

УДК 541.64:539.2

## ВЛИЯНИЕ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕРАСИЛОКСАНА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Свирилова Е. А., Марын А. П., Кирюшкин С. Г.,  
Акутин М. С., Шляпников Ю. А.**

Изучена равновесная растворимость дифенилметана, дифениламина, 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола и фенил-β-нафтамина в ПЭ в зависимости от концентрации модифицирующей добавки. Методами ИК-спектроскопии и радиотермолюминесценции показано, что под влиянием октаметилциклотрасилоксана в ПЭ происходит перестройка структуры аморфных областей полимера, приводящая к сложной зависимости растворимости добавок от концентрации октаметилциклотрасилоксана.

Одним из методов регулирования структуры и свойств полимера является введение в него небольших добавок низкомолекулярных веществ, которые, распределяясь в аморфной части полимера, влияют на характер упаковки макромолекул [1].

В настоящей работе на примере октаметилциклотрасилоксана (ОМТС) исследовано влияние добавок кремнийорганических соединений на сорбционные свойства и структуру твердого ПЭНП и его расплава.

Известно, что аморфные области кристаллических полимеров не однородны. В них различают зоны, в которых соблюдается ближний порядок в расположении мономерных звеньев, и зоны устойчивого нарушения порядка в относительном расположении таких единиц, называемые дефектами [2, 3]. Основой таких дефектов являются петли, зацепления, перехлести макромолекул (узлы), которые вследствие большой длины макромолекул и высокой вязкости полимера кинетически устойчивы и сохраняются даже выше температуры плавления полимера [3, 4].

Отличительное свойство дефектных зон в аморфной части полимера — их способность сорбировать низкомолекулярные вещества. Поэтому для оценки степени упорядоченности ПЭ и ее изменения под влиянием ОМТС в настоящей работе изучена равновесная растворимость ряда антиоксидантов и их моделей.

В работе использовали ПЭНП с  $M=80\,000$  марки 15303-003, очищенный от примесей соединений железа и других металлов кипячением в 6%-ном растворе щавелевой кислоты в 50%-ном спирте с последующей промывкой дистиллированной водой и спиртом, ОМТС с  $T_{пл}=14^\circ$ , антиоксиданты и их модели: дифениламин (ДФА), дифенилметан (ДФМ), 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол (ТБФ) и фенил-β-нафтамин (ФНА), очищенные перекристаллизацией из растворов в спирте и гептане. ОМТС вводили в порошкообразный полимер в виде растворов в спирте с последующей сушкой на воздухе. Пленки толщиной 40–90 мкм с добавкой ОМТС прессовали в атмосфере азота при  $150^\circ$  и давлении 10 кг/см<sup>2</sup> в течение 2 мин с последующим быстрым охлаждением водой. Для изучения равновесной растворимости антиоксидантов пленки полимера с различным содержанием ОМТС выдерживали в парах этих веществ в запаянных ампулах при  $60^\circ$  в течение 100 ч с последующим спектрофотометрическим анализом концентрации растворенного вещества в полимере.

Структуру пленок ПЭ исследовали методом ИК-спектроскопии и РТЛ. Конформационные изменения ближнего порядка, происходящие в полимере в аморфных областях, характеризовали с помощью полос поглощения в ИК-области: 1370 см<sup>-1</sup>, относящаяся к веерным колебаниям групп CH<sub>2</sub> в GTG- или GTG\*-конформации (*G* и *G\** относятся к *гош*-конформациям, повернутым в одну или другую сторону на  $60^\circ$  по отношению к *транс*-конформации *T*; колебания групп CH<sub>2</sub> симметричны относительно центра *транс*-связи); 1350 см<sup>-1</sup>, относящаяся к веерным колебаниям CH<sub>2</sub> в G-G-конформации; разность оптической плотности полос 720 и 730 см<sup>-1</sup>, соответствующая маятниковым колебаниям групп CH<sub>2</sub>, находящихся в *транс*-конформации

Рис. 1. Изменение концентрации ФНА в газовой фазе от содержания ОМТС в полимере при 180° (1), 190° (2) и 200° (3). Начальная концентрация ФНА в ПЭ 0,08 моль/кг

