

## ОКИСЛЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

© С.С.Песецкий, Ю.М.Кривогуз, О.М.Касперович,  
А.И.Кузавков

УДК 541.64:542.943

*Методом ИК спектроскопии исследована кинетика накопления карбонильных групп в пленочных образцах полиэтилена высокого давления и полиэтилена, модифицированного прививкой к макромолекулам метиленбутандиовой кислоты, при выдержке их в нагретой воде, водных растворах электролитов и этаноле.*

В жидкостях (прежде всего в воде и водных растворах электролитов) часто осуществляется эксплуатация полимерных материалов, и, лишь опираясь на знание кинетических закономерностей и механизма взаимодействия полимеров с компонентами жидкой среды, можно на количественном уровне описать и прогнозировать эксплуатационные параметры изделий [1–4].

В отличие от радикальных реакций, а именно по такому пути идет термическая, термоокислительная, фотолитическая деструкция полимеров, для подавления которой существуют эффективные стабилизаторы, в водных средах наиболее часто встречается гидролитический распад макромолекул, протекающий по ионному механизму. Защита от ионно-гидролитической деструкции считается важнейшей задачей продления срока службы полимерных материалов в водных средах [1].

Полиэтилен (ПЭ), как и другие полиолефины, относится к гидрофобным полимерам, слабо взаимодействующим с полярными жидкостями, в частности с водой. Этим обусловлена его высокая стойкость к гидролитическому распаду. В то же время ПЭ как линейный полимер, в котором взаимодействие цепных молекул осуществляется за счет слабых дисперсионных сил, обладает сравнительно большой газопроницаемостью [5]. При этом растворимость газов, в том числе кислорода воздуха, в ПЭ должна возрастать при сорбции им жидкости [5]. Как показано в первых работах, посвященных изучению окисления полиолефинов в водных средах [6–8], кислород, растворенный в водной среде, инициирует термоокислительные пре-

ращения макромолекулы, сопровождающиеся ростом их полярности и изменением водопроницаемости. Полученная информация относится только к исходным полиолефинам и содержащим антиоксиданты. В то же время в современной химической технологии все более широко используют полиолефины с привитыми функциональными (наиболее часто кислородсодержащими) группами. Они находят применение в технологии полимер-полимерных композиционных материалов (смесей полимеров), а также при создании адгезионных соединений с различными твердыми поверхностями [9, 10]. Кинетику окисления в водных средах модифицированных таким образом полиолефинов, по имеющимся данным, детально не изучали.

Данная статья посвящена исследованию закономерностей окисления модифицированного и исходного ПЭ в водных средах.

### Экспериментальная часть

В экспериментах применяли полиэтилен высокого давления (ПЭВД) нестабилизированный (марка 10803-20, ГОСТ 16337-77, плотность  $0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , температура плавления  $105^\circ\text{C}$ )\*. Кроме того, использовали ПЭВД, экстрагированный в ацетоне в течение 3 дней [8] для удаления возможных примесей антиоксидантов и низкомолекулярных веществ, а также ПЭВД, к макромолекулам которого была привита метиленбутандиовая кислота (МК)  
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ . Прививку МК про-

\* Производства Новополоцкого ПО «Полимер».

экструзии [11]. Концентрация МК, вводимой в ПЭВД, составляла 1 мас%. Эффективность прививки, характеризующая долю привитой части кислоты [11], около 60 мас%. В отдельных экспериментах непривитую МК (~40 мас% от общего количества, введенного в ПЭВД) удаляли экстрагированием в кипящем этаноле в течение 10 ч.

Из указанных материалов прессованием при температуре  $140 \pm 5^\circ\text{C}$ , давлении 5 МПа в течение 60–70 с получали пленочные образцы толщиной от 30 до 400 мкм. Пленки погружали с помощью стеклянных грузиков в открытый стеклянный сосуд с жидкой средой, свободно сообщаемой с воздухом, нагретой до определенной температуры, и выдерживали в ней заданное время без перемешивания. В отдельных экспериментах использовали сосуды, горловину которых герметично закупоривали с помощью прокладок из фторопласта-4. Использовали деионизированную бидистиллированную воду и приготовленные на ее основе кислые и щелочные растворы, а также этиловый спирт (ГОСТ 18300-87). Жидкости в сосудах (кроме герметично закрытых) заменяли 1 раз в неделю для обеспечения достаточного количества кислорода и предотвращения образования продуктов травления стенок сосуда. После выдержки в жидкости пленки извлекали из сосуда и подвергали анализу методом ИК спектроскопии на спектрофотометре UR-20. Определяли значения оптической плотности полосы поглощения карбонильных групп при  $1720\text{ см}^{-1}$ , отнесенные на единицу толщины пленки, которые затем использовали для определения их концентрации. При этом значение коэффициента экстинкции принимали равным  $514\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12]. Для изучения распространения фронта окисления по толщине слоя полимера пленки ПЭВД толщиной 400 мкм помещали в нагретую воду и выдерживали в ней заданное время. Затем пленки высушивали в вакууме, микротомированием удаляли поверхностные слои, которые использовали для прессования пленочных образцов толщиной около 300 мкм и их последующего анализа методом ИК спектроскопии. Кристалличность пленочных образцов оценивали методом микрокалориметрии (микрокалориметр DSM-3А, скорость сканирования  $16\text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ ).

