



УДК 678.742.2.01 : 541.64

Л. П. КРУЛЬ, Ю. И. МАТУСЕВИЧ

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

В продолжение наших исследований по термодеструкции привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с акрилонитрилом (АН) [1—3] изучены процессы их термоокисления в воздушной среде при 150—200 °С. Выбранный интервал температур интересен тем, что в его пределах деформационно-прочностные свойства указанных сополимеров при кратковременном (несколько минут) температурном воздействии не уступают свойствам исходного ПЭ при комнатной температуре [4]. В то же время длительная эксплуатация привитых сополимеров ПЭ с АН в этих условиях может сопровождаться ухудшением деформационно-прочностных свойств материала вследствие протекания процессов термоокислительной деструкции макромолекул ПЭ и полиакрилонитрила (ПАН), входящих в его состав. Термоокисление привитых сополимеров ПЭ с АН при 150—200 °С не сопровождается еще выделением летучих продуктов деструкции [1, 2], поэтому использованные ранее методы термогравиметрического исследования указанного процесса оказываются недостаточно информативными. В настоящей работе в качестве методов исследования использованы ИК спектроскопия и дифференциальный термический анализ (ДТА), которые дали возможность отдельно изучить деструктивные процессы, протекающие как в цепях полимера матрицы (ПЭ), так и в цепях привитого полимера (ПАН). Данные ИК спектроскопии и ДТА сопоставлены с результатами определения механических свойств исследуемых образцов после термоокислительного старения, что позволило выяснить роль процессов термоокисления в изменении эксплуатационных характеристик привитых сополимеров ПЭ с АН в условиях воздействия повышенных температур и кислорода воздуха.

Объектом исследования служили пленки толщиной $d=50-80$ мкм из ПЭ низкой плотности марки А (базовая марка 10802-020), модифицированные радиационной жидкофазной прививкой АН. Методика синтеза привитых сополимеров дана в [2, 3]. Содержание привитого ПАН, ΔP выражено в процентах от массы исходного ПЭ. Исследовались образцы с $\Delta P=5,5; 57,8$ и $138,9\%$. Для сравнения изучали также термоокисление соответствующих гомополимеров.

Кривые ДТА образцов измельченных пленок записывали на приборе «G-Derivatograf» в воздушной среде в интервале температур 20—200 °С при скорости нагревания 2,5 град/мин (масса образца 80—100 мг, чувствительность 1/10). Из кривых ДТА по положению первого экзотермического пика определяли температуру начала окисления ПЭ ($T_{\text{н}}^{\text{ок}}$).

Старение образцов пленок проводили в воздушном термостате при 150 °С в течение 72—168 ч.

ИК спектры пленок записывали на спектрофотометре «Specord 75 IR». Оптическую плотность полос поглощения D рассчитывали методом ба-

зовой линии; относительная ошибка не превышала 10 % с достоверностью 95 %. Толщину образцов измеряли вертикальным оптиметром ИЗВ с погрешностью $\pm 0,5$ мкм, разрывную прочность и относительное удлинение при разрыве пленок — с помощью специального разрывного устройства [5]. Каждый результат — среднее из 8—12 измерений. Относительная ошибка в определении параметров, характеризующих механические свойства пленок, не превышала 10 % с достоверностью 95 %.

ДТА привитых сополимеров позволил установить, что прививка АН к ПЭ сопровождается возрастанием температуры начала окисления полимера матрицы, которая для исходного немодифицированного ПЭ составляет 164 °С, а для привитых образцов с $\Delta P = 5,5; 57,8$ и 138,9 % — 200, 188 и 186 °С соответственно. Следовательно, привитый ПАН оказывает стабилизирующее влияние на термоокисление ПЭ, причем максимальной термоокислительной стабильностью характеризуется образец с минимальным $\Delta P = 5,5$ %.

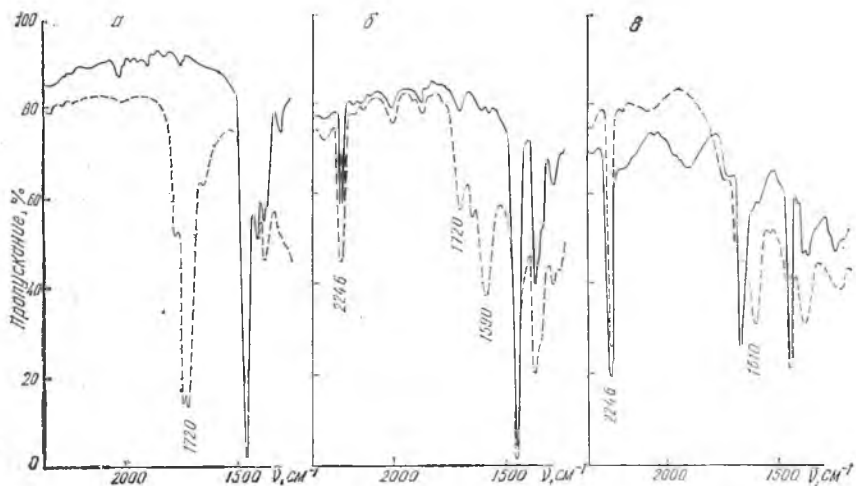
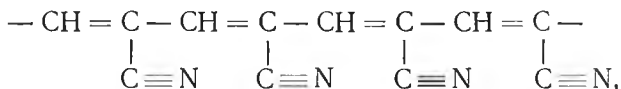


