

По данным потенциометрического титрования растворов бензойных кислот и продуктов их взаимодействия с ПЭГ-6000 в этоксилированном образце уменьшается количество групп -COOH (таблица), что также может указывать на участие этих групп в механосинтезе. Выход этоксилированного продукта реакции для образцов галогенпроизводных бензойных кислот выше, чем для самой бензойной кислоты, что может быть связано с влиянием заместителей.

УДК 678.742.2:66.022.32:546.78:620.181.4

ВЛИЯНИЕ ВОЛЬФРАМА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ТЕРМОИСПЫТАНИЯХ

*Холявкина Д.Д., студентка 4 курса; Воробьёва Е.В., к.х.н., доцент
УО «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»
diana.kholiavkina@mail.ru, evorobyova@gsu.by*

На сегодняшний день актуальны исследования, касающиеся увеличения срока службы полимерных изделий. Материал будет служить долго или наоборот, будет подвержен процессам деструкции в зависимости от того, какой металл или его оксид будет вводиться в полимерную матрицу. Помимо металла, существенное влияние на срок службы полимерного изделия будут оказывать и условия, в которых оно будет использоваться. Исследования по кинетике изменения молекулярной структуры полимеров, например, накопление и расход непердеельных структур в ходе процессов окисления органических соединений, позволяют понимать химические механизмы старения, и на этой основе предлагать способы защиты полимера от процессов окисления. Поэтому цель работы: изучение закономерностей изменения и содержания непердеельных структур в полиэтилене, наполненном вольфрамом при термическом воздействии.

При термоокислительном воздействии полимер теряет эластичность и прочность, также снижается его степень кристалличности, ухудшаются диэлектрические свойства и оптические характеристики. Изменение эксплуатационных свойств является следствием окислительных молекулярных процессов, протекающих в объеме полимера при термовоздействии. Ряд металлов, в том числе и вольфрам, катализируют процесс окисления полиэтилена. На молекулярном уровне еще задолго до изменения механических, электрических и других эксплуатационных свойств происходят изменения молекулярной структуры полимера: накопление кислородсодержащих продуктов окисления, сшивка и деструкция макромолекул [1, 2].

Известно, что изначально макромолекулы полиэтилена содержат некоторое количество непредельных связей, которые образуются в процессе полимеризации. Например, полиэтилен низкого давления изначально содержит транс-виниленовые двойные связи ($R-CH=CH-R'$) около 6 %, винилиденные двойные связи ($R_2C=CH_2$) около 7%, а на винильные двойные связи ($R-CH=CH_2$) приходится около 87% от всех непредельных групп. Эти связи образуются еще в процессе передачи и роста цепи [3].

Полиэтиленовые плёнки, толщиной 100 мкм получали путём термического прессования порошкообразного полиэтилена низкого давления (ГОСТ 16338-85). В качестве наполнителя вводили порошкообразный вольфрам (ГОСТ 29103-91). Затем полученные плёнки наплавлялись на кристаллы KBr неактивные в ИК-области, далее кристалл вместе с плёнкой помещался в термокювету – приставку к Фурье-спектрофотометру Vertex 70. При температуре 150°C образец подвергался изотермическому окислению в течение 3х часов. После окисления образца снимались спектры, по которым прослеживалась кинетика накопления непредельных структур.

Для исследования об изменении содержания кратных связей были выбраны 4 полосы поглощения, отвечающие за наличие в полимерной матрице сопряженных винилов (полоса поглощения 991 cm^{-1}), транс-виниленовых групп (полоса поглощения 965 cm^{-1}), терминальных винилов (полоса поглощения 908 cm^{-1}) и винилиденов (полоса поглощения 887 cm^{-1}) [3]. Данные о накоплении непредельных структур в наполненном вольфрамом полиэтилене представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Изменение интенсивности полос поглощения в области 1000-800 cm^{-1} при термическом воздействии на пленочный образец ПЭ+1%W

Время, ч	H_{991}	H_{965}	H_{908}	H_{887}
0	0,0039	0,0030	0,0181	0,0081
0,25	0,0037	0,0030	0,0171	0,0076
0,5	0,0035	0,0029	0,0169	0,0074
0,75	0,0034	0,0029	0,0167	0,0071
1	0,0032	0,0028	0,0163	0,0068
1,25	0,0031	0,0028	0,0161	0,0065
1,5	0,0030	0,0028	0,0157	0,0060
1,75	0,0029	0,0028	0,0155	0,0054
2	0,0027	0,0030	0,0153	0,0051
2,25	0,0026	0,0030	0,0152	0,0044
2,5	0,0026	0,0030	0,0151	0,0041
2,75	0,0025	0,0030	0,0151	0,0037
3	0,0024	0,0030	0,0149	0,0033