Для определения адгезионной способности ПЭВД после выдержки пленок в нагретой воде их использовали для формирования адгезионных соединений со сталью 08 кп (ГОСТ 503-71, толщина 50 мкм). Методика подготовки поверхности металла и оценки адгезионной прочности опи-

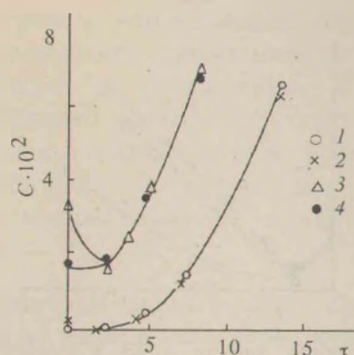


Рис. 1. Окисление в воде пленок ПЭВД (1), ПЭВД, экстрагированного в ацетоне (2), ФПЭ (3) и ФПЭ, экстрагированного в этаноле (4).

Толщина пленок 40 мкм, температура  $96^\circ\text{C}$ ; то же для рис. 2, 3.

$C$  — концентрация карбонильных групп (моль  $\text{г}^{-1}$ ),  $\tau$  — длительность выдержки в воде (сут); то же для рис. 3–5.

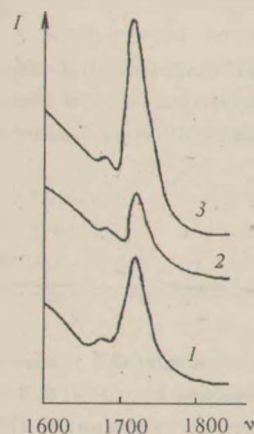


Рис. 2. ИК спектры исходного ФПЭ и ФПЭ, выдержанного в воде.

$I$  — интенсивность поглощения,  $\nu$  — волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ).  
Время выдержки (сут): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 7.

сана в работе [13]. Термическое контактирование полимерного покрытия с подложкой проводили на воздухе при температуре  $190^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. При этом режиме формирования может достигаться достаточно высокая прочность адгезионного соединения ПЭВД со сталью [14].

Как видно из рис. 1, скорость окисления в воде исходного ПЭВД ниже, чем модифицированного прививкой функциональных карбоксильных групп — функционализированного полиэтилена (ФПЭ). Экстракция ПЭВД в ацетоне, а ФПЭ в этаноле практически не влияет на кинетику их окисления. Для неэкстрагированного ФПЭ на кинетической кривой обнаруживается минимум. Его нисходящая ветвь характеризует диффузионное удаление из пленоч-



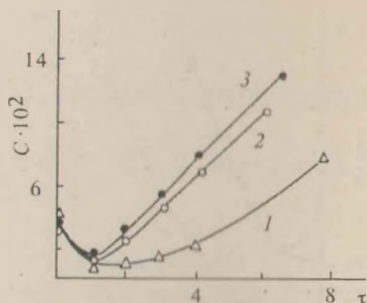


Рис. 3. Окисление пленок ФПЭ в различных водных средах.

Среда: 1 - 0.001 н.  $H_2SO_4$ , 2 - 0.0001 н. KOH, 3 - 0.001 н. KOH.

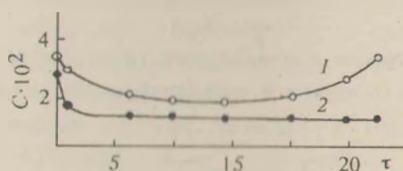


Рис. 4. Изменение концентрации карбонильных групп в пленках ФПЭ при выдержке их в воде (1) и этаноле (2).

Толщина пленок 40 мкм, температура 50°C.

