

УДК 541.64:546.214

С. Г. Карпова, Н. Н. Блинов, А. А. Попов, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ПЭВП С ОЗОНОМ

Обнаружен излом на температурной зависимости скорости озонного окисления изотропных и ориентированных образцов ПЭВП в области $40-60^\circ$, что связано с релаксационным переходом. Предварительный отжиг при $T < 90^\circ$ и химическая обработка лишь уменьшают скорость реакции с озоном и слабо влияют на характер температурной зависимости скорости реакции. Отжиг при $T > 90^\circ$ и одновременное озоновое воздействие приводят как к уменьшению скорости реакции, так и к изменению характера температурной зависимости скорости.

Особое внимание в настоящее время уделяется высокоориентированным полиолефинам. Их свойства, интенсивность и направленность многих физико-химических процессов во многом определяются структурой аморфных и переходных областей (торцевые поверхности кристаллитов). В свою очередь структура таких областей в значительной степени зависит, например, от температуры, содержания активных реагентов. Изучение ориентированных полиолефинов в области $0-100^\circ$ показало, что в температурном диапазоне $40-60^\circ$ происходят значительные изменения структуры как аморфных, так и кристаллических областей. Например, при $T \sim 60^\circ$ в ПЭ заметно изменяются размеры и форма кристаллитов, теплоемкость, большой период [1-3]. В температурном интервале $-150 - +50^\circ$ высокоориентированные образцы ПЭ характеризуются высокой стабильностью структуры (полимер имеет низкий отрицательный коэффициент линейного теплового расширения B) и при $T > 50^\circ$ коэффициент B начинает стремительно возрастать [4, 5]. О возникновении подвижности в уплотненных аморфных областях при $60-70^\circ$ свидетельствуют данные ЯМР [6].

Более ранние исследования показали, что в области $40-60^\circ$ имеет место излом на температурных зависимостях модуля упругости, времени корреляции (характеризующего молекулярную подвижность) [7, 8]. В этом же температурном интервале в изотропных образцах релаксационными методами [9-15], а также в монокристаллах ПЭ [16, 17] был обнаружен релаксационный переход. Поэтому можно полагать, что и в ориентированных образцах происходит релаксационный переход при $40-60^\circ$. По мнению авторов работы [7] этот переход вызван размораживанием торцевой поверхности кристаллитов.

Сильное влияние на структуру ориентированных образцов ПЭ оказывает озонное воздействие. Наши исследования [18, 19] показали, что небольшие степени окисления приводят к росту модуля упругости E , степени ориентации, времени корреляции τ_c . Таким образом, из анализа литературных данных следует, что как при температурном отжиге, так и при химической обработке происходят сложные структурные превращения, что может значительно изменить окислительные свойства полимеров.

Цель настоящей работы — выявить влияние температурного отжига и химического воздействия на скорость реакции ПЭ с озоном, а также на характер температурной зависимости скорости окисления v_{O_3} .

Объектами исследования служили неингибированные полимеры ПЭВП, содержащие $0,5 \text{ CH}/1000 \text{ C}$, $M_w \approx 1,47 \cdot 10^6$, $M_w/M_n \approx 2$; степень вытяжки 1 и 10. Ориентировали образцы методом локального нагревания при $T \approx 90^\circ$. Толщина пленок $12 \pm 2 \text{ мкм}$;

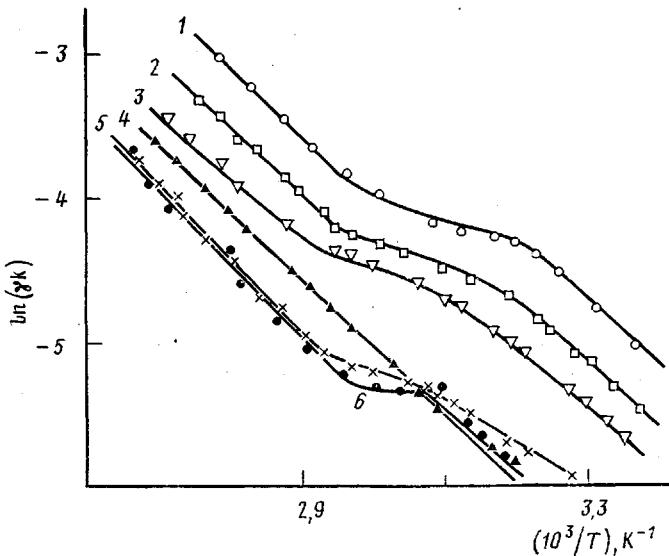


Рис. 1. Температурная зависимость параметра γk для ПЭВП с $\lambda=1$ (1) и 10 (2–6) до (2) и после отжига при 96° (3), а также после озонирования при 96 (4), 30 (5) и 52° (6)