Содержание сопряженных винилов 991 см^{-1} полоса поглощения в процессе окисления уменьшилось от 0,0039 до 0,0024 в течение 3 часов окисления. За 1-ый час термического воздействия содержания этих групп снизилось от 0,0039 до 0,0032. В течение 2-х часов окисления образца значения изменились от 0,0032 до 0,0027. За 3-ий час термического влияния показатели снизились от 0,0027 до 0,0024. Данные изменения свидетельствуют о том, что данный наполнитель незначительно влияет на концентрацию сопряженных винилов в образце. Наличие данных группировок в образце чуть выше, чем в чистом полиэтилене, где в течение окисления концентрация снижается также незначительно (от 0,0030 до 0,0020). Для сравнения в таблице 2 приведены данные по изменению интенсивности полос в области 1000-800 см^{-1} для чистой ненаполненной пленке.

Концентрация транс-виниленовых групп (интенсивность полосы поглощения 965 см^{-1}) в процессе изотермического окисления практически не изменилась (0,0030). Также, следует отметить, что концентрация транс-виниленовых структур в наполненном и ненаполненном полиэтилене примерно равна, но в чистом полиэтилене наблюдается рост интенсивностей этих полос после 2-х часов термовоздействия.

Содержание терминальных винилов (908 см^{-1} полоса поглощения) в полимерном образце, содержащем вольфрам, снизилось с 0,0181 до 0,0149. При чем за первый час окисления количество непредельных групп снизилось от 0,0181 до 0,0163, а за 2-ой час уменьшились от 0,0163 до 0,0153, в течение 3-го часа содержание непредельных групп уменьшилось от 0,0153 до 0,0149. Если сравнивать с чистым полиэтиленом, то концентрация этих группировок в процессе окисления, наоборот, возрастает (от 0,0150 до 0,0170).

Таблица 2 - Изменение интенсивности полос поглощения в области 1000-800 см^{-1} при термическом воздействии на пленочный образец чистого полиэтилена

Время, ч	H ₉₉₁	H ₉₆₅	H ₉₀₈	H ₈₈₇
0	0,0030	0,0020	0,0150	0,0060
0,25	0,0030	0,0020	0,0150	0,0060
0,5	0,0030	0,0020	0,0150	0,0060
0,75	0,0030	0,0020	0,0140	0,0050
1	0,0030	0,0020	0,0140	0,0050
1,25	0,0030	0,0020	0,0140	0,0040
1,5	0,0030	0,0020	0,0140	0,0040
1,75	0,0030	0,0020	0,0130	0,0040
2	0,0030	0,0030	0,0140	0,0030

2,25	0,0020	0,0030	0,0140	0,0030
2,5	0,0020	0,0030	0,0140	0,0030
2,75	0,0020	0,0030	0,0150	0,0030
3	0,0020	0,0030	0,0170	0,0030

Концентрация винилиденов 887 см⁻¹ полоса поглощения изменилась в более широком количественном диапазоне: от 0,0081 до 0,0033, практически в 2,5 раза. При этом если сравнивать с ненаполненным полиэтиленом, то в нём также наблюдается похожая закономерность, выраженная в снижении концентрации винилиденов, т.е. интенсивность поглощения снижается от 0,0060 до 0,0030. Значит введение в полимерную матрицу вольфрама ускоряет процесс разрушения винилиденовых групп.

Таким образом, в полиэтиленовых пленках, наполненных вольфрамом, по сравнению с ненаполненными пленками отмечается увеличение винилиденовых структур. Концентрация транс-виниленовых групп, остаётся неизменной, а содержание терминальных и сопряженных винилов в процессе изотермического окисления снижается незначительно, что характерно как при окислении наполненного вольфрамом, так и чистого полиэтилена.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» (2021-2025 годы) (подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», задание № 4.1.4).

1. Воробьёва, Е.В. Закономерности изменения содержания неопределённых структур в наполненном полиэтилене при термоокислительном воздействии на материал / Е.В. Воробьёва, Д.Д. Холявкина // сборник научных статей / Отв. ред. Н. В. Осипова. Гжель: ГГУ, 2020. С. 252-254. Режим доступа: <http://wwwv.art-gzhcl.ru/>

2. 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.

3. Гарбар, М.И. Справочник по пластическим массам / М.И. Гарбар, М.И. Акутин, Н.М. Егорова. М.: Химия, 1969. 517 с.