

УДК 541.64:542.943

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИ-3-ОКСИБУТИРАТА¹

© 2004 г. Ю. В. Тертышная, Л. С. Шибряева

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 18.09.2003 г.

Принята в печать 09.02.2004 г.

Изучена связь между структурой и кинетикой термоокисления смесей на основе полиэтилена низкой плотности и поли-3-оксибутират. Проведен анализ изменения структуры компонентов и накопления продуктов окисления. Показано, что окислительный процесс смесей включает две стадии, на первой поли-3-оксибутират выступает в роли модификатора структуры ПЭ-матрицы, и кинетика поглощения кислорода определяется структурой ПЭ; на второй поли-3-оксибутират служит доносом низкомолекулярных радикалов, окисление является инициированным процессом.

ВВЕДЕНИЕ

Термоокисление – процесс, сопровождающий получение, переработку и эксплуатацию полимерных материалов. Изучение его закономерностей, кинетики твердофазных реакций в гетерогенных и гетерофазных системах является актуальной проблемой. В настоящей работе процесс окисления изучали на новом материале с использованием биоразлагающегося полимера, интерес к которому велик как в нашей стране, так и за рубежом [1–3].

Создание композитов предполагает введение в них специальных веществ, ускоряющих распад макромолекул полимера. Один из таких биодеградируемых материалов – биополимер поли-3-оксибутират (ПОБ). Полимер извлекают из биомассы бактерий определенного штамма, который культивируют на питательных углеводных средах. ПОБ демонстрирует высокие прочность и модуль упругости при растяжении, близкие к ПП, способность к биоразложению, а также умеренную гидрофильтрность и нетоксичность (при биодеструкции разлагается на CO₂ и воду). Однако из-за высокой стоимости и хрупкости ПОБ чаще ис-

пользуют в смесях с более доступными, технологичными и недорогими полимерами. С этой точки зрения подходящим материалом является ПЭ. Существуют работы, авторы которых исследовали структурные особенности, паропроницаемость, механические характеристики системы ПЭ–ПОБ [4], однако о закономерностях термоокислительного старения не сообщалось.

В настоящей работе изучена кинетика поглощения кислорода, произведен анализ накопления продуктов окисления и предложена кинетическая схема процесса окисления системы ПЭНП–ПОБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПЭНП отечественного производства марки 15803–020 в виде гранул с $M_n = 2.0 \times 10^5$ и ПОБ марки "Biomer" (Германия) с $M_n = 2.5 \times 10^5$ в виде тонкодисперсного порошка. Соотношение компонентов в смеси ПЭНП : ПОБ составляло 98 : 2, 96 : 4, 92 : 8, 84 : 16, 68 : 32 мас. %. Для наилучшего диспергирования ПОБ в матрице ПЭ применили стадию предварительного смешения на обогреваемых смесительных вальцах при 125°C и скорости тихоходного вала 8 об/мин с коэффициентом фрикции 1.4. Полученное полотно измельчали на ножевой дробилке и из гранул формировали пленки толщиной 40–50 мкм методом экструзии на экструзионном агрегате АРП-20. Время пребывания композиций в состо-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32947).

E-mail: terj@rambler.ru (Тертышная Юлия Викторовна).

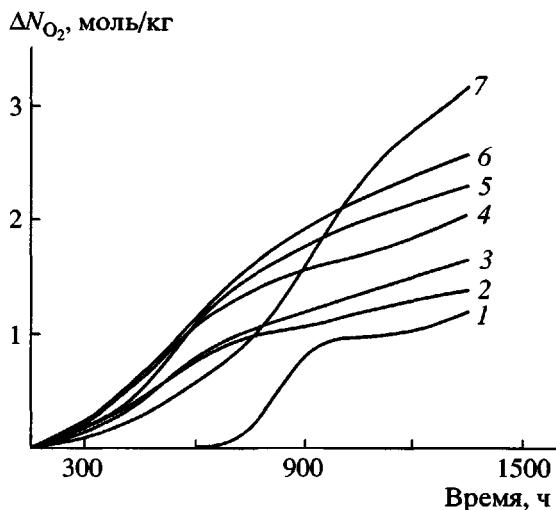


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при $T = 90^\circ\text{C}$ и $p_{O_2} = 600$ мм рт. ст. для ПОБ (1), ПЭНП (2) и композиций ПЭНП : ПОБ состава 98 : 2 (3), 96 : 4 (4), 92 : 8 (5), 84 : 16 (6) и 68 : 32 мас.% (7).

