

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МАТЕРИАЛ

Полиэтилен линейный полимер, структурным звеном которого является $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Известно, что макромолекулы полиэтилена содержат некоторое количество непредельных связей, которые образуются в процессе полимеризации [1, 4]. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен высокого давления (ПЭВД) существенно различаются по качественному и количественному содержанию двойных связей, что объясняется разным механизмом процессов полимеризации. Так, общее количество кратных связей на тысячу атомов углерода в ПЭНД в 2-3 раза больше, чем в ПЭВД, при этом в ПЭНД основные двойные связи в виде терминальных винилов, которые расположены на конце макромолекул, а у ПЭВД большая часть винилиденовых двойных связей [1, 4].

Наличие двойных связей в полимере является важным фактором для развития процессов окисления. Двойная связь, находящаяся в α -положении по отношению к $\text{C}-\text{H}$ -связи, ослабляет ее благодаря делокализации неспаренного электрона. Поэтому вероятность взаимодействия α -углеродного атома при двойной связи с кислородом воздуха является высокой. Однако прямое взаимодействие двойной связи и молекулы кислорода воздуха, выражаемое схемой (1):

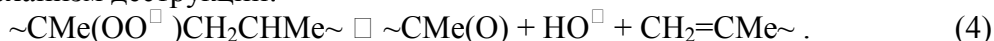


является спорным.

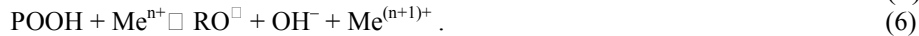
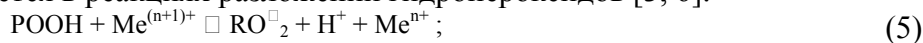
При термоокислении полиолефинов кроме химических реакций, приводящих к уменьшению количества двойных связей, протекают реакции, сопровождающиеся образованием кратных связей. В самом простом случае на стадии обрыва цепей окисления при взаимодействии двух алкильных радикалов возможны две реакции:



В первом случае реакция (схема 2) приводит к сшиванию макромолекул, а во втором – к появлению ненасыщенности в одной из макромолекул (схема 3). В работе [2] приведен более сложный механизм деструкции:



Металлы переменной валентности (медь, железо, кобальт, никель и др.) являются катализаторами процессов окисления полиолефинов. Каталитическая активность соединений металлов реализуется в реакциях разложения гидропероксидов [3, 6]:



Процесс, выраженный схемами 5, 6, носит циклический характер и приводит к ускоренному накоплению кислородсодержащих продуктов, в основном карбонильных групп. Остается невыясненным вопрос количественного накопления или расходования непредельных структур в полимере при его окислении, а также роль активного металлсодержащего наполнителя в этом процессе. Поэтому *целью* настоящей работы явилось исследование изменения содержания непредельных структур в пленках полиэтилена низкого давления при термоокислении, а также изучение влияния на этот процесс наполнителя оксида меди.

Основным объектом исследований является порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления ПЭНД (ГОСТ 1633-85, марка 277-73, производитель ООО «Ставролен», плотность 0,958-0,964 г/см³). В качестве наполнителя использовался микродисперсный порошок оксида меди (II) (CuO, ГОСТ 16539-79), введение которого в полимер проводилось с использованием растворителя (ацетон). Полиэтиленовые пленки толщиной 100 мкм получали путем термического прессования при температуре 150°C и давлении 70-80 кгс/см². Толщину образцов пленок контролировали микрометром.

Снятие ИК-спектров проводили в режиме «in situ» не изменяя положения образца в кюветном отделении ИК-спектрометра VERTEX 70 (фирма «Brüker», Германия), подробно методика работы описана в работе [7]. Для анализа содержания непредельных структур были выбраны полосы поглощения относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям связей С-Н при >C=C< находящиеся области 1000-700 см⁻¹. Относительное содержание в полимере непредельных структур оценивали по высоте пиков поглощения следующих полос: 991; 965; 908; 887 см⁻¹. Первая полоса относится к винильной группировке атомов (в [5] уточняют, что эта полоса относится к сопряженным винилам), вторая – к транс-виниленовой структуре, третья – к терминальным винилам и четвертая – к винилиденам [1, 4]. Обработку полученных спектров, определение высоты пиков (в усл.ед. оптической плотности) поглощения проводили с использованием пакета программ OPUS 7.0.

В таблице 1 представлены данные по изменению интенсивности полос поглощения непредельных структур в ИК-спектре образцов чистой полиэтиленовой пленки, а также в пленке содержащей 1 % масс. оксида меди при их нагревании до 150°C и фазового перехода в расплав. Как видно из представленных данных образец пленки, наполненный оксидом меди, имеет чуть большее количество кратных связей, что следует из исходных значений высот изучаемых полос поглощения. При нагревании образцов все полосы непредельных групп в их ИК-спектрах уменьшаются по интенсивности.