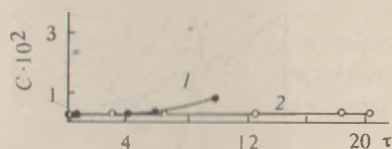


Рис. 5. Окисление пленок ПЭВД в воде в закрытом сосуде (1), а также в открытом сосуде в 0.3 мас%-ном водном растворе гидрохинона (2).

Толщина пленок 30 мкм, температура 96°C.

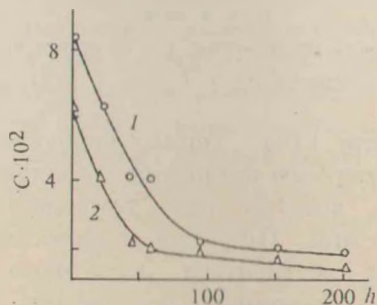


Рис. 6. Распространение фронта окисления по сечению пленки ПЭВД в воде (1) и в воздухе (2).

Толщина пленки 400 мкм, температура 96°C, длительность 14 сут.

$C$  - концентрация карбонильных групп (моль  $г^{-1}$ ),  $h$  - расстояние до поверхности пленки (мкм).

ных образцов непривитой части МК, растворяющейся в воде. Восходящая ветвь показывает накопление в полимере карбонильных групп в результате окисления в воде. Вид ИК спек-

тров пленок ФПЭ в области пиков карбонильного поглощения представлен на рис. 2.

Поскольку в работе [8] было показано, что скорость окисления полиолефинов в водной среде сильно зависит от ее pH: в щелочной среде окисление ускоряется, а в кислой замедляется, представляло интерес оценить влияние среды на окисление ФПЭ. Оказалось, что в щелочной среде сохраняется такая же закономерность. В кислой среде скорость окисления ФПЭ по сравнению с нейтральной практически не изменяется (рис. 1, 3).

Снижение температуры воды с 96 (рис. 1) до 50°C (рис. 4) сопровождается увеличением времени, необходимого для начала окисления ФПЭ, регистрируемого методом ИК спектроскопии, с 2 до 15 сут. В отличие от воды при выдержке в этаноле окисление ПЭВД не обнаруживается (рис. 4, кривая 2).

Введение в воду антиоксиданта (гидрохинона) [15] также исключает окисление ПЭВД в течение исследованного промежутка времени (рис. 5, кривая 2).

Окисление макромолекул ПЭВД существенно замедляется при переходе от открытого сосуда (рис. 1, кривая 1) к закрытому в который поступление кислорода из окружающей среды исключено (рис. 5, кривая 1).

Анализ распространения фронта окисления по сечению пленочных образцов, выдержанных в одинаковых тепловых условиях на воздухе и в воде, подтверждает вывод авторов работы [8] о том, что скорость окисления макромолекул в воде выше, чем на воздухе. Более того, можно утверждать, что фронт интенсивного окисления в воде распространяется более глубоко в объем полимера, чем на воздухе (рис. 6).

Тот факт, что в воде окислению подвергаются преимущественно поверхностные слои пленок

Окисление пленок различной толщины в воде при 96°C

Толщина (мкм)	Концентрация карбонильных групп $C \cdot 10^2$ (моль $г^{-1}$ ) при времени выдержки (сут)				
	1	2	4	6	8
30	1.07	1.11	4.13	11.11	18.12
90	0.32	0.40	1.22	3.09	5.40
120	0.23	0.34	0.82	1.92	3.45
245	0.19	0.23	0.72	1.89	2.65
320	0.13	0.22	0.25	0.72	0.99

чных образцов, иллюстрируется данными таблицы. Из данных таблицы следует, что средняя концентрация кислородсодержащих групп в образце при идентичных условиях окисления снижается при увеличении его толщины. Полученный результат свидетельствует о том, что процесс окисления ПЭ контролируется диффузией кислорода в образец.

В работе [8] показано, что окисление ПЭ в водных средах сопровождается ухудшением его механических характеристик. Результаты исследования влияния окисления в воде при 96°C на адгезионную способность ПЭВД приведены ниже:

$t_0$ (ч)	$A$ (кН·м <sup>-1</sup> )	$t_0$ (ч)	$A$ (кН·м <sup>-1</sup> )
0	0.92	120	2.15
10	1.10	160	1.35
20	1.25	200	1.00
40	2.20	320	0.95
80	2.75	360	0.90

Из полученных данных следует, что зависимость адгезионной прочности соединения со сталью от времени окисления в воде имеет экстремальный с максимумом характер. Подобные зависимости были получены при формировании адгезионных соединений ПЭ со сталью в воздушной среде [14].

