

УДК 541.64:539.3:542.943

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ОКИСЛЕННОГО
ОЗОНОКИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ**

Блинов Н. Н., Попов А. А., Макашова Т. Н., Неверов А. Н.,
Заиков Г. Е.

Методом ИК-спектроскопии изучена кинетика накопления продуктов реакции ориентированного ПЭ с озоном и кинетика изменения разрывной прочности, относительного удлинения и модуля упругости в диапазоне температур 15–55°. Основными продуктами реакции являются предельные и непредельные кислоты и кетоны. Обнаружен экстремальный характер зависимостей σ_p и E от степени окисления.

Окисление полиолефинов приводит к изменению молекулярно-массовых и структурных характеристик полимерной матрицы, которые в свою очередь определяют механические свойства полимера. Поэтому представляет интерес изучить связь структурных изменений в полимере, вызванных химической реакцией, с механическими характеристиками полимерной матрицы. В настоящей работе изучена кинетика накопления функциональных групп при озонном окислении ориентированного ПЭ и кинетика изменения механических характеристик — разрывной прочности δ_p , относительного удлинения ε_p и модуля упругости E . На основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных сделано заключение о структурных изменениях в ПЭ при озонном окислении и установлена связь этих изменений с механическими характеристиками окисленных образцов.

Реакцию озона с порошкообразным ПЭ изучали в диапазоне температур 50–70° [1], а также на поверхности изотропных пленок ПЭ при комнатной температуре [2]. В первом случае среди основных продуктов реакции были обнаружены кетоны и кислоты, а также небольшое количество гидроперекисных групп. Во втором случае основными продуктами являлись карбоксильные группы, в меньшей степени накапливались карбонильные группы и простые эфирные группы С—О—С. Однако к настоящему времени в литературе нет данных по продуктам озона окисления ориентированного ПЭ.

ПЭВП с $M_w=1,4 \cdot 10^5$, $M_w/M_n \sim 2$ и степенью разветвленности 0,3–0,5 СН₃-групп на 1000 атомов С прессовали из гранул при 170° и давлении 150 атм. Ориентацию полученных пленок проводили методом локального нагревания при 90–100°. Для проверки влияния следов катализатора в одних и тех же условиях были окислены очищенные и неочищенные образцы ПЭВП. Очистку проводили по методике [3]. Полимерные образцы окисляли в диапазоне температур 15–55°. Концентрация озона в смеси составляла 0,7 моль/м³. Окисление ПЭ осуществляли в кинетическом режиме, когда диффузия не лимитировала скорость процесса. Для исследуемого линейного ПЭ толщина пленок при этом не должна превышать 18–20 мкм. Поэтому рабочий диапазон толщин ориентированных пленок составлял 11–17 мкм. Определение физико-механических свойств проводили на установке типа Поляни. Скорость деформации составляла 31 мм/мин. По полученным кривым растяжения определяли величины разрывшего напряжения σ_p и относительного удлинения при разрыве ε_p , а по начальному участку кривых деформации рассчитывали модуль упругости E .

Степень окисления полимера характеризовали величиной оптической плотности полосы поглощения ИК-излучения при 1715 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям С=О. Для пересчета оптических плотностей в концентрации были взяты следующие коэффициенты экстинкции: для кислотных групп $\epsilon_1=537$ [4], для кетонов $\epsilon_2=220$ кг/см·моль [5].

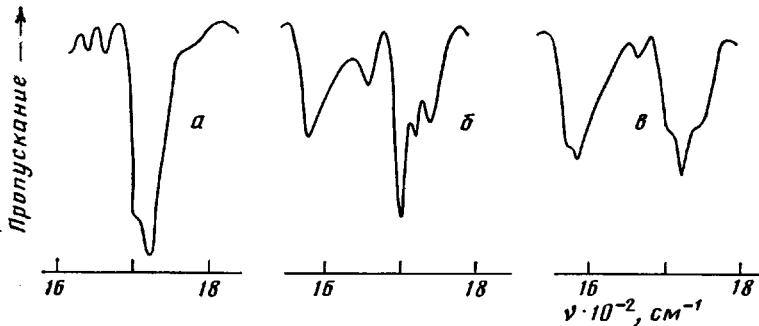
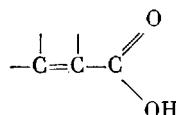


Рис. 1. Изменение ИК-спектра ПЭВП, окисленного (а-в), а затем обработанного КОН (б) и NaBH_4 (в). Условия окисления: $\lambda=10,5$; $[\text{O}_3]=0,4$ моль/м³; $\tau_{\text{окисл}}=3$ ч; 50°

При проведении химического анализа функциональных групп, обработку окисленных пленок раствором КОН осуществляли по методике [6], анализ на альдегиды и кетоны – по методикам [7, 8], гидроперекисные группы определяли иодометрически.

