

УДК 541.64:549.943:546.214

Н. Н. Блинов, А. А. Попов, С. К. Раковски, А. К. Стоянов,
Д. М. Шопов, Г. Е. Заиков

**ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ,
ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ
КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ —
ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ГЛУБОКОМ ОЗОННОМ ОКИСЛЕНИИ**

Методом ДСК изучено плавление ориентированных образцов смеси ПЭВП и ПП, окисленных озоном. Полученные величины температур плавления кристаллитов ПЭВП и ПП, степени кристалличности компонентов и полуширина пиков плавления смеси ПЭВП и ПП сопоставлены с соответствующими значениями этих параметров неокисленных смесей. Озон практически не проникает в кристаллиты ПЭ в смеси, но аморфизует кристаллическую структуру ПП в смеси вплоть до полного ее исчезновения в композициях с малым содержанием ПП.

Окисление полиолефинов озонокислородной смесью приводит к изменению структурно-физических и динамических параметров полимерной матрицы — степени кристалличности χ , плотности аморфной фазы, фактора ориентации, сегментальной подвижности макромолекул [1, 2]. Изменение этих параметров при окислении для смесей полимеров в литературе не изучены, поэтому исследование структурно-физических и динамических характеристик окисленных смесей полиолефинов представляет несомненный интерес.

В настоящей работе изучено влияние озона окисления на температуру плавления кристаллитов: ориентированного ПЭВП и ориентированного изотактического ПП в их смеси друг с другом, а также влияние окисления на удельную теплоту плавления ПЭВП и ПП (из которой рассчитывали степень кристалличности смеси) и на распределение кристаллитов обоих компонентов по размерам.

Изучаемую смесь готовили из неингибированного изотактического ПП ($M_w = 2,86 \cdot 10^4$; $M_n = 6,23 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 4,6$) и ПЭВП ($M_w = 4,15 \cdot 10^4$; $M_n = 2,71 \cdot 10^4$; $M_w/M_n = 1,53$). Способ приготовления смеси описан в работе [3]. Изотропные пленки получали прессованием из гранул при 463 К и давлении $1,5 \cdot 10^7$ Па на целлофановой подложке с последующей закалкой в воде при 273 К. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания. Температура ориентации составляла 373–383 К ([ПП]=0–30%) и 393–403 К ([ПП]=35–100%).

В работе [4] показано, что используемые температуры ориентации оптимальны. Толщина полученных ориентированных пленок равнялась 12 ± 2 мкм, степень вытяжки $\lambda = 9$. Температуру плавления и степень кристалличности χ каждого компонента смеси определяли методом ДСК на приборе «Mettler 60» при скорости сканирования 8 град/мин. Среднюю температуру плавления $T_{\text{пп}}$ определяли по максимуму пика плавления на термограммах ДСК (рис. 1). Для расчета χ ПЭВП и ПП использовали удельные теплоты плавления кристаллитов 284,2 и 135,9 кДж/г соответственно [5]. Полидисперсность кристаллитов характеризовали полушириной пика плавления Δh .

Навеска образца составляла 5–6 мг. Окисление ориентированных пленок проводили озонокислородной смесью в герметичном термостатируемом боксе при комнатной температуре. Озонокислородную смесь получали пропусканием кислорода через зону электрического разряда. Концентрация озона в смеси составляла 0,6 моль/м³. Степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IR-71» и характеризовали оптической плотностью полосы 1715 см⁻¹ в области поглощения излучения карбонильными группами. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1455 см⁻¹, слабо изменяющуюся в процессе окисления. Оптическая плотность этой полосы в образцах с максимальной степенью окисления оказалась в среднем на 2,3% меньше оптической плотности неокислен-