Окисление ПЭ в жидкости возможно в принципе, за счет кислорода воздуха, сорбированного полимером или растворенного в жидкой среде и диффундирующего из нее в полимер. Замедление окисления образцов при выдержке в герметично закрытом сосуде (рис. 5, кривая 1) по сравнению с открытым сосудом (рис. 1, кривая 1) указывает на определяющую роль кислорода, поступающего в образец из водной среды. Согласно данным работы [16], растворимость воздуха в воде при 20°C составляет 0.0187 см<sup>3</sup> воздуха см<sup>-3</sup> воды и снижается при повышении температуры. В то же время растворимость газов в полимерах, характеризуемая коэффициентом растворимости, возрастает при увеличении температуры (температурная зависимость газопроницаемости аморфных или аморфной фазы кристаллизующихся полимеров в основном определяется характером изменения коэффициента диффузии с температурой) [6]. В связи с этим можно полагать, что одной из причин ускорения окисления ПЭ при повышении температуры водной среды является облегчение диффузии и повышение концентрации кислорода в объеме полимера.

Нельзя считать, что сорбция воды полимером должна повышать реакционную способность макромолекул по отношению к кислороду. Скорее наоборот, так как [17] сорбция воды полиолефинами сопровождается эффектом антипластификации, т.е. снижением подвижности сегментов макромолекул в присутствии молекул воды.

Практически одинаковый ход процесса окисления ФПЭ в воде и растворе серной кислоты (рис. 1, 3) объясняется чрезвычайно низкой проницаемостью данного электролита в гидрофобные полимеры, вследствие чего в объем полимера диффундирует главным образом вода [1, 4].

Щелочи также слабо диффундируют в объем полиолефинов [1]. Закономерности их переноса изучены недостаточно [4]. В общем случае предполагается, что в полиолефинах, находящихся выше температуры стеклования, микропоры с радиусом, превышающим 1 нм, практически отсутствуют и массоперенос осуществляется по механизму активированной диффузии (при этом не принимают во внимание различного рода дефекты, которые могут иметься в полимерном образце). Полярные молекулы воды при сорбции образуют агрегаты (кластеры) в матрице гидрофобного полимера, так как силы когезии в жидкости выше, чем силы взаимодействия между диффундирующими молекулами и полимером. Поскольку в агрегатах вода образует непрерывную среду, вполне вероятно, что растворенный в ней электролит находится в диссоциированном состоянии. Поэтому ускорение окисления ПЭ в щелочной среде может быть вызвано катализом вследствие кислотно-основных взаимодействий реагентов, которые могут активировать процессы, протекающие по радикальному механизму [18, 19]. Не исключено также каталитическое влияние ионов щелочного металла. Наряду с этим возможна диффузия карбоксилатов натрия в объем пленки из поверхностного слоя, где они образуются в результате реакции гидроксида натрия с карбоновыми кислотами — продуктами окисления ПЭ.

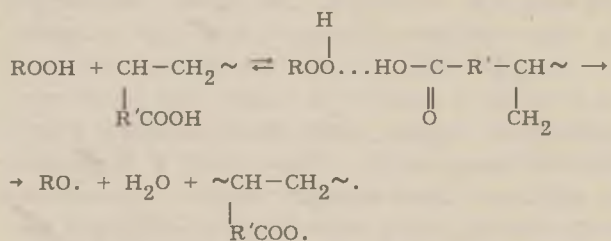
В работе [8] после длительного окисления ПЭ в водно-щелочном растворе в нем обнаружена полоса поглощения с максимумом около 1580 см<sup>-1</sup>, относящаяся к ионам карбоксилатов. Это подтверждает предположение о проникновении гидроксида в полимер, который расходуется на взаимодействие с карбоксильными группами. Ускоряющее действие солей органи-



ческих кислот на окисление полиолефинов хорошо известно [20].

Отсутствие окисления макромолекул в этиловом спирте (рис. 4, кривая 2) может быть следствием следующих причин: расходования сорбированного кислорода на окисление этанола [21] и изменения механизма газопроницаемости в среде этанола (в процессе сорбции воздуха из спирта при актах адсорбции—десорбции молекулярного контакта между сорбируемым кислородом и активными центрами макромолекул, необходимого для зарождения химической реакции, может не быть).

