

УДК 541.64:543.943

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОРИСТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА¹

© 2001 г. Е. С. Трофимчук*, М. Ю. Яблокова**, Н. И. Никонорова*, А. В. Антонов**,
А. Л. Вольтинский*, Н. Ф. Бакеев*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 21.06.2000 г.

Принята в печать 06.12.2000 г.

Исследовано влияние параметров пористой структуры ПЭВП, полученного по методу делокализованного крейзинга, на процессы термоокислительной деструкции и горения. По данным термогравиметрии, с увеличением эффективной пористости полимер начинает терять массу при более низких температурах, с ростом же ориентационного порядка температура максимальной скорости потери массы увеличивается на ~50°C по сравнению с исходным недеформированным ПЭ. При этом наблюдается радикальное изменение характера горения пористых матриц по сравнению с блочными образцами – подавляются процессы каплепадения, образуется кокс.

В работах [1, 2] было описано явление перехода стеклообразных и кристаллических полимеров в высокодисперсное ориентированное состояние при одноосном деформировании в ААС, так называемый процесс крейзинга [1]. При крейзинге в полимере формируется система взаимопроникающих пор нанометрического уровня, стенки которых соединены полимерными фибриллами. Такая пористая система характеризуется высокой удельной свободной поверхностной энергией [2]. К настоящему моменту уже достаточно подробно изучено влияние различных факторов (природы полимера и ААС, скорости деформирования, толщины полимерной пленки) на параметры возникающей пористой структуры [3].

В настоящей работе было проведено изучение влияния параметров пористой структуры поли-

мерных матриц на основе ПЭВП, полученных по методу делокализованного крейзинга [4], на процессы термоокислительной деструкции и горения ПЭВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленные пленки изотропного ПЭВП ($M_w = 2 \times 10^5$) толщиной 75 мкм. Для получения пористых полимерных пленок пленки кристаллического ПЭВП деформировали в изопропанол с помощью ручных зажимов до определенной степени вытяжки (50–400%) при температуре окружающей среды.

Полученные деформированные полимерные пленки сушили при 120°C в течение 3 ч в напряженном состоянии. В процессе термической обработки стабилизируется структура, сформированная при крейзинге, предотвращается усадка образцов и происходят процессы боковой контракции.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 99-03-33459 и 98-03-33446а).

E-mail: elena_trofimchuk@mail.ru (Трофимчук Елена Сергеевна).

E-mail: nni@genebee.msu.ru (Никонорова Нина Ивановна).

Характеристики используемых в работе образцов ПЭ

ϵ , %	W , %	КИ*
0	0	19.3
50	15	18.8
100	28	17.8
200	38	17.1
300	32	17.3
400	22	19.1

* Кислородный индекс.

Пористые полимерные матрицы были охарактеризованы величиной эффективной объемной пористости W [4].

В таблице представлены характеристики пористых полимерных матриц ПЭВП.