Рис. 2. Зависимость растворимости ДФМ (1, 2), ДФА (3), ТБФ (4) и ФНА (5) при 60° в ПЭ от концентрации ОМТС в полимере; 2, 3, 4, 5 — без удаления, 1 — после удаления ОМТС из полимера. Здесь и на рис. 3 светлые точки — неотожженные образцы, темные — образцы, отожженные при 100°

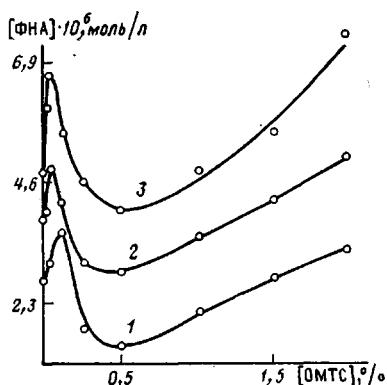


Рис. 1

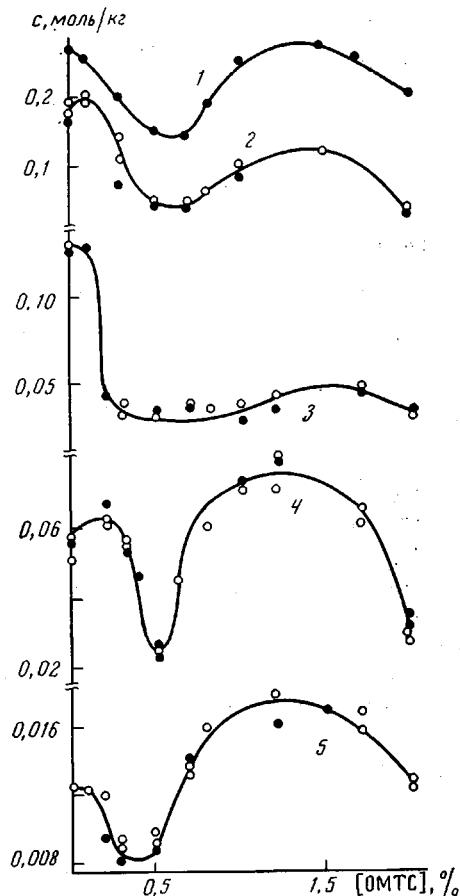


Рис. 2

$T_m$  ( $2 \leq m < 7$ ) [5, 6]. РТЛ образцов регистрировали с помощью термolumинографа ТЛГ-68 ИХФ АН СССР при скорости разогревания 14 град/мин. Температуру в интервале 100–135 и 240–270 К определяли с точностью  $\pm 2$  и  $\pm 1^\circ$  соответственно. Интенсивность РТЛ, выраженную в условных единицах, относили к единице толщины образца.

Для изучения изменений в структуре расплава ПЭ использовали сорбционную установку [7], позволяющую регистрировать концентрацию (упругость паров) вещества в газовой фазе, находящегося в равновесии с веществом, растворенным в полимере.

Внесение в расплав ПЭ небольших концентраций ОМТС, не превышающих 2% по весу (0,067 моль/кг), приводит к неожиданно сильному изменению свойств как расплава полимера, так и полученных из него твердых образцов. Как показано на рис. 1, концентрация паров ФНА над расплавом ПЭ, содержащего 0,08 моль/кг этого антиоксиданта (величина, изменяющаяся антибатно растворимости этого вещества в полимере), сложным образом зависит от концентрации ОМТС: резко возрастая при низких концентрациях (до 0,1–0,5% в зависимости от температуры), она затем еще сильнее снижается при увеличении концентрации ОМТС и вновь возрастает при концентрациях, превышающих 0,5%. Если начальные участки и правые восходящие участки кривых рис. 1 можно объяснить вытеснением части ФНА из центров сорбции [7, 8], существующими как в твердом ПЭ, так и в его расплаве, снижение концентрации паров ФНА в интервале 0,1–0,5% ОМТС, свидетельствующее о повышении растворимости ФНА, можно объяснить только изменением структуры расплава полимера.