Причины ускорения окисления ФПЭ по сравнению с исходным ПЭВД в воде (рис. 1), видимо, следующие. Во-первых, прививка карбоксильных групп к макромолекулам приводит к росту полярности полиолефина и его сорбционной способности по отношению к воде, а значит, и к увеличению концентрации кислорода в образцах. Во-вторых, известно [20], что карбоновые кислоты ускоряют распад гидропероксидов ROOH, накапливающихся в полимере на стадии зарождения его цепного автоокисления, вступая с ними в реакцию [20]



Можно предположить, что одной из причин ускорения окисления ФПЭ является снижение кристалличности пленочных образцов из него, поскольку известно [5], что в аморфно-кристаллических полимерах кислород растворяется практически только в аморфной фазе. Однако, по данным микрокалориметрии, кристалличность анализируемых пленок из ПЭВД и ФПЭ была примерно одинаковой: теплота плавления образцов ПЭВД составляла 27.3, а ФПЭ — 27.1 Дж·г<sup>-1</sup>. Поэтому изменение физической структуры вследствие прививки не должно влиять на кинетику окисления.

Таким образом, в ПЭ и других полиолефинах [8] в водных средах протекают термоокислительные превращения макромолекул, приводящие к росту их полярности, а следовательно, способности и связанного с нею комплекса физико-химических, электрофизических, защитных, адгезионных, механических и других характеристик. Поэтому важнейшей задачей прод-

ления срока службы полиолефиновых материалов, эксплуатируемых в водных средах при повышенной температуре, является защита их от термоокисления. Она решается введением антиоксидантов, действующих по радикальному механизму, в объем полимера [8] или в водную среду (рис. 5). Полученный результат необходимо также учитывать при аналитическом химическом анализе поведения полиолефинов, модифицированных систем на их основе и композиций в водных средах, например, при определении эффективности прививки кислородсодержащих функциональных групп к макромолекулам [11].

### Выводы

1. Модифицирование ПЭВД прививкой к макромолекулам карбоксильных групп ускоряет его термоокисление в воде.
2. В щелочной водной среде окисление модифицированного ПЭВД ускоряется, а в кислой практически не изменяется по сравнению с нейтральной.
3. Окисление макромолекул ингибируется при введении в воду антиоксиданта.
4. При идентичных тепловых условиях в воде интенсивное окисление макромолекул наблюдается на большем удалении от поверхности образца, чем на воздухе.

Авторы работы благодарят В.В.Козельскую за участие в экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

### Список литературы

- [1] Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 289 с.
- [2] Машин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. 248 с.
- [3] Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.
- [4] Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1974. 235 с.
- [5] Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 230 с.
- [6] Henry J.L., Garton A. // J.Polymer Sci. Part C: Polymer Lett. 1990. V. 28. P. 945-953.
- [7] Henry J.L., Garton A. // Proc. Am. Chem. Soc. PMSE. 1990. V. 63. P. 277-289.
- [8] Henry J.L., Ruaya A.L., Garton A. // J.Polymer Sci.

- Part A: Polymer Chem. 1992. V. 30. P. 1693-1703.
- [9] Lin N.C., Baker W.E., Russel K.E. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 41. N 9-10. P. 2285.
- [10] Ebenhard B., Milan Z., Rado R. // Chem. Zisty. 1991. V. 85. N 1. P. 30-43.
- [11] Pesetskii S.S., Makurenko O.A., Fedorov V.D., Krivoguz Yu.M. // The polymer processing Society: European Meeting. Stuttgart, 1995. P. 3-20.
- [12] Todor Z.S., Iring M., Tudos F., Kelen T. // J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2539-2550.
- [13] Песецкий С.С., Александрова О.Н. // Коллоид. журн. 1990 Т. 52. № 2. С. 302-308.
- [14] Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. Рига: Зинатке, 1990. С. 346.
- [15] Поляков А.М. и др. // ДАН СССР. 1967. Т. 175. № 1. С. 72-74.
- [16] Барон Н.М., Квят Э.И., Подгорная Е.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1972. 200 с.
- [17] Starkweather H.W. // Water in Polymers / Ed. by S.P. Powland. ASC Symp. Ser. 127. Washington D.C., 1980. P. 433-440.
- [18] Афинасьев В.А., Заиков Г.Е. Катализ в химических реакциях. М.: Знание, 1977. 63 с.
- [19] Голодец Г.И. // Катализ и катализаторы. Киев: Наук. думка, 1980. № 18. С. 66-75.
- [20] Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. 286 с.
- [21] Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975. 334 с.