещается вправо по шка-

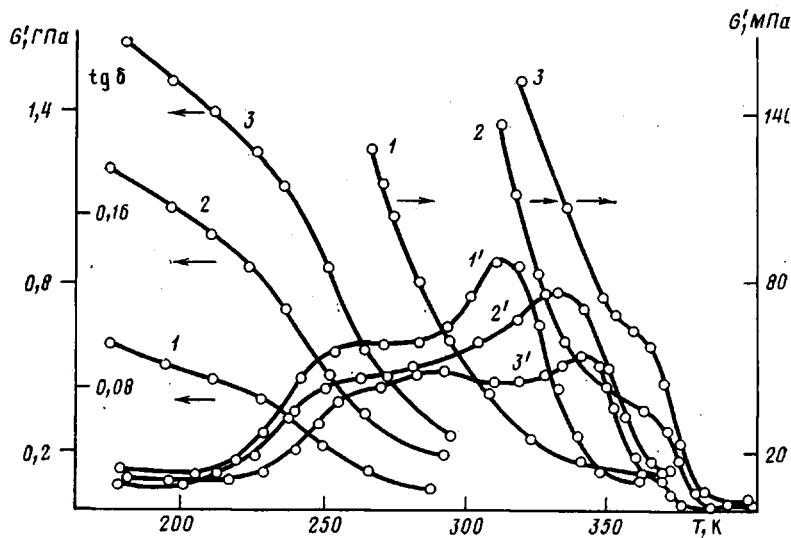


Рис. 1. Температурные зависимости  $G'$  (1–3) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1'–3') ПЭ в исходном состоянии (1, 1') и после 190 ч выдержки при 373 К в вакууме (2, 2') или в кислородной среде (3, 3')

ле температур (рис. 1, кривые 2, 2'). Такое изменение вязкоупругих характеристик ПЭ — следствие термически активируемых структурных перестроек. Известно, что при отжиге ПЭ формируется более совершенная кристаллическая структура вследствие уменьшения дефектности и изменения морфологии кристаллитов [3–6]. Измерения степени кристалличности образцов, выдержаных в вакууме при 373 К, подтвердили факт возрастания  $\kappa$  до 47–48%.

Термостарение в кислородной среде усиливает обнаруженный эффект. Кроме того, на графике  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  между  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиками при 290 К становится различимым еще один релаксационный  $\alpha'$ -максимум, физическая природа которого была изучена ранее [5] (проявление подвижности дефектных поверхностных слоев ламелей или паракристаллитов по классификации Хоземанна [7]). Естественно предположить, что при термообработке в кислородной среде дополнительный вклад в изменение вязкоупругих характеристик ПЭ вносит термоокислительная деструкция. Таким образом, становится возможным проанализировать количественно эффект окислительной деструкции в ПЭ на фоне физического старения [8], связанного со структурными перестройками при термообработке в вакууме.

На рис. 2 представлены типичные кинетические кривые изменения  $G'$  при 173 и 293 К после старения в вакууме и в кислородной среде. Анализ кривых позволил обнаружить две стадии изменения вязкоупругих свойств ПЭНП при термоокислении.

Первая стадия наблюдается в периоде индукции окисления полимера, когда количество поглощенного кислорода составляет менее  $10^{-2}$  моль/кг. Эта стадия совпадает с периодом перестройки кристаллической фазы ПЭ по известному механизму вакуумного отжига [7, 9] и характеризуется резким возрастанием  $G'$  за время  $t_1 < 10$  ч (кривая 1). При этом значения  $G'$  образцов, выдержанных в вакууме  $G_{\text{в}}'$  и в кислородной среде  $G_{\text{к}}'$ , заметно отличаются. Найдено, что в периоде индукции окисления ( $t < t_0$ ) выполняется соотношение

$$G_{\text{k}}'/G_{\text{в}}' = 1 + p, \quad (2)$$

где  $p$  — параметр, зависящий от температуры, при которой измеряется модуль упругости.