Сложный контур поглощения в области 1680–1760 см⁻¹ ИК-спектров полимера представляет собой суперпозицию отдельных линий, соответствующих кислотным, альдегидным, кетонным, сложноэфирным функциональным группам. В настоящее время имеются литературные данные по отнесению полос поглощения: 1710–1715 см⁻¹ – кислоты; 1720–1726 см⁻¹ – кетоны; 1733–1735 см⁻¹ – альдегиды; 1740–1745 см⁻¹ – эфиры [9, 10]. Однако, по некоторым данным, максимумы поглощения соответствующих групп оказываются смещенными в длинноволновую сторону, например в работе [11] сделано следующее отнесение: 1705 см⁻¹ – кислота, 1715 см⁻¹ – кетон. Кроме того, в работе [12] получено, что кетону соответствует полоса 1710 см⁻¹, а альдегиду – полоса 1740 см⁻¹. Вследствие неоднозначности имеющихся литературных данных мы считали необходимым провести отнесение полос поглощения для исследуемого ПЭВП при окислении его озонокислородной смесью с использованием методов химического анализа.

На рис. 1 представлены результаты исследований окисленных пленок ПЭВП после обработки насыщенным раствором КОН в изопропаноле. В области карбонильных групп окисленного ПЭВП наблюдается три полосы: 1700, 1715 и 1735 см⁻¹, причем максимальную интенсивность имеет полоса 1715 см⁻¹. После обработки щелочью (рис. 1, б) максимумы при 1700 и 1735 см⁻¹ остаются невозмущенными, а кислотные группы (1715 см⁻¹), как это следует из работы [6], переходят в карбоксилаты калия: появляется новая полоса 1575 см⁻¹. Что касается полосы 1700 см⁻¹, то, по литературным данным [10], она относится к колебаниям карбоксильных групп, сопряженных с двойной связью



Из рис. 1, б видно, что такая карбонильная группа, находящаяся в α -положении к двойной связи, не переходит в карбоксилат при действии КОН, причина чего недостаточно ясна. Спектр поглощения карбонильных групп после обработки NaBH_4 представлен на рис. 1, в. В результате действия гидробората натрия на окисленный и обработанный щелочью ПЭВП, во-первых, исчезает полоса 1735 см⁻¹, во-вторых, исчезает полоса 1700 см⁻¹ и вновь появляются карбоксильные группы (1715 см⁻¹). Исчезновение пика при 1700 см⁻¹ может объясняться в соответствии с литературными данными реакцией NaBH_4 с двойной связью $\text{C}=\text{C}$, находящейся в α -положении к карбоксильной группе

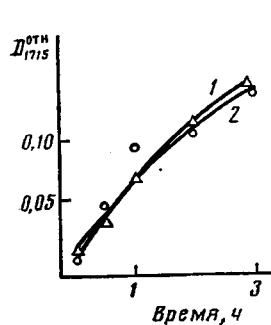


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика озонного окисления неочищенного (1) и очищенного ПЭВП (2); $\lambda=10,5$; $[O_3]=0,4$ моль/м³; 40°

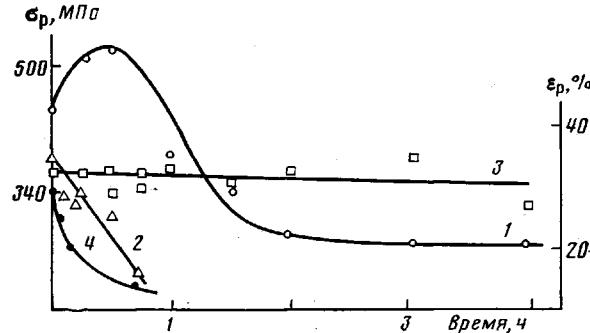


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения σ_p (1, 2) и относительного удлинения ε_p (3, 4) от продолжительности окисления ПЭВП с $\lambda=7,5$, окисленного при $[O_3]=0,7$ моль/м³ и температурах 15 (1, 3) и 55° (2, 4)

$\left(\begin{array}{c} | \\ =C-C= \\ | \\ OH \end{array} \right)$. В результате этой реакции получаются обычные кислотные группы, имеющие полосу поглощения при 1715 см⁻¹.