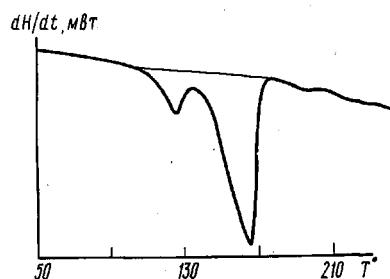


Рис. 1

Рис. 1. Термограмма смеси ПП : ПЭВП = 90 : 10. Степень вытяжки $\lambda = 9$

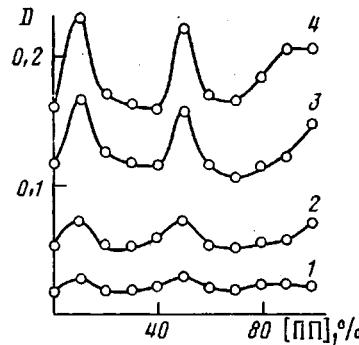


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной степени окисления D ориентированных пленок $\lambda = 9$ от состава смеси ПЭВП – ПП для различных времен окисления $\tau_{\text{ок}}$ озонокислородной смесью с $[O_3] = 0,6$ моль/м³, $t = 18^\circ$, $\tau_{\text{ок}} = 4$ (1), 10 (2), 24 (3) и 46 ч (4)

ных образцов, что практически не сказалось на относительной степени окисления (рис. 2).

Каждая экспериментальная величина, полученная спектральным и калориметрическим методами, является средним значением из четырех независимых измерений.

На рис. 2 представлены зависимости степени окисления, отнесенные к толщине образца, от состава смеси для различных времен окисления $\tau_{\text{ок}}$. При $\tau_{\text{ок}} = 4$ ч наблюдаются два небольших максимума для образцов с содержанием ПП 10 и 50%, которые обусловлены, по-видимому, более рыхлой структурой именно этих образцов и, как следствие, лучшей растворимостью озона в них по сравнению с остальными. В результате дальнейшего окисления скорость окисления оказывается выше в этих, уже более глубоко окисленных образцах.

Рассмотрим теперь изменение $T_{\text{пл}}$ кристаллитов и степени кристалличности χ ПЭВП и ПП в окисленных и неокисленных образцах от состава смеси. На рис. 3 представлены зависимости $T_{\text{пл}}$ кристаллитов для исходных образцов и для композиций, окисленных озонокислородной смесью в течение 46 ч при комнатной температуре. Как для ПЭВП, так и для ПП оказывается, что $T_{\text{пл}}$ кристаллитов понижается при окислении для исходных гомополимеров и для всех составов их смеси. Для ПЭ это снижение невелико – от 2 до 6° в зависимости от состава смеси. Для кристаллитов же ПП снижение температуры плавления весьма существенно – от 12 для чистого ПП до 24 для смеси с 50%-ным содержанием ПП. Следует отметить, что в окисленных образцах кристаллиты ПП вообще не обнаруживаются методом ДСК в смесях с содержанием ПП от 0 до 30% (для этих составов не наблюдали пика, соответствующего плавлению ПП). А определение $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПП (кривая 2) для смесей с содержанием ПП $\leq 40\%$ лежит за рамками точности метода.

Меньшая температура плавления кристаллитов в окисленных пленках свидетельствует либо о меньшей упорядоченности кристаллической структуры ПЭВП и ПП, либо о повышении удельной свободной поверхностной энергии торцевых граней кристаллитов σ_e в окисленных образцах по сравнению с неокисленными. Нарушение упорядоченности при сильном окислении может быть связано с проникновением озона внутрь кристаллитов.

Однако в случае ПЭВП озон, видимо, либо плохо проникает в кристаллиты ПЭВП ($T_{\text{пл}}$ для окисленных образцов не сильно отличается от $T_{\text{пл}}$ неокисленных (рис. 3)), либо совсем не проникает, а только взаимодействует со складчатой поверхностью кристаллитов [6, 7]. В пользу второго предположения свидетельствуют также данные работы [8], в которой обнаружено снижение $T_{\text{пл}}$ кристаллитов на 5–8° для степени вытяжки $\lambda = 10$ при травлении 100%-ной азотной кислотой ориентированных образ-