янии расплава не превышало времени термостабильности ПОБ. Температура расплава в экструдере в формующей кольцевой головке 185°C , частота вращения шнека 100 об/мин при времени пребывания расплава в экструдере 5 мин. Принудительное охлаждение формующейся пленки осуществляли воздухом при комнатной температуре. Толщина пленок при кратности раздува 2.0 и кратности вытяжки 5.0 по периметру рукава 45 ± 5 мкм.

Теплофизические характеристики пленок измеряли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М (скорость сканирования составляла 16 град/мин), навеску варировали в пределах 8–15 мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$. Для определения степени кристалличности ПОБ и ПЭ использовали величины теплоты плавления кристаллического ПОБ 90 Дж/г [5] и ПЭНП 295 Дж/г. Точность определения $T_{\text{пл}}$ и T_{k} составляла 1°C .

Степень окисления образцов оценивали методом ИК-спектроскопии на приборе "Specord M-80" с точностью ± 3 см $^{-1}$ по соответствующим полосам поглощения в ИК-спектре: 1728 см $^{-1}$ (карбонильные группы), 3620 см $^{-1}$ (гидроксилсодержащие одиночные группы) и 3420 см $^{-1}$ (связанные водородными связями) [6]. Содержание макромолекул ПЭ в регулярной и свернутой конформациях

вычисляли по приведенным интенсивностям полос 730 и 1360 см $^{-1}$ соответственно. Ошибка в определении приведенных интенсивностей полос не превышала 15%.

Для изучения процесса окисления полимеров использовали манометрические установки [7]. По этим данным рассчитывали количество поглощенного кислорода (ΔN_{O_2} , моль/кг) и строили зависимости этого показателя от времени эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления образцов ПЭНП, ПОБ и их смесей различного состава. Следует отметить, что чистый ПОБ оказывается более термостабильным, чем композиции, вероятно, потому что он является высококристаллическим полимером и, следовательно, малопроницаем для кислорода. Видно, что кинетические кривые имеют два интервала: ~ до 600 ч и после, отличающиеся закономерностями процесса окисления. На первом участке скорость окисления меняется непропорционально содержанию ПОБ в смеси. На втором – с ростом ПОБ в смеси количество поглощенного кислорода монотонно увеличивается. Данный факт можно объяснить структурными эффектами в процессе окисления композиций, изменением в механизме реакций и диффузии кислорода. В работах [8, 9] было показано, что введение ПОБ в полимеры и в ПЭ, в частности, приводит к изменению структуры всей смеси. ПОБ служит модификатором структуры ПЭ-матрицы, поэтому на первом этапе окисления и до состава смеси ПЭ : ПОБ = 84 : 16 основную роль играет фактор ориентации [8]. При большем содержании ПОБ превалирующую роль в процессе окисления играет увеличение вязкости системы.

Анализ характера изменения структурных параметров ПЭ как компонента смеси при введении в него ПОБ позволяет сделать вывод о том, что первый участок кинетических кривых соответствует изменению его структуры. Однако второй участок кинетических кривых описать этими изменениями не удается. Известно, что ПОБ может деструктировать, образуя низкомолекулярные радикалы [10], которые способны инициировать процесс окисления ПЭ-матрицы. Важно отме-

Таблица 1. Теплофизические свойства исходных и окисленных в течение 500 ч образцов ПЭНП-ПОБ*