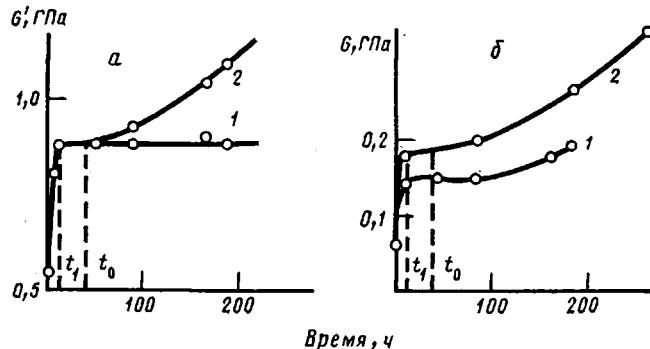


Рис. 2. Кинетические кривые изменения  $G'$  при 173 (а) и 293 К (б) после термостарения в вакууме (1) или в присутствии кислорода (2)

Вторая стадия изменения вязкоупругих свойств в ПЭ происходит по окончании периода индукции окисления полимера на участке автокатализа, когда наблюдается быстрое накопление кислородсодержащих групп [2]. Для этой стадии при времени, большем  $t_0 = 40 \pm 4$  ч, имеет место соотношение

$$G_{\text{k}}'/G_{\text{в}}' = 1 + p + q[>\text{C}=\text{O}] \quad (3)$$

Здесь  $q$  — параметр, отражающий влияние окислительных факторов на перестройку структуры полимера;  $[>\text{C}=\text{O}]$  — концентрация карбонильных групп, изменяющаяся со временем по закону (1).

Особенностью установленных соотношений (2) и (3) является зависимость входящих в них параметров  $p$  и  $q$  от температуры (рис. 3).

Прежде чем рассмотреть эту зависимость, отметим, что основные структурные перестройки, вызванные «физическими» старением при отжиге в вакууме, происходят за время  $t_1 < 10$  ч. При этом относительное изменение динамического модуля сдвига  $G_{\text{в}}'/G_0'$ , где  $G_0'$  — характеристика исходных образцов, также обнаруживает отчетливо выраженную температурную зависимость (рис. 3). Вблизи температуры плавления  $G_{\text{в}}'$  возрастает по сравнению с  $G_0'$  в 1,2–1,3 раза, но при понижении температуры от 363 К до  $T_\alpha$  ( $T_\alpha$  — температура  $\alpha$ -пика  $\text{tg } \delta$ ) величина  $G_{\text{в}}'/G_0'$  достигает значения 2,2, после чего уже не меняется. Таким образом, располагаем убедительным доказательством того, что при вакуумной термообработке возрастание динамического модуля сдвига обусловлено структурными перестройками в кристаллитах ПЭ: уменьшением их дефектности, увеличением длины складки ламелей, повышением эффективности межмолекулярного взаимодействия [5–9].

Температурная зависимость параметра  $p$  (рис. 3) показывает, что при термоокислении происходят качественно иные структурные превращения. Превышение  $G'$  образцов, термообработанных в кислородной среде,

по сравнению с образцами, измеренными после вакуумного отжига, максимально при температурах, близких к температуре плавления (рис. 3). Однако по мере понижения температуры величина  $p$  существенно уменьшается, причем отчетливо выделяются два участка снижения, соответствующие температурным интервалам  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксационных процессов. Важно отметить, что при  $T < T_\beta$  ( $T_\beta$  — температура  $\beta$ -максимума  $\text{tg } \delta$ ) параметр  $p$  становится отрицательным, т. е. при переходе аморфной прослойки ПЭНП в стеклообразное состояние  $G'$  термоокисленных образцов по сравнению с образцами, выдержанными в вакууме, не возрастает, а уменьшается.

Такая зависимость параметра  $p$  от температуры позволяет высказать следующее предположение о молекулярном механизме изменения вязкоупругого поведения ПЭНП. По-видимому, на первой стадии кислород реа-

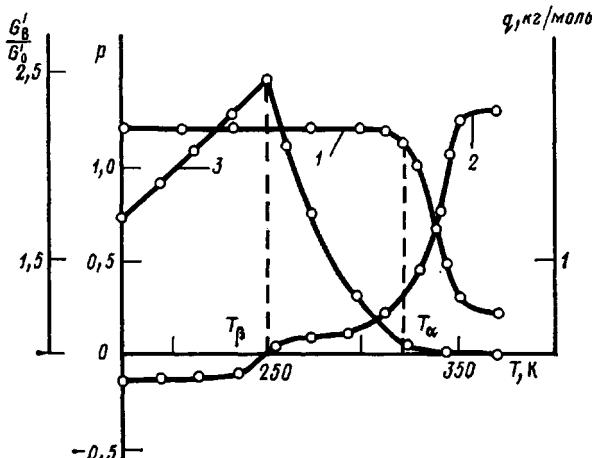


Рис. 3. Температурные зависимости параметров  $G'_\beta/G'_0$  (1),  $p$  (2) и  $q$  (3)