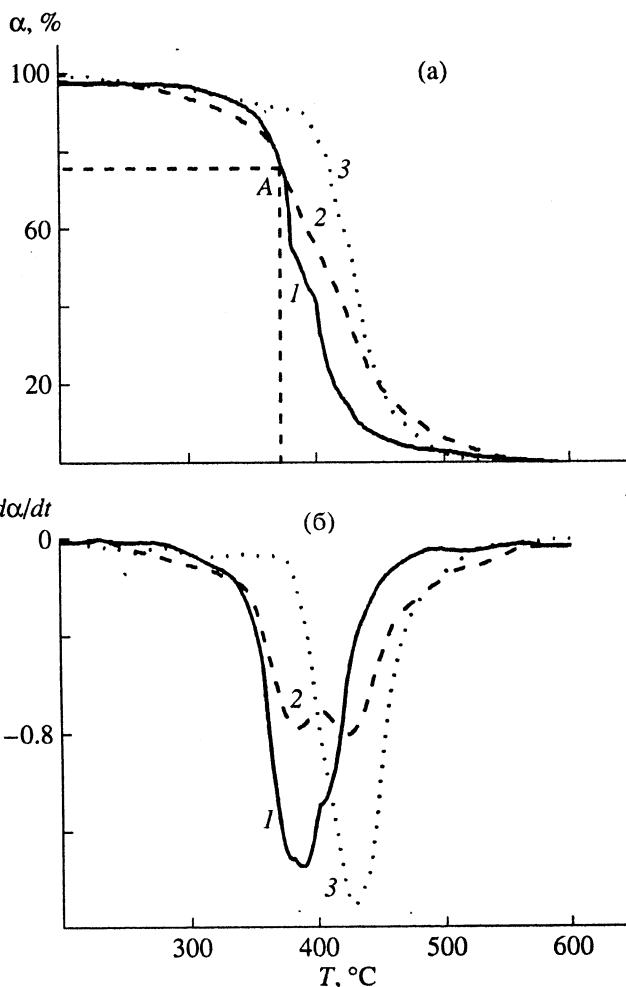


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные кривые (б), полученные методом ТГА в динамическом режиме, пористых ПЭ-матриц со степенью деформации 0 (1), 200 (2) и 400% (3).

Структуру пористых пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте и напыляли платиново-палладиевым сплавом. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе "Hitachi S-520". Структуру коксов, полученных из исходного и пористых пленок ПЭ, также изучали методом сканирующей электронной микроскопии.

Процессы термоокислительной деструкции исходной и пористых пленок ПЭВП оценивали методом термогравиметрии на приборе "Mettler TG-50" в динамическом режиме со скоростью нагревания 20–50 град/мин в интервале 25–600°C и в изотермическом режиме [5]. Все образцы исследовали в одинаковых условиях в открытом фарфоровом тигле неизменной геометрии. Для этого из пленок ножом вырубали образцы одинакового размера и геометрии. Точность измерения температуры $\pm 1,5^\circ\text{C}$. Температуру проведения исследований в изотермическом режиме выбирали как температуру 50%-ной потери массы исходного недеформированного ПЭВП в динамическом режиме исследований, и она составляла 400°C.

Изменение внешнего вида поверхности полимеров при нагревании образцов в области 25–360°C со скоростью 10 град/мин изучали методом оптической микроскопии на приборе "Orton" (Германия) с окуляром Plan 2.5/0.08 Pol, снабженном нагревательной приставкой "Mettler FP-82" с процессором "Mettler FP-80".

Горючесть пористых ПЭ-пленок оценивали методом КИ по ГОСТ 12.1.044-89.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что процессы термоокисления полимеров начинаются на поверхностных активных центрах и приводят либо к газификации, либо к образованию сшитых структур. С увеличением пористости материала возрастает количество таких центров, доступных молекулам кислорода на начальной стадии термоокислительной деструкции.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что кривые потери массы для образцов с разной эффективной объемной пористостью имеют различный характер. Исходный недеформированный ПЭ теряет массу в области 300–450°C с одним максимумом скорости потери и небольшим плечом. ПЭ, деформированный на 400%, окисляется с очень высокими скоростями в узкой области температур 400–500°C (одиночный пик). Пленкам, деформированным на 200% соответствует очень широкий двойной пик в интервале 350–550°C,

причем скорость потери массы незначительна во всем диапазоне температур. Действительная причина изменения вида дифференциальных кривых для ПЭ-пленок в зависимости от величины объемной эффективной пористости до конца не ясна. Несмотря на то, что температура процессов термоокислительной деструкции (350–550°C) гораздо выше температуры плавления ПЭВП (130°C), мы предполагаем, что подобные изменения все же связаны с физико-химической модификацией ПЭВП при его деформировании в ААС и последующей термической обработкой.

На рис. 2 представлены микрофотографии пористых пленок ПЭ, деформированных на 200 и 400%. Видно, что структура исследуемых полимерных матриц меняется с ростом степени деформации, что согласуется с литературными данными [1, 3]. С повышением степени деформации наблюдается образование крейзов и постепенный их рост, что сопровождается процессом увеличения числа пор на единицу поверхности. При больших степенях деформации происходит коллапс пористой структуры, приводящий к увеличению диаметра фибрилл и уменьшению числа пор. На примере пористых образцов различной степени деформации проиллюстрирована эволюция пористой структуры. Образец ПЭ, деформированный на 200 %, характеризуется максимальной величиной объемной эффективной пористости, поэтому его структура представляет собой систему взаимопроникающих пор, стенки которых соединены тончайшими фибриллами. Для пористых образцов ПЭ, полученных при высоких степенях деформации (400% и выше), характерен коллапс пористой структуры, количество пор уменьшается и возрастает ориентация фибрилл вдоль направления деформации.