Таблица 1 – Изменение интенсивности (высота пика, Н) полос поглощения 991; 965; 908; 887 см⁻¹ в ИК-спектрах полимерных пленок при нагревании образцов

Температура, °С	Н ₉₉₁		Н ₉₆₅		Н ₉₀₈		Н ₈₈₇	
	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO
25	0,007	0,010	0,005	0,011	0,021	0,024	0,007	0,013
50	0,007	0,010	0,005	0,010	0,020	0,024	0,007	0,013
70	0,007	0,010	0,005	0,010	0,020	0,023	0,007	0,011
90	0,006	0,009	0,004	0,009	0,019	0,023	0,007	0,010
100	0,006	0,009	0,004	0,006	0,018	0,022	0,007	0,010
120	0,006	0,008	0,004	0,005	0,017	0,021	0,007	0,010
130	0,005	0,008	0,004	0,004	0,017	0,020	0,007	0,009
145	0,005	0,006	0,004	0,003	0,016	0,019	0,006	0,008
150	0,004	0,005	0,003	0,002	0,016	0,018	0,006	0,008

Количественно наибольшие изменения в ИК-спектрах пленки чистого полиэтилена зафиксированы для полос терминальных винилов 908 см⁻¹ (от 0,021 до 0,016 усл. ед., т.е. в 1,3 раза), а для пленки, содержащей оксид меди, самые большие изменения характерны для полос транс-виниленовых групп 965 см⁻¹ (от 0,011 до 0,002 усл. ед., т.е. в 5,5 раз) и полосы винилиденовых группировок 887 см⁻¹ (от 0,013 до 0,008 усл. ед., т.е. в 1,6 раза). Значит, в целом на стадии нагрева происходит уменьшение концентрации двойных связей в структуре полимера. Оксид меди, как активный наполнитель, интенсифицирует процесс разрушения этенильных групп и изменяет приоритет в процессе распада непредельных структур в пользу транс-виниленовых и винилиденовых групп.

В таблице 2 приведены данные по изменению интенсивности полос поглощения непредельных структур в ИК-спектре исследуемых образцов при термовоздействии в течение 3 часов в изотермическом режиме при температуре 150°C. Оба образца находились в состоянии расплава при свободном доступе кислорода воздуха.

При термовоздействии в ИК-спектрах образцов ненаполненных полимерных пленок отмечен рост интенсивностей полос поглощения 965 и 908 см⁻¹, которые относятся, соответственно, к транс-виниленовым группам и терминальным винилам. Изменения высот пиков незначительны: всего на 0,001 усл. ед. для полосы 965 см⁻¹ и на 0,003 усл. ед. для полосы 908 см⁻¹, причем все изменения отмечаются только на втором часу термовоздействия.

Таблица 2 – Изменение интенсивности (высота пика, Н) полос поглощения 991; 965; 908; 887 см⁻¹ в ИК-спектрах полимерных пленок при термовоздействии на образцы

Время, час	H ₉₉₁		H ₉₆₅		H ₉₀₈		H ₈₈₇	
	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO	ПЭ	ПЭ+1% CuO
0	0,003	0,005	0,002	0,002	0,015	0,018	0,006	0,007
0,25	0,003	0,005	0,002	0,002	0,015	0,017	0,006	0,006
0,5	0,003	0,005	0,002	0,003	0,015	0,016	0,006	0,006
0,75	0,003	0,005	0,002	0,003	0,014	0,016	0,005	0,005
1	0,003	0,005	0,002	0,004	0,014	0,016	0,005	0,005
1,25	0,003	0,005	0,002	0,004	0,014	0,017	0,004	0,004
1,5	0,003	0,004	0,002	0,005	0,014	0,020	0,004	0,005
1,75	0,003	0,003	0,002	0,007	0,013	0,023	0,004	0,005
2	0,003	0,003	0,003	0,009	0,014	0,028	0,003	0,007
2,5	0,002	0,003	0,003	0,011	0,014	0,033	0,003	0,009
3	0,002	0,003	0,003	0,014	0,017	0,033	0,003	0,010

В ИК-спектрах образцов полиэтиленовых пленок, наполненных оксидом меди, увеличение интенсивности полос поглощения неопределенных структур отмечены для трех полос: 965; 908; 887 см⁻¹. Высота пика поглощения 965 см⁻¹ (*транс*-винилены) начинает изменяться уже через 0,5 часа термического воздействия, за 3 часа испытаний она увеличивается в 7 раз (с 0,002 до 0,014 усл. ед.). Это самое значимое изменение количества неопределенных групп в рассматриваемых образцах. Интенсивность полос поглощения 908 и 887 см⁻¹ увеличилась примерно в 2 раза, а изменения начали фиксироваться через 1,25 и 1,5 часов изотермического воздействия.

Таким образом, на стадии нагревания (до 150°C) в пленках полиэтилена низкого давления, как ненаполненных, так и содержащих оксид меди, общее количество неопределенных структур уменьшается, а при дальнейшем термоокислительном воздействии общее содержание неопределенных групп в полимере возрастает. В пленках, содержащих наполнитель оксид меди, содержание неопределенных структур изменяется в более широком количественном диапазоне, изменения количества неопределенных структур происходят более интенсивно, при этом наибольшие количественные изменения претерпевают *транс*-виниленовые группы.

Работа выполнялась в рамках государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Полимерные материалы и технологии», задание 6.77).

Список литературы

1. Гарбар М. И., Акутин М. И., Егорова Н. М. Справочник по пластическим массам. М: Химия, 1969. 517 с.
2. Денисов Е. Т. Окисление полимеров [Электронный ресурс]. URL: <http://lion.icp.ac.ru/e-learn/denisov/Chap13/Chap13.htm>
3. Лин Д. Г., Воробьева Е. В. Иницирование и подавление термического окисления полиэтилена в контакте с металлами и их соединениями // Гомель: УО «ГГУ им. Ф. Скорины», 2012. 225 с.
4. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А. В. Поляков, Ф. И. Дунтов, А. Э. Софиев, Н. Я. Тумаркин, Ю. Н. Кондратьев, Н. М. Домарева, А. Л. Гольдберг, В. М. Кобяков, В. С. Зернов. Л: Химия, 1988. 200 с.
5. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М: Химия, 1976. 368 с.
6. Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization // University Press, Cambridge, 1985. 222 p.
7. Vorobyova E. V., Lin D. G. Some features of the physical behavior of Irganox 1010 used for terminal oxidative stabilization of polyethylene // ISJ Theoretical & Applied Science. 2016. №7. Vol. 39. P. 17–27.