ПЭНП : ПОБ, мас. %	$T_{\text{пл}}$, °C		$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г		α_k , %		T_k , °C
	ПЭНП	ПОБ	ПЭНП	ПОБ	ПЭНП	ПОБ	
100 : 0	107/107	-/-	102.0/80.0	-/-	35/27	-/-	89/93
98 : 2	106/107	172/-	87.0/76.1	37.8/-	30/26	42/-	90/93
96 : 4	106/106	172/-	71.7/75.8	40.9/-	24/25	45/-	89/93
92 : 8	106/106	172/161	74.7/83.1	42.2/40.2	26/28	47/44	90/92
84 : 16	107/106	173/159	67.4/89.1	44.1/42.3	23/29	49/47	90/92
68 : 32	106/106	173/157	58.6/90.3	49.5/45.2	20/30	55/50	90/91

* В числителе – исходные образцы, в знаменателе – окисленные.

тить, что ПОБ способен инициировать окисление ПЭ не радикалами, являющимися продуктами распада гидропероксида, а низкомолекулярными радикалами, что отличает данный полимер, например, от полиолефинов. Очевидно, поэтому на втором участке кинетической кривой наблюдается прямая зависимость между количеством поглощенного кислорода и содержанием ПОБ в смеси. В данном случае роль структурных факторов будет сводиться к влиянию на транспортные характеристики (перенос свободной валентности).

Чтобы убедиться в правильности таких суждений, методом ДСК были исследованы теплофизические свойства исходных образцов и окисленных в течение времени, близкого к точке начала распада ПОБ (табл. 1).

При сравнении данных в табл. 1, видно, что температура плавления ПОБ падает более чем на 10°C, что свидетельствует об образовавшихся дефектах кристаллических областей. Следует отметить тот факт, что после окисления в образцах с малым содержанием ПОБ пик ПОБ на эндотермах плавления отсутствует; по-видимому, прибор не фиксирует ничтожно малый тепловой эффект от плавления дефектных кристаллитов ПОБ. Степень кристалличности ПОБ α_k падает на 3–5%, и это указывает на начало деструкционных процессов.

Что касается ПЭНП, то гомополимер реагирует на приложенное воздействие понижением теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ и α_k . В смесях же, начиная с состава 96 : 4 (табл. 1), заметно некоторое повышение величин $\Delta H_{\text{пл}}$ и α_k ПЭ. Также на 2–3°C увеличивается и температура кристаллизации T_k ПЭНП, пик кристаллизации ПОБ отсутствует как в исходных образцах, так и после эксперимен-

та. На основании изложенного выше можно говорить о начале деструкции ПОБ и отжиге ПЭНП на данном этапе. Последнее подтверждается данными ИК-спектроскопии.

На рис. 2а представлена кривая зависимости изменения степени регулярности кристаллических цепей ПЭ при окислении. Как видно, в смесях разного состава окисление сопровождается ростом регулярности цепей ПЭ (увеличение интенсивности полосы при 730 cm^{-1}). Это согласуется с данными ДСК: заметно увеличение кристалличности ПЭ. Очевидно, это обусловлено процессом отжига кристаллитов, идущего параллельно с окислением. Следует отметить, что в чистом ПЭ этого не наблюдается. При общем характере изменения кристалличности и степени регулярности ПЭ количественные изменения зависят от состава смеси. При сравнении образцов с 16 и 32% ПОБ видно, что перестройка кристаллитов изначально более совершенной структуры при окислении облегчается. По-видимому, процесс отжига ПЭ непосредственно связан с окислением смеси, причем, ему способствует разрушение межкристаллитных проходных цепей, инициированное ПОБ. На рис. 2б показано изменение во времени интенсивности полосы D_{1360} , отвечающей за конформационный переход проходных цепей в ПЭ. Рост величины D_{1360} указывает на увеличение содержания цепей свернутой конформации, т.е. происходит разрыв напряженных проходных цепей, что способствует процессу отжига.

На рис. 3 представлена зависимость накопления карбонилов от времени термоокисления исследуемых композиций. Полоса D_{1462} была использована в качестве эталона толщины. Информативной здесь является полоса при D_{1728} [11].