Влияние структуры исходной полимерной матрицы на процессы термоокислительной деструкции иллюстрирует изменение внешнего вида поверхности полимерной пленки с нагревом (рис. 3). Из фотографий рис. 3 видно, что поверхность блочного ПЭ при 310°C покрыта “бугорками” и “впадинами”; поверхность деформированного на 200% ПЭ при той же температуре – “гладкая”. Однако при более высокой температуре (360°C) поверхность исходного ПЭ также становится “гладкой” (рис. 3в), но на поверхности присутствуют крупные “кратеры”, что указывает на протекание интенсивных процессов термоокислительной деструкции. Поверхность же деформированного на 200% ПЭ даже при этих температурах остается “гладкой” и без видимых “дефектов”. Анализ данных ТГА (рис. 1) показывает, что в области исследуемых температур (точка А

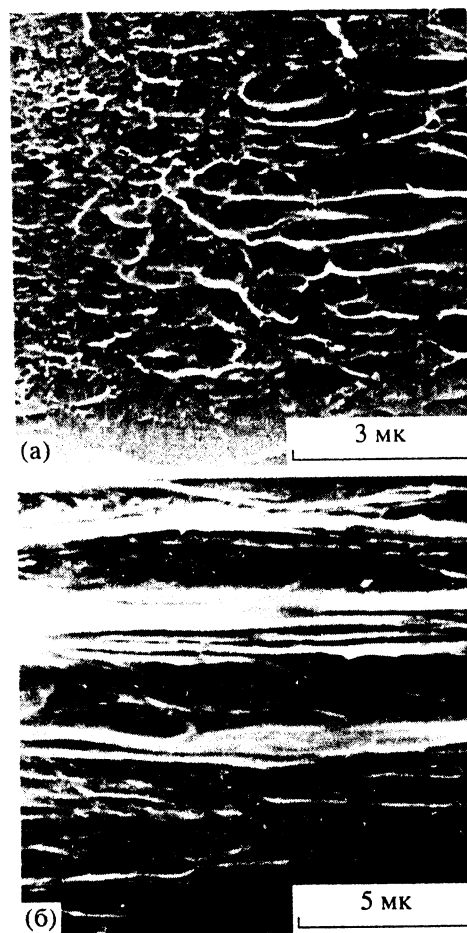


Рис. 2. Микрофотографии пористого ПЭ со степенью деформации 200 (а) и 400% (б).

на рис. 1а) деформированный на 200% ПЭ, как и исходный ПЭ, теряет не менее 20 мас. %, что свидетельствует о развитии интенсивного процесса термоокисления, сопровождающегося газификацией. Отсутствие видимых “дефектов” на поверхности деформированного на 200% ПЭ можно объяснить только малыми размерами образующихся “кратеров”, гораздо меньшими чувствительности прибора. Данное предположение подтверждается микроскопическими исследованиями морфологии коксов этих же образцов, полученных при ~390°C (рис. 4). Из микроскопических изображений видно, что на поверхности коксов есть “кратеры”, однако размеры отверстий кокса исходного ПЭ составляют 5–8 мкм, а кокса ПЭ, деформированного на 200%, – всего 0.2–0.4 мкм (подобные размеры действительно меньше предела разрешения оптического микроскопа).

Аналогичное влияние температуры нагревания выше температуры плавления полимера на