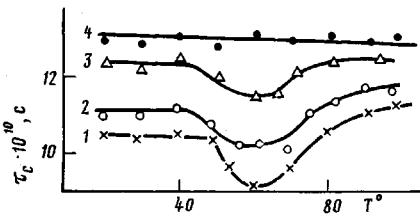


Рис. 2

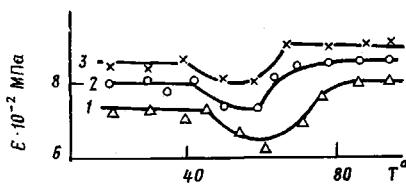


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость τ_c от температуры предварительного отжига для ПЭ с $\lambda=10$ для исходного образца (1), образца после отжига при 96° (2) и после озонирования при 30 (3) и 96° (4)

Рис. 3. Зависимость модуля упругости E от температуры предварительного отжига для ПЭ с $\lambda=10$ для исходного образца (1), образца после отжига при 96° (2) и после озонирования при 30° (3)

что соответствует проведению опытов в кинетическом режиме [20]. Скорость v_{O_3} взаимодействия ПЭВП с O_3 измеряли по поглощению озона, концентрацию которого определяли УФ-спектральным методом на приборе АДС-2. Выражение для скорости реакции имеет вид

$$v_{O_3} = \gamma k [O_3][RH],$$

где k – константа скорости реакции в расчете на весь полимер, γ – коэффициент растворимости озона в полимере, $[O_3]$ – концентрация озона в газовой фазе, $[RH]$ – мольная концентрация полимера в расчете на фрагмент CH_2 , равная 71,4 моль/кг.

Физико-механические испытания проводили на универсальной машине «Инстрон-1122». Модуль упругости E рассчитывали по линейному участку зависимости деформации ϵ от напряжения σ до $\epsilon \approx 1-2\%$. Образцы с базой 1 см испытывали при скорости растяжения 0,2 мм/мин.

Молекулярную подвижность макроцепей исследовали с помощью стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида методом ЭПР-спектроскопии. Радикал-зонд вводили из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Подробно метод описан в работах [7, 8]. Об ориентации в образцах и ее изменениях при внешних воздействиях судили по дихроизму полос 1460 и 730 cm^{-1} [22]. Спектры снимали на ИК-спектрометре «Specord IR-71».

На рис. 1 представлены температурные зависимости параметра γk , характеризующего скорость окисления для изотропных и ориентированных с $\lambda=10$ образцов ПЭ. Максимальная степень окисления для таких образцов составляла $9,42 \cdot 10^{-2}$ моль/кг или 0,13%. Наблюдаются следующие особенности. Как для изотропного, так и для высокоориентированного ПЭ в области $40-60^\circ$ происходит излом на аррениусовой зависимости. Осно-

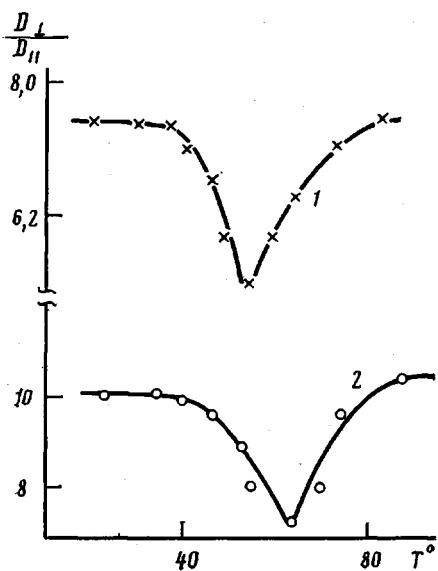


Рис. 4

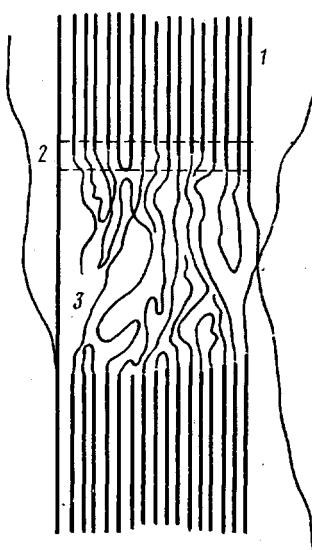


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость параметра D_{\perp}/D_{\parallel} от температуры отжига для ПЭ с $\lambda=10$ по полосам 1460 (1) и 730 cm^{-1} (2)