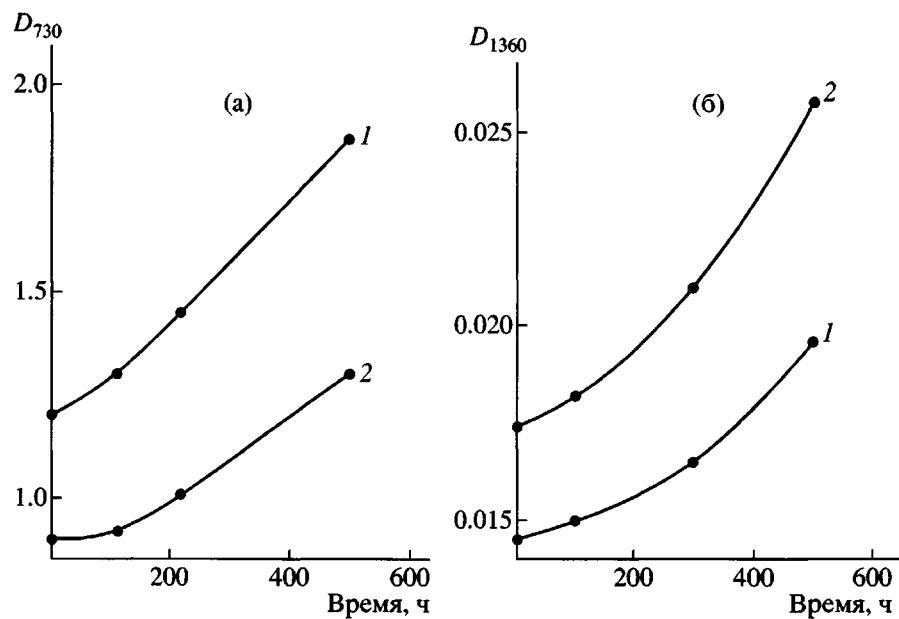


Рис. 2. Изменение степени регулярности кристаллических цепей ПЭ (а) и содержания межкристаллических проходных цепей свернутой конформации ПЭ (б) в образцах ПЭНП : ПОБ = 84 : 16 (1) и 68 : 32 мас. % (2).

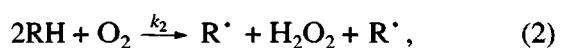
Видно, что с глубиной процесса окисления и повышения содержания ПОБ в смеси количество карбонильных групп возрастает.

Анализ накопления одиночных и блочных групп OH по изменению интенсивности оптических плотностей полос 3620 и 3420 cm^{-1} соответственно представлен в табл. 2. Из соотношения D_{3620}/D_{3420} следует, что для более эластичного ПЭ характерна межмолекулярная передача кинетической цепи окисления, как и для образцов, содержащих 2 и 4 мас. % ПОБ. Для остальных композиций картина меняется. Благодаря вкладу ПОБ цепи становятся более жесткими, вязкость системы увеличивается [8], и наблюдаются изменения в механизме передачи свободной валентности: растет вклад внутримолекулярной передачи цепи. Из табл. 2 видно резкое падение отношения одиночных к связанным группам OH по мере по-

вышения содержания ПОБ в системе и с глубиной окисления. Таким образом, на данном этапе окисления ПОБ меняет морфологию ПЭ-матрицы и тем самым оказывает влияние на механизм и кинетику окисления.

Общеизвестно, что окисление ПЭ протекает по следующей схеме [7]:

зарождение кинетической цепи окисления



продолжение кинетической цепи

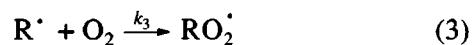
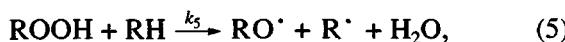


Таблица 2. Соотношение концентрации гидроксилсодержащих одиночных групп к связанным (D_{3620}/D_{3420}) для композиций ПЭНП-ПОБ

