

УДК 678.029.5:669

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. И. ЕГОРЕНКОВ, Д. Г. ЛИН, академик АН БССР В. А. БЕЛЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В большинстве работ, посвященных изучению окисления расплава полиэтилена, исследования проводили на образцах нестабилизированного полиэтилена в изотермических условиях (¹⁻⁵). Однако окисление при получении (напыление, экструдирование, плакирование, литье под давлением и т. д.) и эксплуатации полиэтиленовых изделий происходит, как правило, в неизотермических условиях. При этом обычно используется стабилизированный полиэтилен. Исследование высокотемпературного окисления расплава полиэтилена показало, что не только кинетика, но и механизм окислительных реакций зависят от температуры (¹). Следовательно, антиоксиданты, смещая начало окисления в область более высоких температур, могут влиять на механизм окислительных реакций при окислении расплава полиэтилена в неизотермических условиях. Можно предполагать, что температура оказывает влияние не только на кинетику и механизм, но и на предельную степень окисления полиэтиленовых образцов. В этом случае степень окисления полиэтилена, по-видимому, должна зависеть также от скорости изменения температуры.

Существенное влияние на окисление оказывает толщина полимерного слоя (^{6,7}). Следовательно, окислительные процессы в микрообразцах и блочных полимерах (макрообразцах) могут протекать по-разному. Большинство же исследований, посвященных окислению расплава полиэтилена, осуществляется на микрообразцах или тонких пленках.

В последнее время для изучения тепловых эффектов в полимерах (плавление, окисление, кристаллизация и т. д.) получают применение метод дифференциально-термического (д.т.а.) и термогравиметрического (т.г.а.) анализа (^{8,9}). Приборы д.т.а. и т.г.а., например дериватограф ОД-102, позволяют проводить изучение окислительных реакций в неизотермических условиях на макрообразцах (до 10 г).

Целью данной работы было изучение ингибированного окисления расплава полиэтилена в неизотермических условиях.

В экспериментах использовался порошкообразный нестабилизированный полиэтилен высокой плотности марки 21006—075 (ГОСТ 16338—70) и антиоксидант триалкофен МБП (ВТУ 7—63). Введение антиоксиданта в полимер осуществляли по методике (¹⁰). Окисление полиэтилена изучали на дериватографе ОД-102 в среде воздуха (навеска 0,7 г). Использовали скорости нагрева в интервале 0,01—0,08 град/сек. Степень окисления полиэтилена характеризовали площадью экзотермического пика на термограммах и высотой пика на термогравиметрических кривых, обусловленного поглощением кислорода полиэтиленом.

Изучение окисления полиэтилена в изотермических условиях осуществляли термогравиметрическим способом (толщина пленок 2 мм). Изменение массы образцов в процессе окисления контролировали с помощью весов типа ВЛА-200-М. Для этого одна чашка весов снималась и к коромыслу подвешивали пинц, на конце которой находился образец, расположенный в термокамере. Изменение степени окисления по глубине образцов контролировали методом и.к. спектроскопии (спектрофотометр UR-20), определяя оптическую плотность полосы поглощения карбонильных групп.

С этой целью с образцов окисленного полиэтилена срезали слои толщиной 50 мкм. Оптическую плотность пересчитывали на толщину 100 мкм.

На рис. 1 представлены термограммы полиэтилена в координатах разность температур — температура ($I-5$) и кривые изменение массы — температура ($I'-5'$) для нестабилизированного полиэтилена ($1, 3-5$) и полиэтилена, содержащего 0,1 масс.% антиоксиданта (2). При введении антиоксиданта окисление начинается при более высокой температуре.

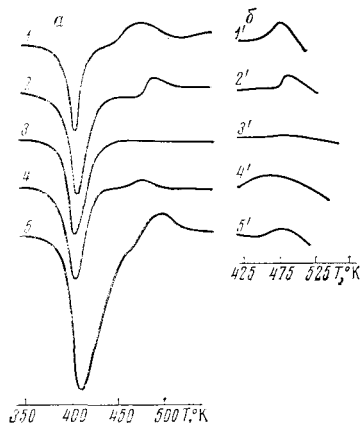


Рис. 1

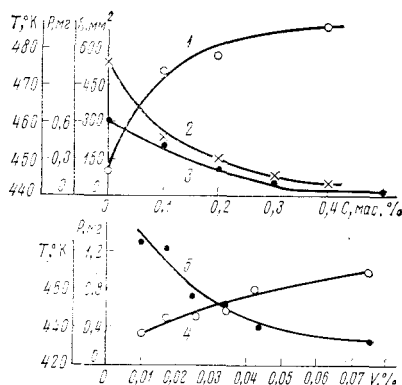


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы ($I-5$) и соответствующие термогравиметрические кривые ($I'-5'$) полиэтилена. Нестабилизированный полиэтилен ($1, 3-5$) и полиэтилен, содержащий 0,1 масс.% антиоксиданта (2). Скорость нагрева 0,03 град/сек ($1-4$) и 0,08 град/сек (5). Первичные термограммы ($1, 2, 5$) и вторичная термограмма (3). Термограмма образца (первичная и вторичная термограммы которого представлены на $1, 3$) после удаления поверхностного окисленного слоя (4)