Рис. 5. Схема фрагмента микрофибриллы: 1 — кристаллит, 2 — переходная область, 3 — проходные выпрямленные цепи

вываясь на литературных данных, можно полагать, что данный эффект обусловлен структурными перестройками. Поэтому были предприняты попытки выяснить, какие изменения происходят в структуре при температурном и химическом отжиге. На рис. 2 приведены зависимости времени корреляции τ_c , характеризующего молекулярную подвижность в образцах при 18° , предварительно отожженных в течение 10 мин при фиксированной температуре в диапазоне $18-96^\circ$. Наблюдаются следующие особенности. До 40° отжиг не приводит к заметному изменению молекулярной подвижности. При более высоких температурах отжига происходит инверсионное изменение молекулярной подвижности. Важно отметить, что молекулярная подвижность после первого цикла отжига становится меньше, чем в исходном образце. Сложный характер зависимости от температуры отжига наблюдаем и для модуля E (рис. 3).

Ориентация в образце, судя по дихроизму полос, также сложным образом меняется в зависимости от температуры отжига (рис. 4). Важно, что уменьшение ориентации происходит в той же температурной области, где снижается модуль и увеличивается молекулярная подвижность. Таким образом, в области $40-60^\circ$, где наблюдаются изломы на температурной зависимости скорости реакции озонирования, происходят сложные структурные перестройки (ниже будет изложена одна из возможных интерпретаций полученных зависимостей).

Рассмотрим влияние предварительного температурного отжига на скорость реакции с озоном и на характер температурной зависимости скорости. Отжиг проводили при $T_1=96^\circ$. Ниже представлены данные скорости реакции с озоном при 35° (в числителе) и $T_2=97^\circ$ (в знаменателе).

Образец	1	2	3	4	5	6
$v \cdot 10^5$, моль/с	0,79	0,53	0,37	0,14	0,19	0,14
	5,60	3,60	2,36	1,92	1,45	1,92

Видно, что после предварительного отжига как при T_1 , так и при T_2 , скорость уменьшилась, что, вероятно, связано с увеличением жесткости структуры аморфных областей, о чем свидетельствуют данные по E , τ_c , а также ориентации (рис. 2-4, кривые 1, 2). Важно отметить, что харак-

тер температурных зависимостей скорости практически не изменился после отжига.

Рассмотрим теперь влияние предварительного химического отжига при $T_1=30^\circ$ (рис. 1, кривая 5) и $T_2=50^\circ$ (кривая 6). Из представленных данных видно, что скорость уменьшилась в 2–3 раза по сравнению с наблюдаемой для исходного образца 2. Данные по значениям E , τ_c указывают на значительное увеличение жесткости аморфных областей (рис. 2, 3, кривые 3). Результаты ранних работ [18, 19] показали, что увеличение жесткости аморфных областей при небольших степенях окисления происходит как вследствие самопроизвольной доориентации, так и в результате усиления межмолекулярного взаимодействия из-за накопления полярных кислородсодержащих групп. Важно отметить, что и в этом случае характер температурной зависимости скорости озона окисления не изменился. Не изменился и характер зависимостей E , τ_c от температуры отжига (рис. 2, 3, кривые 3).

Наконец, рассмотрим влияние на скорость окисления химического отжига при сравнительно высокой температуре 96° (рис. 1, кривая 4). Видно, что скорость реакции с озоном уменьшилась в 2–3 раза по сравнению с исходным образцом. Важно, что в данном случае изменился и характер температурной зависимости скорости (зависимость оказывается прямолинейной). Прямолинейный характер имеет и зависимость τ_c от температуры отжига (рис. 2, прямая 4).