В пользу такого вывода свидетельствует также уменьшение после обработки гидроборатом натрия (рис. 1, б, в) интенсивности полосы поглощения при 1655 см⁻¹, относящейся к двойным связям [13]. Исчезновение же полосы 1735 см⁻¹ означает, что она относится либо к альдегиду, либо к кетону. Поэтому нами была предпринята попытка отдельно зафиксировать альдегиды в окисленном ПЭВП. Для этого параллельно с обработкой гидроборатом натрия окисленные и выдержаные в щелочи пленки ПЭВП были подвергнуты действию бисульфита Na, который реагирует преимущественно с альдегидами [8], однако полоса 1735 см⁻¹ осталась без изменений.

Имеется еще одно косвенное доказательство того, что в спектре карбонилов присутствуют кетоны: спектр карбонильных групп оказывается поляризованным, полимерный образец лучше поглощает при перпендикулярной поляризации ИК-излучения, чем при параллельной. Соответствующие оптические плотности различаются на 47—50%, и тогда, поскольку кислотные и альдегидные группы концевые, за наблюдаемую поляризацию излучения должны быть ответственны срединные кетонные функциональные группы, жестко связанные с направлением оси вытянутой молекулы.

После проведенного отнесения функциональных групп методом ИК-спектроскопии была изучена кинетика озонного окисления ПЭ. Результаты сравнительного изучения окисления ориентированных неочищенных и очищенных переосаждением образцов (рис. 2) свидетельствуют о том, что на начальном этапе окисления (до 3 ч) кинетические кривые накопления продуктов окисления практически совпадают. Это подтверждает отсутствие заметного влияния чистоты исходного материала на степень его окисления в исследуемых условиях.

Рассмотрим теперь закономерности изменения механических характеристик и накопления продуктов реакции при озонном окислении ориентированного ПЭ. На рис. 3, 4 представлены зависимости σ_p , ε_p и модуля упругости от продолжительности окисления при двух температурах. При 15° σ_p вначале несколько возрастает, а затем, начиная с полутора часов окисления, уменьшается, выходя на плато после 2 ч окисления. При 55° σ_p быстро падает с ростом продолжительности окисления. Однако если эти же данные построить в зависимости от степени окисления (рис. 5), то оказывается, что экспериментальные точки для обеих тем-

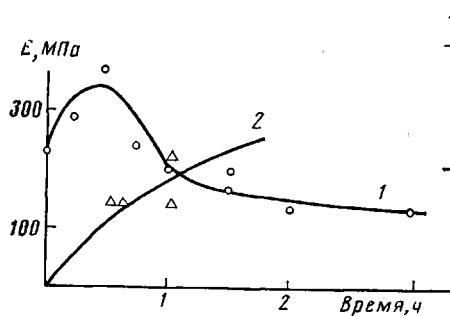


Рис. 4

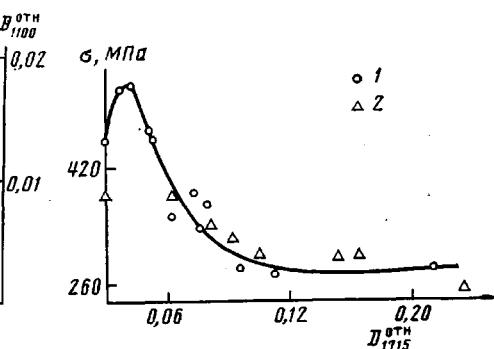


Рис. 5

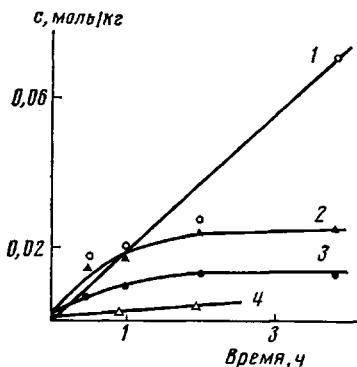


Рис. 6

ператур попадают на одну кривую. Таким образом, независимо от температуры окисления σ_p определяется только степенью окисления.