Небольшие концентрации ОМТС, внесенного в расплав ПЭ, приводят к сильному снижению растворимости низкомолекулярных веществ в твердых образцах, приготовленных из этого расплава, которое невозможно

объяснить вытеснением (рис. 2): 0,5% (0,017 моль/кг) ОМТС, добавленного к ПЭ, приводят к снижению растворимости ДФМ от 0,2 до 0,04 моль/кг и ДФА от 0,13 до 0,03 моль/кг при 60°, т. е. одна молекула ОМТС «вытесняет» 9,4 молекулы ДФМ или 6 молекул ДФА из их раствора в ПЭ. При более высоких концентрациях ОМТС растворимость низкомолекулярных добавок возрастает, а начиная с 1,2–1,5% вновь снижается. Это также свидетельствует о сильном изменении структуры ПЭ под влиянием низких концентраций ОМТС. В некоторых случаях (ДМФ, ТБФ) в интервале содержаний ОМТС 0–0,2% растворимости добавок несколько возрастает.

Растворимость в ПЭ и некоторые характеристики исследованных нами низкомолекулярных веществ приведены в таблице. Данные таблицы показывают отсутствие однозначной зависимости между любой взятой в отдельности характеристикой вещества и его растворимостью в полимере. Однако чем выше абсолютное значение растворимости в полимере, тем в большее число раз ее растворимость изменяется под влиянием ОМТС.

Был поставлен специальный эксперимент с целью выяснения механизма влияния ОМТС на растворимость добавок в ПЭ. Для этого ОМТС удаляли из пленок ПЭ (толщиной 50 мкм) отгонкой в вакууме (80°, 3 ч) и исследовали растворимость ДФМ в приготовленных таким образом образцах. Хотя удаление ОМТС приводит к увеличению сорбционной емкости полимера (рис. 2), общий характер зависимости растворимости ДФМ от исходной концентрации ОМТС сохраняется.

Отжиг образцов ПЭ, содержащих разные количества кремнийорганической добавки при 100° в течение 3 ч, не влияет на последующую растворимость добавок в полимере.

Те же низкие концентрации ОМТС значительно изменяют отношение концентраций *гош-* и *транс*-конформеров в твердом ПЭ (рис. 3). При этом кристалличность полимера практически не изменяется. Введение ОМТС не влияет также на размеры сферолитов ПЭ, которые, по данным оптической микроскопии, равны ~1 мкм.

Хотя точные расчеты сделать трудно, приближенная оценка показывает, что в интервале концентраций ОМТС 0,1–0,4% каждая молекула ОМТС вызывает переход в *транс*- в *гош*-конформацию не менее 100 мономерных единиц ПЭ. Растворимости добавок растут симбатно с содержанием *гош*-конформеров.

Для изучения структуры аморфной части полимера нами был использован метод РТЛ. Метод основан на образовании ионов при  $\gamma$ -облучении полимера, охлажденного до температуры жидкого азота. При нагревании полимера, когда подвижность сегментов в соответствующем участке полимера размораживается, ионы рекомбинируют, что сопровождается свечением. Температурное положение максимума на кривой РТЛ свидетельствует о типе реализующейся подвижности, а интенсивность свечения определяется количеством ионов, способных к рекомбинации при данной температуре.

На рис. 4 представлены некоторые из полученных кривых радиотермолюминесценции ПЭ. Температуры структурных переходов ( $T_g=120$  и  $T_b=230$  K) в пределах точности эксперимента не зависят от концентрации

#### Физические характеристики и растворимость низкомолекулярных веществ в ПЭ, содержащем ОМТС, при 60°

Вещество	M	Мольный объем, см <sup>3</sup>	Дипольный момент	Давление паров при 60°, мм рт. ст.	Растворимость (моль/кг) при содержании ОМТС в ПЭ	
					0	0,5%
ДФМ	168	172	0,3	2,8	0,18	0,04
ДФА	169	146	1,3	0,35	0,13	0,03
ФНА	219	181	1,56	5·10 <sup>-5</sup> [9]	0,0124	0,008
ТБФ	262	274	1,63	0,5	0,06	0,025