Рис. 2. Влияние процентного содержания антиоксиданта ($1-3$) и скорости нагрева для нестабилизированного полиэтилена (4, 5) на температуру начала окисления ($1, 4$), площадь экзотермического пика окисления (2) и высоту термогравиметрического пика (3, 5)

а предельная степень окисления уменьшается. Данные по зависимости температуры начала заметного окисления и предельной степени окисления от процентного содержания антиоксиданта представлены на рис. 2 (кривые $1-3$). При содержании 0,5 масс.% антиоксиданта экзотермический пик окисления на термограмме и пик, соответствующий поглощению кислорода, на кривой изменения массы образца при окислении ничтожно мал, т. е. наблюдается эффект высокотемпературной стабильности расплава полиэтилена.

Уменьшение предельной степени окисления расплава полиэтилена при введении антиоксиданта может быть связано с тем обстоятельством, что окисление начинается при более высокой температуре. Если это так, то аналогичный эффект должен наблюдаться и для нестабилизированного полиэтилена, когда имеет место увеличение температуры окисления расплава, в том числе в изотермических условиях.

На рис. 3 (кривая 1) представлены данные по зависимости максимального увеличения массы образца нестабилизированного полиэтилена (за счет поглощения кислорода) от температуры окисления в изотермических условиях. С увеличением температуры поглощение кислорода расплавом полиэтилена уменьшается. Следовательно, уменьшается и предельная степень окисления расплава.

На рис. 1 (кривые $1, 5$ и $1', 5'$) и рис. 2 (кривые 4, 5) представлены данные по влиянию скорости нагрева на окисление расплава нестабилизированного полиэтилена. С увеличением скорости нагрева температура начала заметного окисления полиэтилена увеличивается (рис. 2, 4), а пре-

дельная степень окисления уменьшается (рис. 2, 5). Увеличение температуры начала заметного окисления при увеличении скорости нагрева, по-видимому, связано с кинетической природой теплопроводности и окислительных реакций в полимере.

Таким образом, увеличение температуры окисления нестабилизированного полиэтилена как в изотермических, так и не изотермических условиях приводит к уменьшению предельной степени окисления.

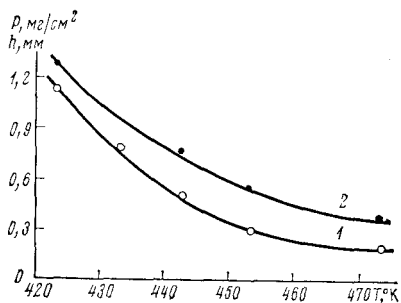


Рис. 3

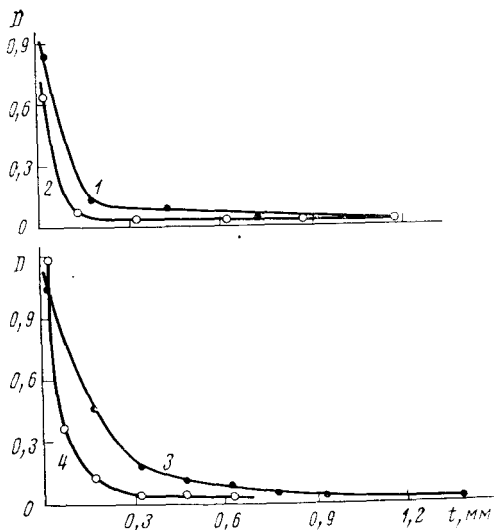


Рис. 4

Рис. 3. Влияние температуры на высоту термогравиметрического пика (1) и предельную толщину окисленного поверхностного слоя (2) при окислении полиэтилена в изотермических условиях

Рис. 4. Распределение предельно достигаемой плотности (к моменту достижения максимума пика на кривой изменения веса) для карбонильных групп по толщине (глубине) образца при окислении полиэтилена в не изотермических условиях (скорость нагрева 0,03 град/сек (1, 2)) и в изотермических условиях при температуре 423° K (3) и 473° K (4). 1, 3, 4 — нестабилизированный полиэтилен, 2 — полиэтилен, содержащий 0,4 масс. % антиоксиданта