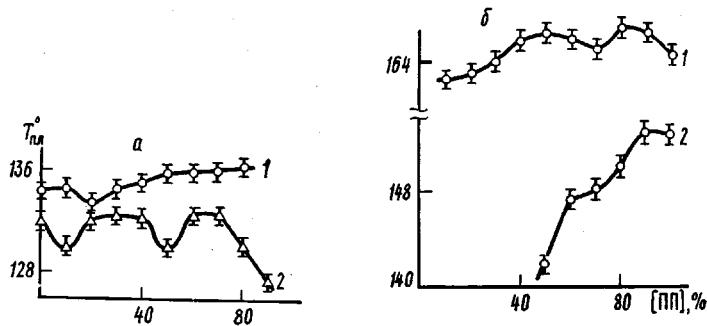


Рис. 3. Изменение $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭВП (а) и ПП (б) от состава смеси для неокисленных ориентированных пленок с $\lambda=9$ (1) и пленок, окисленных озонокислородной смесью (2) с $[O_3]=0,6$ моль/м³, $\tau_{\text{ок}}=46$ ч, $t=18^\circ$

цов ПЭ. Это снижение обусловлено увеличением σ_e — удельной свободной поверхностной энергии торцевых граней кристаллитов при травлении. В случае озона (рис. 3) уменьшение $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭ при окислении находится приблизительно в таком же диапазоне температур ($2-6^\circ$) для степени вытяжки $\lambda=9$. Это вместе с данными работ [6, 7] позволяет предположить, что озон действует на кристаллиты ПЭ подобно азотной кислоте, и снижение $T_{\text{пл}}$ при окислении обусловлено увеличением σ_e .

Озон способен проникать в кристаллиты ПП, причем аморфизация кристаллической структуры ПП увеличивается с уменьшением содержания ПП в смеси от 90 до 50% (рис. 3). У ПП снижение температуры плавления весьма значительно ($12-24^\circ$), и его трудно объяснить только увеличением свободной энергии торцевых граней. Кроме того, при небольшом содержании ПП в смеси (от 0 до 40%) после 46 ч окисления озон полностью аморфизует кристаллы ПП. На соответствующих кривых ДСК нет пика плавления кристаллитов ПП для этих составов, в то время как количество CH_3 -групп ПП в окисленных образцах приблизительно равно количеству CH_3 -групп в этих же образцах до окисления.

Это свидетельствует о том, что озон, реагируя с третичной связью С—Н в аморфной фазе ПП, также проникает и в кристаллическую часть. Его взаимодействие с третичной связью С—Н в кристаллитах приводит к увеличению дефектности кристаллитов, что, в свою очередь, способствует лучшему проникновению озона. При длительном окислении смесей с небольшим содержанием ПП (0–40%) вся кристаллическая часть ПП оказывается полностью аморфизованной. Заметим, что такого явления не наблюдается для кристаллитов ПЭ в смеси. Озон плохо или совсем не проникает в кристаллиты ПЭ, что отмечалось выше.

Температура плавления оказалась параметром достаточно чувствительным к окислению. Тому подтверждение — антибатная зависимость кривой 4 на рис. 2 и кривой 2 на рис. 3, выражающих зависимости степени окисления и $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭ от состава. Области возрастания, убывания и максимумы на зависимости степени окисления от состава в точности соответствуют периодам соответственно убывания, возрастания и минимумам на зависимости $T_{\text{пл}}$ кристаллитов ПЭ от состава. Отметим, что ранее была обнаружена хорошая корреляция температуры плавления с τ_c — временем корреляции вращения нитроксильного радикала-зонда, характеризующим сегментальную подвижность макроцепей [3], а также с разрывной прочностью [4]. По-видимому, можно говорить о том, что температура плавления кристаллитов ПЭ и ПП в смеси является чувствительным структурным параметром, изменяющимся при самых разнообразных воздействиях на полимер.

Перейдем теперь к рассмотрению зависимости χ компонентов смеси от состава для исходных и окисленных образцов (рис. 4). Прежде всего следует отметить общее уменьшение χ ПЭ и ПП с уменьшением их содержания в смеси для неокисленных (кривые 1, 3) и для окисленных образ-