Одной из возможных интерпретаций полученных в работе закономерностей может быть следующая. Принимаем точку зрения, связывающую релаксационный переход в изотропных образцах при $40-60^\circ$ с размораживанием подвижности торцевых поверхностей кристаллитов. Так как характер температурных зависимостей и для изотропных и для ориентированных образцов идентичен, можно полагать, что и в ориентированных образцах имеет место релаксационный переход. В таком случае уменьшение предэкспоненциального множителя на аррениусовых зависимостях при $T > 60^\circ$ можно объяснить тем, что при высоких температурах начинают окисляться более плотные и регулярные области на поверхности кристаллитов. В общем случае кристаллиты и аморфные области не отвечают минимуму свободной энергии. Аморфные области стремятся релаксировать к состоянию переохлажденного расплава, а кристаллиты стремятся к минимуму свободной энергии посредством изменения размеров, и в первую очередь продольных размеров. Абсолютному минимуму свободной энергии соответствует бесконечно большой продольный размер кристаллита. Поэтому следует ожидать увеличения периода складывания всякий раз, когда молекулы получают достаточную подвижность, в частности при температурном отжиге.

Таким образом, при отжиге протекают два противоположных процесса структурных перестроек, которые тесно связаны с граничным плавлением и изотермическим утолщением кристаллитов. При достаточно низких температурах отжига процесс граничного плавления преобладает над процессом утолщения кристаллитов [23]. В таком случае можно думать, что уменьшение ориентации, снижение модуля в интервале $40-50^\circ$ связаны с граничным плавлением кристаллитов, а соответственно повышение этих характеристик структуры — с доориентацией и упорядочиванием торцевых поверхностей кристаллитов. При этом следовало бы ожидать смещения температуры наблюдаемого релаксационного перехода в более высокотемпературную область вследствие более совершенной структуры переходных областей после отжига. Однако экспериментально этого не наблюдается. Возможно, это связано с тем, что проходные цепи (рис. 5) не позволяют переходным областям уложиться с минимальным количеством дефектов, и даже после высокотемпературного отжига торцевые поверхности кристаллитов имеют высокую степень дефектности и, следовательно, сравнительно низкую температуру плавления.

Химическая обработка (при малых степенях окисления) также не устраниет релаксационный переход, вероятно, из-за того, что проходные цепи деструктируют незначительно. И только химическая обработка при

96° практически устраниет релаксационный переход. Данный эффект можно объяснить следующим образом. Известно [24], что именно при 95° возникает подвижность в кристаллитах. При этом должны возникать термодинамические силы, приводящие к росту продольных размеров кристаллитов, причем рост происходит за счет втягивания цепей из аморфной фазы. Возникающие напряжения на проходных цепях при этом ускоряют процессы окисления и деструкции [20] проходных цепей, что и облегчает процессы бездефектной укладки торцевых поверхностей кристаллитов. В результате температура плавления указанных областей, вероятно, приближается к температуре плавления кристаллитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д., Иванов М. В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
2. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 2. № 8. С. 1616.
3. Чвалун С. Н., Ширец В. С., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 442.
4. Годовский Ю. К., Павлов В. А., Тарасов С. Г., Грибанов С. А., Молькова Г. Н. Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1 (доп.). Калинин, 1981. С. 66.
5. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголля А. С. Междунар. симпоз. по хим. волокнам. Т. 1 (доп.). Калинин, 1981. С. 53.
6. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
7. Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 529.
8. Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2191.
9. Турлей С. Г., Кескулла Х. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 96.
10. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1842.
11. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хигеева Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 2003.
12. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
13. Зеленев Ю. В., Дельтува Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 887.
14. Еркин В. Г., Михальченко Г. А., Персинен А. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 228.
15. Грищенко А. Е., Афонин С. Н., Артемьев В. А., Мясников Г. Д., Ковалевский А. Ф., Сказка В. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 7. С. 1368.
16. Smith P. M., Jonesava M., Motorzato Y. // Polymer. 1974. V. 15. № 11. P. 793.
17. Nagatara T., Woodward A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. № 2. P. 275.
18. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 686.
19. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1404.
20. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
21. Разумовский С. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. С. 335.
22. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 217.
23. Озерин А. Н. Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1977. 186 с.
24. Slicher W. P. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 2339.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
03.05.88

S. G. Karpova, N. N. Blinov, A. A. Popov, G. Ye. Zaikov

**EFFECT OF TEMPERATURE AND CHEMICAL TREATMENT
ON THE RATE OF THE REACTION OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE WITH OZONE**

S u m m a r y

The bend on the temperature dependence of the rate of ozone oxidation of isotropic and oriented HDPE samples in the 40-60° region related with the relaxational transition has been revealed. The preliminary annealing below 90° and chemical treatment decrease the rate of the reaction with ozone and slightly affect the character of the temperature dependence of the rate of the reaction. Annealing above 90° with simultaneous ozone action result both in the decrease of the rate of the reaction and in the change of the character of its temperature dependence.