Рис. 1. ИК спектры пленок ПЭ (а), привитого сополимера ПЭ с АН, $\Delta P = 5,5$ % (б) и ПАН (в) до старения (сплошная линия) и после старения на воздухе при 150 °С в течение 168 ч (штриховая линия)

Термоокислительное старение привитых сополимеров ПЭ с АН, а также соответствующих гомополимеров при 150 °С сопровождается изменением интенсивности и появлением ряда новых полос в ИК спектрах поглощения (рис. 1). Так, в спектре ПЭ резко увеличивается интенсивность полосы 1720 см^{-1} , отвечающей валентным колебаниям карбонильной группы [6]. В спектре ПАН появляется полоса 1610 см^{-1} , которую связывают обычно с образованием сопряженных двойных углерод—углеродных связей [7]. В спектре привитых сополимеров наблюдается увеличение интенсивности полосы 1720 см^{-1} и появление полосы 1580—1610 см^{-1} . Вероятно, появление последней полосы вызвано наличием в цепях ПАН полиеновых структур типа



на возможность образования которых в процессе термоокислительной деструкции ПАН указывалось еще в [8]. Существенно, что оптическая плотность полосы 2246 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям нитрильной группы в ПАН, не изменяется в процессе старения гомополимера АН и привитых сополимеров ПЭ с АН. Следовательно, другие возможные направления термического превращения ПАН с участием ни-

трильных групп (сшивание, циклизация и т. д.) в данном случае существенной роли не играют.

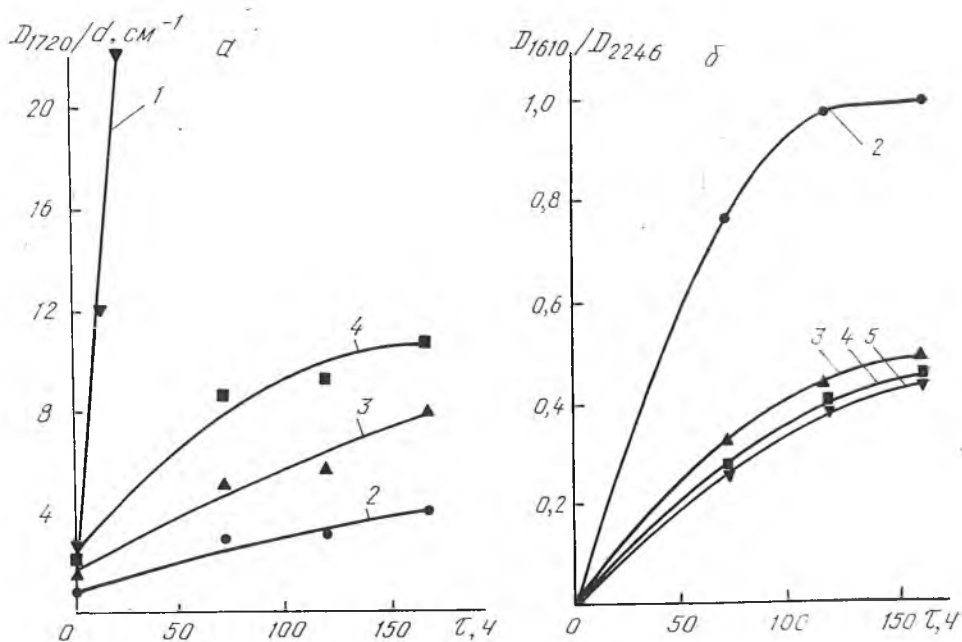


Рис. 2. Зависимость относительной оптической плотности полос поглощения карбонильной группы (а) и сопряженных двойных связей (б) от продолжительности старения на воздухе при 150°C образцов ПЭ (1), привитых сополимеров ПЭ с АН, $\Delta P=5,5$ (2); 57,8 (3); 138,9 % (4) и ПАН (5)