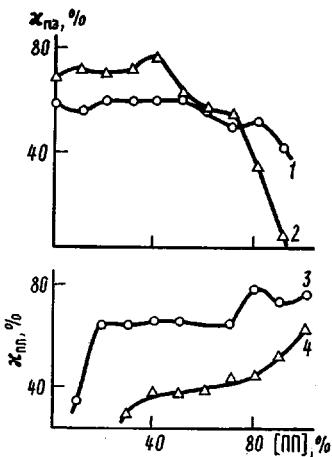


Рис. 4

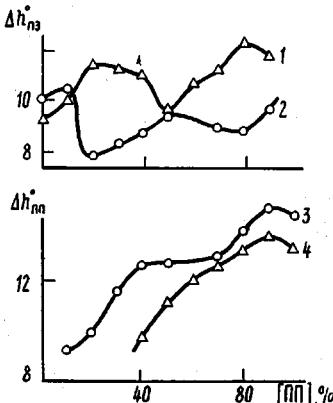


Рис. 5

Рис. 4. Степень кристалличности χ ПЭВП (1, 2) и ПП (3, 4) как функция состава смеси для неокисленных ориентированных (1, 3) и окисленных образцов (2, 4). $[O_3]=0,6$ моль/м³, $\tau_{ок}=46$ ч, $t=18^\circ$

Рис. 5. Зависимость полуширины пика плавления Δh для кристаллитов ПЭВП (1, 2) и ПП (3, 4) неокисленных образцов (2, 3) и образцов, окисленных озонокислородной смесью (1, 4) с $[O_3]=0,6$ моль/м³, $\tau_{ок}=46$ ч и $t=18^\circ$

цов (кривые 2, 4), хотя для неокисленных имеется определенный диапазон по составу смеси, где χ сохраняет постоянное значение. Значения $\chi_{из} \approx 60\%$ для смесей с содержанием ПП 0–50%, а $\chi_{пп} \approx 64\%$ для смесей с содержанием ПП 20–70%. Уменьшение степени кристалличности компонента в смеси ПЭВП – ПП с уменьшением содержания этого компонента ранее было отмечено в литературе [3]. Окисление по разному влияет на степень кристалличности ПЭВП и ПП. Для ПЭ значения χ окисленных образцов выше, чем χ неокисленных у всех составов смеси, за исключением смесей с содержанием ПП 80 и 90%, для которых $\chi_{из}$ резко уменьшается. Возрастание, по-видимому, объясняется тем, что озон, практически не проникая в кристаллы ПЭ, реагирует с макромолекулами ПЭ в переходной зоне на поверхности кристаллитов. Эта реакция приводит к деструкции макрочепей в переходной зоне, и поэтому кристаллиты ПЭ получают возможность расти за счет подстройки участков деструктированных макромолекул из переходной зоны. Такое увеличение степени кристалличности ПЭВП при озонном окислении наблюдалось в работах [9, 10].

Степень увеличения χ (рис. 4, кривые 1, 2) зависит от состава смеси. Увеличение степени кристалличности ПЭВП имеет место только для смесей с содержанием ПЭ > 60% в смеси. При уменьшении доли ПЭВП до 50–30% $\chi_{из}$ окисленных и неокисленных образцов совпадает, а при дальнейшем уменьшении содержания ПЭВП в смеси (20–10%) χ окисленных композиций резко падает и становится меньше χ неокисленных образцов.

В кристаллитах ПП (рис. 4, кривые 3, 4) χ окисленных композиций оказывается меньше χ неокисленных образцов во всем диапазоне составов смеси ПЭВП – ПП. Здесь, как отмечалось выше, озон проникает внутрь кристаллитов ПП и, вступая в реакцию с третичным атомом Н, приводит к аморфизации и разрушению кристаллической структуры ПП, что выражается в падении $T_{пл}$ и $\chi_{пп}$ для окисленных образцов по сравнению с неокисленными. В образцах смесей с малым содержанием ПП (<30%) кристаллическая структура ПП оказывается полностью разрушенной (рис. 4).

Полидисперсность кристаллитов ПЭ и ПП можно характеризовать полушириной пиков плавления Δh на термограммах ДСК. Изменение этой величины при окислении для обоих компонентов представлено на рис. 5. Для ПЭВП (рис. 5, кривые 1, 2) Δh в окисленных смесях оказывается выше Δh для неокисленных образцов во всем диапазоне составов смеси, за исключением чистого ПЭ и смеси 10% ПП – 90% ПЭВП.