Исследования показали, что при повторном нагреве окисленного полиэтилена экзотермический пик окисления на термограммах и пик, соответствующий поглощению кислорода, на кривых изменения массы образца, практически отсутствуют (рис. 1, кривые 1—1', 3—3'), т. е. полиэтилен при повторном нагреве почти не окисляется (повторный нагрев осуществляли до температуры 573° K). Это наблюдается, если первичный нагрев осуществить до температур, более высоких, чем верхняя температура интервала экзотермического пика окисления (при данной скорости нагрева). Удаление верхнего слоя толщиной 50 мкм после первичного нагрева приводит к появлению при повторном нагреве экзотермического пика и пика, соответствующего поглощению кислорода (рис. 1, кривые 4, 4'). Это согласуется с имеющимися в литературе данными о появлении на поверхности окисляющегося полиэтилена защитной пленки (¹¹, ¹²).

На рис. 4 представлены данные об изменении предельной степени окисления, характеризующейся оптической плотностью карбонильных групп, по глубине в поверхностном слое образца полиэтилена, окисленного в изотермических и не изотермических условиях. С увеличением глубины степень окисления расплава полиэтилена уменьшается примерно по экспоненциальному закону. При введении антиоксиданта предельная глубина, на которой фиксируется наличие карбонильных групп при окислении полиэтилена в не изотермических условиях, уменьшается (рис. 4, 1, 2). Аналогичное

явление наблюдается при увеличении температуры окисления нестабилизированного полиэтилена в изотермических условиях (рис. 3, 2; рис. 4, 3—4). Уменьшение степени окисления полиэтилена по глубине, по-видимому, связано с ограничением в подводе кислорода или отводе продуктов реакции для глубинных слоев. Полученные данные показывают, что при введении антиоксиданта уменьшение предельной степени окисления расплава полиэтилена в неизотермических условиях обусловлено уменьшением предельной глубины окисления поверхностного слоя. При увеличении температуры окисления увеличивается скорость окислительных реакций на ранней стадии окисления. Следовательно, можно сказать, что уменьшение степени окисления расплава полиэтилена в исследуемом случае связано с увеличением скорости окисления. Это позволяет предположить, что эффект торможения окислительных реакций в полиэтилене, контактирующем с каталитически активными металлами (медь, свинец) (⁵, ¹⁰), который наблюдается после стадии ускоренного окисления, обусловлен аналогичной причиной.

Следует отметить, что в наших экспериментах толщина полиэтиленовых образцов была во всех случаях больше предельной толщины окисленного слоя. Если взять пленку полиэтилена, толщина которой меньше предельной толщины окисленного слоя для данной температуры окисления, то для более высоких температур зависимость степени окисления расплава полиэтилена от температуры может описываться кривой с максимумом. Максимум должен реализоваться, когда толщина пленки будет равной предельной толщине окисленного слоя. Такого рода зависимость при ограниченном времени окисления, недостаточном для достижения предельной степени окисления при низких температурах и достаточном для ее достижения при высоких температурах, является, исходя из полученных результатов, очевидной. Характерна ли она для предельной степени окисления, сказать трудно. Необходимы дальнейшие исследования.

Институт механики
металлополимерных систем
Академии наук БССР
Гомель

Поступило
20 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, ДАН, т. 196, № 5, 1121 (1971).
- ² Старение и стабилизация полимеров, М., «Наука», 1964.
- ³ Полиэтилен и другие полиолефины, М., «Мир», 1964.
- ⁴ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН БССР, т. 16, № 11, 1012 (1972).
- ⁵ Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, ДАН, т. 214, № 6, 1376 (1974).
- ⁶ С. Т. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., т. Б16, № 5, 350 (1974).
- ⁷ L. Chupik, J. Sedlacek, Angew. Makromolek. Chem., v. 16—17, 221 (1971).
- ⁸ Новейшие методы исследования полимеров, М., «Мир», 1966.
- ⁹ E. Hellmuth, B. Wunderlich, J. Appl. Phys., v. 36, № 10, 3039 (1965).
- ¹⁰ Д. Г. Лин, Автореф. канд. дисс., М., 1973.
- ¹¹ В. С. Шифрина, Н. Н. Самосатский, Полиэтилен, Л., Госхимиздат, 1961.
- ¹² Я. Ю. Бальтенене, Р. А. Бальтенас, В сб.: Полимерные материалы и их исследование, т. 2, Каунас, 1971.