тирует со слабыми и напряженными звеньями макромолекул в аморфной прослойке и в поверхностных слоях ламелей [7, 9, 10], в результате чего уже на ранней стадии окисления происходят разрывы цепей, ослабляющие эффективность межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе и увеличивающие общее содержание дефектных поверхностных слоев ламелей. Вследствие этого разрывы проходных цепей и петель на поверхности кристаллитов способствуют еще большему увеличению длины складки ламелей, т. е. дополнительным структурным перестройкам в кристаллической фазе ПЭНП [7, 9]. Это подтверждается смещением вправо по шкале температур  $\alpha$ -пика  $\text{tg } \delta$  и возрастанием  $G'$  при  $T > T_\alpha$ . При  $T > T_\alpha$  модуль упругости ПЭНП определяется главным образом жесткостью кристаллитов, чем объясняется увеличение параметра  $p$  в области  $\alpha$ -релаксации на первой стадии изменения вязкоупругих свойств полимера. Более высокие значения  $G'_k$  по сравнению с  $G'_v$  в температурном интервале  $T_\beta < T < T_\alpha$  на этой стадии можно объяснить увеличением объема паракристаллитов. Наблюдаемые на рис. 3 отрицательные значения параметра  $p$  при  $T < T_\beta$  — следствие ослабления эффективности межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии аморфной прослойки полимера из-за разрывов проходных цепей.

Причина изменения вязкоупругих свойств ПЭ на второй стадии объясняется температурной зависимостью коэффициента  $q$  (рис. 3). Поскольку при  $T > T_\alpha$   $q = 0$ , можно утверждать, что даже при значительных степенях термоокисления отсутствуют признаки проникновения кислорода в кристаллиты ПЭ и его влияния на модуль упругости [7]. При этом де-

струкция отдельных проходных цепей и петель, по-видимому, способствует образованию еще более совершенной кристаллической структуры и увеличению длины складки без заметного увеличения доли кристаллической фазы в общем объеме ПЭНП. На это указывает то, что при смещении к более высоким температурам  $T_a$  и уменьшении высоты  $\alpha$ -пика  $\text{tg } \delta$  в термоокисленных образцах (рис. 1) степень кристалличности ( $\chi=47\%$ ) не превышает величины, достигаемой при вакуумной обработке.

Резкое увеличение коэффициента  $q$  при понижении температуры от  $T_a$  до  $T_b$  указывает на то, что существенную роль в вязкоупругом поведении полимера при  $t > t_0$  играет поверхностный слой ламелей, состоящий из рыхлых петель [7, 9]. Разрывы участков макрочепей, образующих петли [7], дают возможность при понижении температуры достигать более плотной упаковки, а следовательно, повышать эффективность межмолекулярного взаимодействия. Макроскопическим проявлением этого будет возрастание  $G'$  в интервале температур  $T_b < T < T_a$  по сравнению с образцами, отожженными в вакууме, и хорошо различимый  $\alpha'$ -пик  $\text{tg } \delta$ , расположенный между  $\alpha$ - и  $\beta$ -максимумами  $\text{tg } \delta$  на рис. 1 (кривая  $I'$ ).

Уменьшение  $q$  при  $T < T_b$  (рис. 3) — следствие усиливающегося процесса термодеструкции аморфной прослойки и аналогично наблюдаемому при этих температурах снижению параметра  $p$ . И на второй стадии изменения вязкоупругих свойств деструктивные процессы еще более ослабляют эффективность межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии аморфной прослойки ПЭНП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 295.
2. Эмануэль Н. М., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П., Торсукова Е. С., Гумаргалиева К. З., Мусеев Ю. В., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 2, с. 408.
3. Buckley C. P., McCrum N. G. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 2, p. 369.
4. Pinery M., Berticat P., Marchal E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1325.
5. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 1951.
6. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А., 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
7. Тюдзе Р., Кавай Т. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1977, с. 177.
8. Struik C. E. Polymer Engng. and Sci., 1977, v. 17, № 3, p. 165.
9. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, т. 2, 1979, с. 573.
10. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972, с. 544.

Поступила в редакцию  
21.IV.1985

УДК 541.64:532.77:543.544

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕТОДОМ ОБРАЩЕННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Барашков О. К., Барштейн Р. С.

Введенный Гильдебрандом [1] параметр растворимости  $\delta$  является наиболее распространенным для оценки энергии межмолекулярного взаимодействия [2–5]. Кроме того, он интенсивно используется для описания взаимодействия между компонентами растворов и предсказания взаимной растворимости [6].

Для определения величины  $\delta$  может быть применен метод обращенной газовой хроматографии [7].