Время окисления, ч	D_{3620}/D_{3420} для образцов состава ПЭНП : ПОБ, мас. %					
	100 : 0	98 : 2	96 : 4	92 : 8	84 : 16	68 : 32
0	2.98	2.08	2.23	1.15	0.71	0.59
150	1.27	1.11	1.01	0.66	0.60	0.43
500	1.09	0.83	0.70	0.50	0.32	0.28



разветвления кинетических цепей

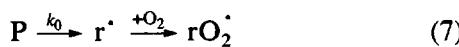


обрыв цепи (при большом давлении кислорода имеет место квадратичный обрыв на пероксидных радикалах)

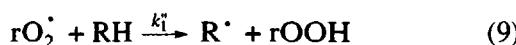
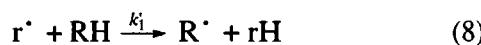


Исходя из приведенных данных, мы полагаем, что стандартная схема процесса окисления для смесей ПЭНП-ПОБ должна быть дополнена такими реакциями:

распад поли-3-оксибутиратов



инициирование низкомолекулярными радикалами



Эти радикалы обладают высоким коэффициентом диффузии и могут проникать из фазы ПОБ в фазу ПЭ. Оценим возможность реакции низкомолекулярного радикала r^\cdot со связью RH (уравнение (8)). Для осуществления инициирования кинетических цепей окисления ПЭ необходимо, чтобы время исчезновения радикала в реакции замещения ($\text{r}^\cdot + \text{RH}$) в ПОБ было больше или соизмеримо с временем его диффузии в ПЭ. Чтобы оценить вероятность зарождения кинетических цепей в ПЭНП с помощью радикалов, дифундирующих из фазы ПОБ, определим время перемещения τ_{r^\cdot} радикала из ПОБ в ПЭ с помощью выражения [12]

$$\lambda = \sqrt{(6D_0\tau_{\text{r}^\cdot})},$$

где D_0 – коэффициент диффузии r^\cdot , который обычно лежит в пределах 10^{-5} – 10^{-8} см²/с. По данным работы [13], D_0 составляет $\sim 10^{-7}$ см²/с; λ – расстояние, изменяющееся в пределах от диаметра частицы дисперсной фазы до толщины межфазного слоя, находится в интервале 10^{-4} – 10^{-3} см.

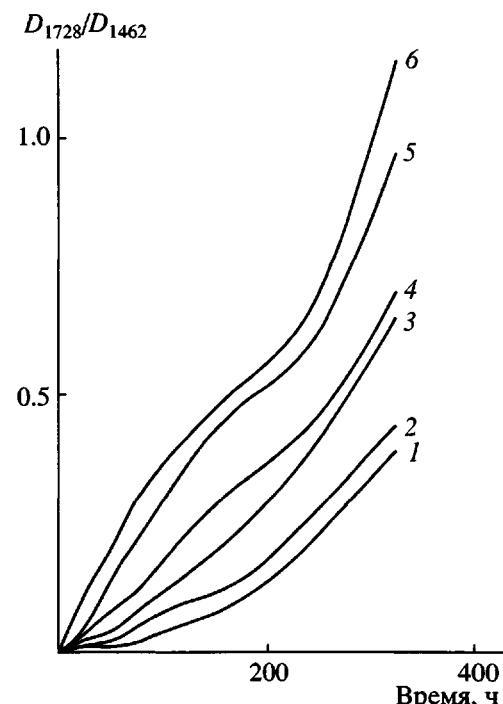
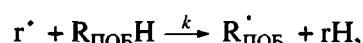


Рис. 3. Кинетические кривые накопления карбонилсодержащих продуктов окисления ПЭНП (1) и смесей ПЭНП : ПОБ состава 98 : 2 (2), 96 : 4 (3), 92 : 8 (4), 84 : 16 (5) и 68 : 32 мас. % (6). $T = 90^\circ\text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст.