Экстремальный характер зависимостей σ_p и E от степени (или продолжительности) окисления (рис. 3—5) может объясняться в первую очередь либо ростом степени кристалличности, либо повышением величины межмолекулярного взаимодействия за счет накопления кислородсодержащих групп. Не исключена также возможность химического сшивания макроцепей. Концентрация групп С—О, среди которых, по-видимому, имеются эфирные спивки (рис. 4, кривая 2), монотонно возрастает с ростом продолжительности окисления. Снижение разрушающего напряжения и модуля упругости при более длительном окислении ($c_{C=O} > 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) связано, очевидно, с деструкцией макромолекул в аморфной фазе: линейный рост концевых карбоксильных групп (рис. 6) соответствует падению прочности (рис. 3, кривая 2).

Следует отметить, что в довольно значительном диапазоне степеней окисления ($\sim 7 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг карбонильных групп) механические свойства полимерных образцов практически не меняются. На первый взгляд вызывает удивление тот факт, что зависимости, представленные на рис. 3—5, выходят на плато. Действительно, если сравнить полученные данные с результатами работы [14], то можно отметить, что при увеличении продолжительности окисления начиная с 1 ч кривые ММР окисленных образцов последовательно смещаются в сторону более низких ММ. Для этих времен окисления деструктивные процессы доминируют и при этом логично было бы ожидать и падения прочности, чего не наблюдается, и σ_p остается на том же уровне в течение 2 ч окисления. Как показано в работе [15], в аморфной фазе ориентированных полиолефинов имеются области с плотно упакованными проходными выпрямленными цепями, и хотя такие линейные системы составляют 5—6 % от общего числа цепей, они определяют в основном прочностные свойства полимера. Для полиолефинов обнаружено также явление уменьшения коэффициента сорбции с ростом степени вытяжки образца

[16]. С точки зрения озонного окисления это означает, что озон, взаимодействуя с полимером в аморфной фазе, находится преимущественно в рыхлой ее части и плохо проникает в более упорядоченную область аморфной фазы, и так как концентрация держащих цепей в полимере невелика, то продолжительное время реакции ПЭ с озоном не затрагивает выпрямленные цепи, определяющие прочность полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кефели А. А., Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 803.
2. Peeling J., Clark D. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 2047.
3. Калекин В. С. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ленинград. политехн. ин-т, 1980. 176 с.
4. Wettergren W. I., Korsukow W. E., Novak I. I. // Plaste und Kautschuk. 1979. B. 19. № 2. P. 86.
5. Кауш Г. Разрушение полимеров. М., 1981. 440 с.
6. Adams J. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
7. Brown H. C., Ichikawa K. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 21. P. 4372.
8. Шрайнер Р., Фьюзон Р., Кертип Д., Моррил Т. Идентификация органических соединений. М., 1983. 309 с.
9. Корсуков В. Е., Веттергрен В. И., Новак И. И., Заичева Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1538.
10. Carlsson D. J. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 6. P. 597.
11. Hummel D. O., Scholl F. An Atlas. Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives. V. 1. Munich, Vienna, 1982. 671 p.
12. Рапопорт Н. Я., Лизанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 25. № 10. С. 2188.
13. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку, 1975.
14. Блинов Н. Н., Попов А. А., Комова Н. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1171.
15. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марухин В. А., Мясникова Л. П., Попов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 693.
16. Choy C. L., Leung W. P., Ma T. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 707.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30.I.1986

MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ORIENTED POLYETHYLENE OXIDIZED BY OZONE-OXYGEN MIXTURE

Blinov N. N., Popov A. A., Makashova T. N., Neverov A. N., Zaikov G. E.

Summary

Kinetics of accumulation of products of the reaction of oriented PE with ozone and kinetics of the change of tensile strength, relative elongation and modulus of elasticity have been studied by IR-spectroscopy method in the 15–55° temperature range. The main products of the reaction are saturated and unsaturated acids and ketones. The extremal character of σ_p and E dependences on the degree of oxidation is observed.