На основании данных ИК спектроскопии можно заключить, что в процессе термоокисления привитых сополимеров при 150°C в цепях ПЭ накапливаются карбонильные группы, а в цепях ПАН — сопряженные двойные связи. Поскольку полосы поглощения указанных групп в ИК спектрах не перекрываются, оказалось возможным исследовать кинетику их накопления при старении привитых сополимеров ПЭ с АН (рис. 2). Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что прививка АН замедляет накопление карбонильных групп в ПЭ при старении, причем ингибирующее влияние привитого ПАН наиболее резко проявляется в образце с минимальным $\Delta P=5,5\%$, что хорошо согласуется с результатами ДТА. Образование сопряженных двойных связей в цепях ПАН, привитых к ПЭ, протекает более эффективно, чем в гомополимере АН, при этом наиболее высокая конверсия наблюдается в образце с минимальным $\Delta P=5,5\%$. Этот результат представляет принципиальный интерес, так как свидетельствует о различии в реакционной способности цепей привитого ПАН и гомополимера АН. Одной из причин более высокой склонности привитых цепей ПАН образовывать полненовые структуры при старении может быть относительная изолированность их друг от друга, которая обусловлена гетерогенностью процесса привитой полимеризации АН в ПЭ и особенно отчетливо проявляется при малых ΔP , когда концентрация привитых цепей низка и их агрегация наиболее затруднена.

Результаты определения механических свойств привитых пленок ПЭ при старении на воздухе при 150°C (см. таблицу) также подтверждают стабилизирующее влияние малых количеств привитого ПАН на термоокислительную деструкцию ПЭ. Так, если разрывная прочность немодифицированного ПЭ уже спустя 72 ч старения при 150°C уменьшается на 95%, то для привитого сополимера с $\Delta P=5,5\%$ она сохраняется на уровне 73,4% от исходного значения.

**Изменение механических свойств привитых пленок ПЭ
в процессе термоокислительной деструкции при 150 °С**

ΔP , %	Продолжи- тельность старения, ч	ε , %	σ'_p	σ_p	Сохранение разрывной прочности при старе- нии, %
			кгс/мм ²		
0	0	600	2,2	15,3	100
0	72	30	0,6	0,8	5,2
0	120	15	0,5	0,6	3,9
0	168	10	0,5	0,5	3,3
5,5	0	580	2,5	17,3	100
5,5	72	570	1,9	12,7	73,4
5,5	120	500	1,9	11,3	65,3
5,5	168	500	1,8	10,6	61,3
57,8	0	460	3,7	18,5	100
57,8	72	300	3,2	12,8	69,2
57,8	120	250	3,1	11,0	59,5
57,8	168	210	3,1	9,6	51,9
138,9	0	210	4,5	14,0	100
138,9	72	20	3,8	4,6	32,8
138,9	120	10	3,7	4,1	29,3
138,9	168	10	3,5	3,9	27,8

Примечание: ε — относительное удлинение при разрыве; σ'_p и σ_p — разрывная прочность в расчете на начальное сечение образца и на сечение образца в момент разрыва соответственно.

Таким образом, прививка АН к ПЭ приводит к повышению устойчивости его к процессам термоокислительной деструкции, протекающим на воздухе при 150—200 °С и сопровождающихся резким ухудшением деформационно-прочностных свойств материала. В отличие от высокотемпературной деструкции [1, 2] зависимость термоокислительной стабильности ПЭ, а следовательно, и механических свойств привитых сополимеров от содержания привитого ПАН имеет в этих условиях экстремальный характер: максимальная термоокислительная стабильность наблюдается при малых ΔP . Для привитых образцов с максимальной термоокислительной стабильностью наблюдается наиболее глубокое превращение ПАН в систему сопряженных двойных связей, что позволяет предположить, что определяющую роль в процессе ингибирования термоокислительной деструкции ПЭ при относительно низких температурах (150—200 °С) играют сопряженные двойные связи, образующиеся в привитых цепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Круль Л. П.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1981, № 1, с. 23.
2. Круль Л. П., Герт Е. В.—ЖПХ, 1981, т. 54, с. 2514.
3. Круль Л. П., Матусевич П. А.—Высокомолек. соед., 1981, т. Б23, с. 704.
4. Куриленко А. И., Калинин В. Н., Круль Л. П., Кот Л. Г.—Высокомолек. соед., 1974, т. А16, с. 98.
5. Левин Б. Я., Савицкий А. В., Демичева В. П.—Хим. волокна, 1966, № 1, с. 29.
6. Гафуров У. Г., Новак И. И.—Механика полимеров, 1973, т. 4, с. 584.
7. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул.—М., 1971, с. 43.
8. Берлин А. А., Дуринская А. М., Московский Ю. С.—Высокомолек. соед., 1964, т. 6, с. 1938.

Поступила в редакцию
28.09.81.

НИИ ФХП