Сравнение зависимостей Δh для ПЭВП (рис. 5, кривые 1, 2) с величинами χ (рис. 4) позволяет заключить, что рост полидисперсности кристаллитов ПЭВП при окислении объясняется различными физическими причинами в зависимости от состава смеси. В смесевых композициях с высоким содержанием ПЭВП (от 30 до 100%) окисление сопровождается одновременно ростом $\chi_{\text{пп}}$ (рис. 4) и Δh (рис. 5, 1, 2). Полидисперсность кристаллитов ПЭ в указанном диапазоне составов растет вследствие подстройки к кристаллитам участков из переходной зоны при окислении озоном поверхности кристаллитов. В смесях с малым содержанием ПЭВП (0–20%) увеличение полидисперсности при окислении сопровождается не увеличением, а уменьшением степени кристалличности.

Полидисперсность кристаллитов ПП монотонно уменьшается с уменьшением содержания ПП в смеси (рис. 5, кривые 3, 4). В окисленных образцах полидисперсность кристаллитов и $\chi_{\text{пп}}$ оказывается меньше полидисперсности и χ в неокисленных образцах во всем диапазоне составов смеси (рис. 4 и 5, кривые 3, 4). Обе эти величины для окисленных образцов монотонно уменьшаются с уменьшением содержания ПП в смеси. Как отмечалось выше, для смесей с содержанием ПП < 30% на термограммах исчезает пик, соответствующий плавлению кристаллитов ПП в окисленных образцах. Поэтому определение $\chi_{\text{пп}}$ в смесях с содержанием ПП < 30% (рис. 4) и полуширины $\Delta h_{\text{пп}}$ в смесях с содержанием ПП < 40% выходит за рамки точности калориметрических измерений.

Очевидно, что полидисперсность ПП может уменьшаться при окислении и вследствие исчезновения самых мелких по размеру кристаллитов ПП; по-видимому, именно с них и начинается разрушение кристаллитов ПП при озонировании.

При глубоком озонаокислородном окислении смеси ПЭВП – изотактический ПП аморфная фаза обоих компонентов смеси значительно изменяется. В ней накапливаются кислородсодержащие функциональные группы, различные низкомолекулярные продукты. Поэтому в кристаллы ПП могут проникать не только молекулы озона, но и другие низкомолекулярные вещества из аморфной фазы, которые также могут давать свой вклад в процесс аморфизации кристаллитов ПП под действием озона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 686.
2. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1404.
3. Попов А. А., Руссак А. В., Леднева О. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 9. С. 1836.
4. Blinov N. N., Popov A. A., Popova E. S., Butusov A. V., Neverov A. N., Zaikov G. E., Gyorgy Irinyi // Polymer Degrad. Stad. 1988. V. 22. № 7.
5. Cipitioin A., Constantinescu A., Dobrescu V. // IUPAC. Macro-83. Budapest, 1983. Sec. 4. P. 727.
6. Patel, Keller H. H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 2. P. 303.
7. Попов А. А., Блинов Н. Н., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 4. С. 922.
8. Селихова В. И., Озерина Л. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 342.
9. Priest D. J. // J. Polymer. Sci. A-2. 1971. V. 9. № 10. P. 1777.
10. Карпова С. Г. // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1985. 22 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
06.05.88

N. N. Blinov, A. A. Popov, S. K. Rakovski, A. K. Stoyanov,
D. M. Shopov, G. Ye. Zaikov

CHANGE OF THE MELTING POINT, POLYMOLECULARITY
AND CRYSTALLINITY OF COMPONENTS OF HIGH DENSITY
POLYETHYLENE — POLYPROPYLENE BLEND UNDER DEEP
OZONIC OXIDATION

S u m m a r y

Melting of oriented samples of HDPE — PP blend oxidized with ozone has been studied by DSC method. The obtained values of melting points of HDPE and PP crystallites, components crystallinities and half-widths of melting peaks of the blend are compared with corresponding values of these parameters for nonoxidized blends. Ozone practically does not penetrate into the PE crystallites in the blend, but amorphizes the PP crystalline structure in the blend up to its complete disappearance in compositions with small content of PP.