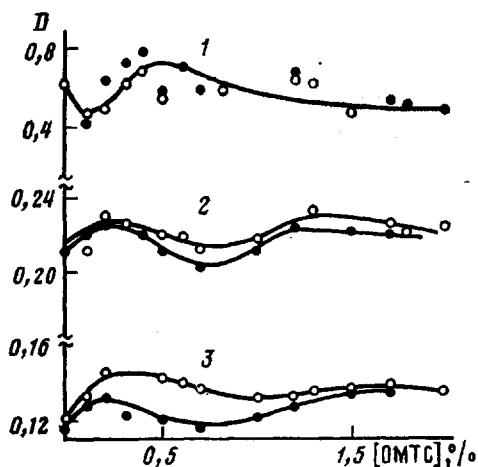


Рис. 3

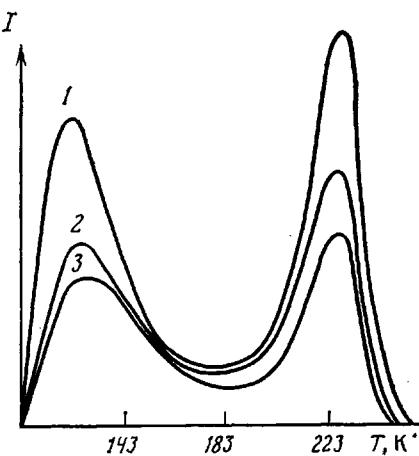


Рис. 4

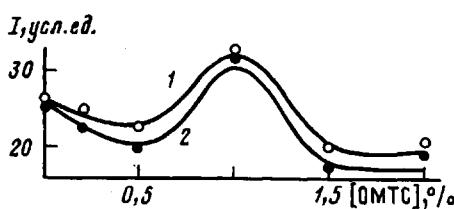


Рис. 5

ОМТС. Однако добавки ОМТС приводят к изменению интенсивности  $\gamma$ - и  $\beta$ -максимумов РТЛ ( $\beta$ -максимум соответствует температуре стеклования полимера), что свидетельствует об изменении доли полимерного вещества, подвижность которого размораживается при этих температурах (рис. 5). Зависимость интенсивности РТЛ от содержания ОМТС аналогична зависимости растворимости антиоксидантов и содержания гошконформеров от содержания того же ОМТС в полимере.

Максимумы интенсивности РТЛ самого ОМТС наблюдаются при 140, 263 и 287 К. Они связаны с проявлением подвижности основной цепи и ее метильных заместителей, а также с плавлением ОМТС. Интенсивность этих максимумов в 1000 раз меньше интенсивности РТЛ полистирила.

Обнаруженные закономерности можно объяснить, предположив, что при низких концентрациях ОМТС его действие сводится к повышению сегментальной подвижности полимера, которая способствует упорядочению структуры (т. е. повышению концентрации транс-конформеров), тогда как при высоких концентрациях громоздкие молекулы ОМТС ( $M=296$ , что соответствует массе 21 групп  $\text{CH}_2$ ) нарушают характер упаковки сегментов в аморфной фазе полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

- Соломко В. П., Нижняк В. В., Зубович К. А., Гойхман А. Ш., Анохин В. В. // Физико-химические свойства и структура полимеров. 1977. С. 103.
- Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377.
- Шляпникова И. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1736.
- De Gennes P.-G. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 703.
- Гафурев У. Г., Новак И. И. // Механика полимеров. 1970. № 1. С. 170.
- Пахомов П. М., Шерматов В. А., Корсуков В. Е. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 132.
- Колесникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2691.

8. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219, № 6. С. 1409.  
9. Фельдштейн Л. С., Кузьминский А. С. // Каучук и резина. 1971. № 11. С. 15.

Институт химической физики  
АН СССР

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
9.IX 1986

## OCTAMETHYLCYCLOTETRAZILOXANE EFFECT ON SORPTIONAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYETHYLENE

Sviridova Ye. A., Mar'in A. P., Kiryushkin S. G.,  
Akutin M. S., Shlyapnikov Yu. A.

### Summary

Equilibrium solubility of diphenyl methane, diphenyl amine, 2,4,6-tri-tert-butyl phenol and phenyl- $\beta$ -naphthyl amine in PE has been studied for various concentrations of modifying additive. It was shown by IR-spectroscopy and radiothermoluminescence methods that under the action of octamethylcyclotetrasiloxane the rearrangement of the structure of amorphous regions in PE proceeds resulting in the complicated dependence of additives solubility on the octamethylcyclotetrasiloxane concentration.