Тогда время диффузии низкомолекулярного радикала r^\cdot из фазы ПОБ в фазу ПЭ составляет

$$\tau_{\text{r}^\cdot} = \lambda^2 / 6D_0 \approx (10^{-4} - 10^{-3}) / 6 \times 10^{-7} = 10^{-2} - 1 \text{ с}$$

Если радикал r^\cdot исчезает в реакции замещения



то время, необходимое для расходования этого радикала, равно $\tau_{\text{r}^\cdot} = 1/k[\text{R}_{\text{ПОБ}}\text{H}]$. Максимальное значение $[\text{RH}]$ в ПОБ-фазе полимерной композиции меняется от 4.3 до 5.6 моль/кг. Тогда величина $\tau_{\text{r}^\cdot} = 10$ – 10^2 с, т.е. время замещения радикалом r^\cdot атома водорода у RH-связи ПОБ больше времени диффузии радикала из ПОБ в ПЭ-матрицу. Очевидно, теоретически низкомолекулярные радикалы из ПОБ-фазы могут инициировать кинетические цепи окисления ПЭ-матрицы. Сопоставляя структурные параметры образцов, можно полагать, что перенос свободной валентности облегчается там, где повышается скорость образования радикалов в ПОБ. С другой стороны, пере-

нос свободной валентности определяется также и структурой ПЭ-матрицы: более несовершенная структура ПЭНП способствует переносу и увеличению вклада низкомолекулярных радикалов в реакцию инициирования кинетических цепей окисления.

Таким образом, скорость окисления смесей ПЭНП-ПОБ определяется суперпозицией скоростей двух процессов: скоростью окисления, инициированного низкомолекулярными радикалами ПОБ, и скоростью автоокисления ПЭ. Первая зависит от стационарной концентрации низкомолекулярных радикалов в фазе ПОБ и от процесса диффузии этих радикалов через границу раздела в фазу ПЭ. Автоокисление ПЭ зависит от молекулярной структуры компонента и его содержания. Суммарный эффект и определяет окисительную способность смесей ПЭНП-ПОБ.

Авторы выражают благодарность А.А. Ольхову за помощь в подготовке материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. El-Hadi A., Schnabel R., Straube E., Muller G., Henning S. // Polym. Testing. 2002. V. 21. № 6. P. 665.
2. Janigova I., Lacik I., Chodak I. // Polym. Degrad. Stab. 2002. V. 77. № 1. P. 35.
3. Pizzoli M., Scandola M., Ceccorulli G. // Macromolecules. 2002. V 35. № 10. P. 3937.
4. Ольхов А.А., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998. № 3. С. 14.
5. Koyama N., Doi Y. // Can. Microbiol. 1995. V. 41. № 4. P. 316.
6. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия, 1978.
7. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
8. Ольхов А.А., Власов С.В., Шибряева Л.С., Литвинов И.А., Тарасова Н.А., Косенко Р.Ю., Иорданский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 676.
9. Тертышная Ю.В., Ольхов А.А., Шибряева Л.С. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 11. С. 2043.
10. Carswell-Pomerantz F., David J., O'Donnell J., Pomeroy P. // Am. Chem. Soc, Polym. Prepr. 1994. V. 35. № 2. P. 913.
11. Пейнтер П., Коулмен М., Кеннинг Дж. Теория колебательной спектроскопии. Приложение к полимерным материалам: М.: Мир, 1986.
12. Шибряева Л.С., Попов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1362.
13. Gonzalez A., Iriarte M., Iriondo P.J., Irin J.J. // Polymer. 2003. V. 44. № 25. P. 7701.

Oxidation of Composites Based on LDPE and Poly(3-hydroxybutyrate)

Yu. V. Tertyshnaya and L. S. Shibryaeva

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The relation between the structure and kinetics of thermooxidation of blends based on LDPE and poly(3-hydroxybutyrate) was studied. Changes in the structure of components and the accumulation of oxidation products were examined. It was shown that the oxidation of blends proceeds via two stages: at the first stage, poly(3-hydroxybutyrate) acts as a structural modifier of the PE matrix and the kinetics of oxygen uptake is determined by the structure of PE; at the second stage, poly(3-hydroxybutyrate) serves as a donor of low-molecular-mass radicals and oxidation appears to be an initiated process.