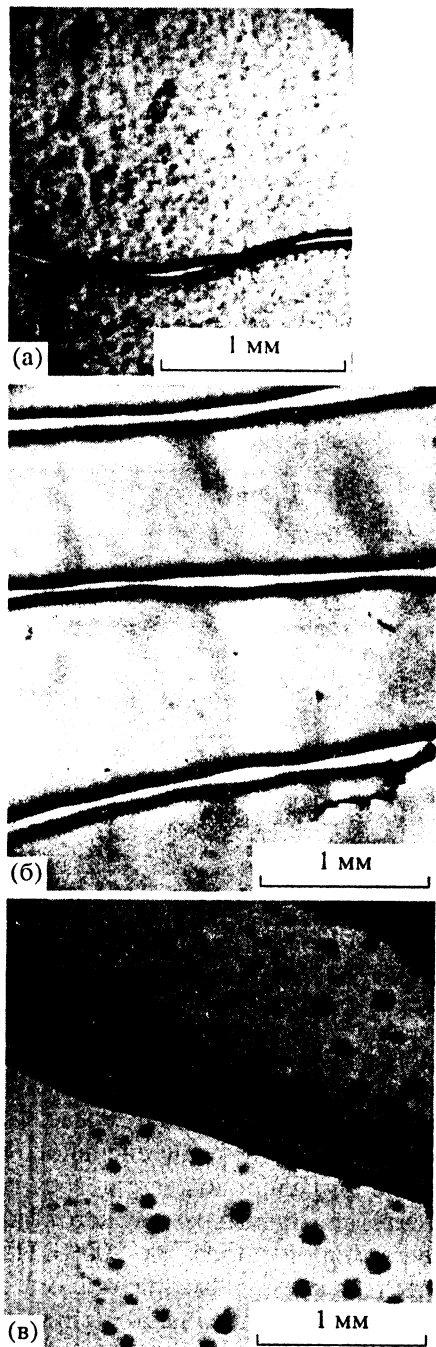


Рис. 3. Фотографии поверхности исходного ПЭ (а, в) и деформированного на 200% ПЭ (б). $T = 310$ (а, б) и 360°C (в).

структуру поверхности было обнаружено в работе [6] на примере изотактического ПП.

Можно предположить, что образование пористой структуры ПЭ в процессе крейзинга не только способствует ускорению процессов диффузии молекул кислорода внутрь полимера при термоокислении, но и возможному "капсулированию"

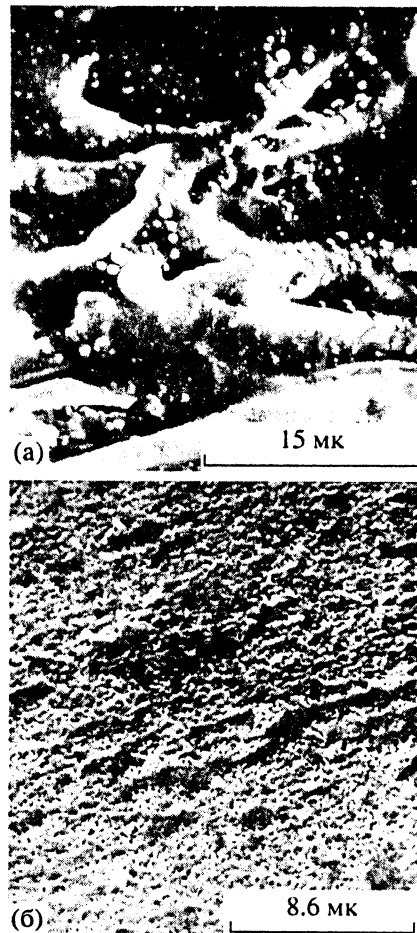


Рис. 4. Микрофотографии коксов пленок исходного (а) и деформированного на 200% ПЭ (б), полученных при нагревании в диапазоне $25\text{--}390^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин.

некоторого количества кислорода внутри полимерной матрицы.

Заметим, однако, что одновременно с ростом степени деформации происходит увеличение ориентационного порядка кристаллитов вдоль оси деформирования, что препятствует процессам диффузии молекул кислорода внутрь полимера при температурах ниже температуры плавления. Итак, в такой сложной системе, состоящей из пор и фибрилл, соединяющих их стенки, совместно протекают два конкурирующих процесса. В зависимости от преобладания того или иного фактора будут меняться параметры деструкции пористых образцов.

Эти предположения позволяют объяснить экспериментальные данные следующим образом. Для пленки исходного ПЭ медленные низкотемпературные процессы на начальных стадиях термоокисления, связанные с диффузией молекул

кислорода к поверхностным центрам окисления, не приводят к заметной потере массы образцом, так как концентрация данных центров небольшая. Однако именно на этой стадии зарождается кинетическая цепь окисления, возможно, за счет капсулированного кислорода, количество которого увеличивается с повышением эффективной пористости и уменьшается с ростом ориентационного порядка. Как только возникли свободные радикалы на активных центрах, начинается быстрая стадия газификации полимера по эстафетному механизму, ускоряемая увеличением температуры.

Ход кривых потери массы с повышением температуры в условиях динамического режима можно связать с трехстадийным механизмом процесса термоокисления ПЭВП. На первой медленной стадии молекулы кислорода диффундируют к активным центрам (к границам межкристаллитных областей, поверхностным дефектам или к границам пор) и капсулируются в порах полимерной матрицы. На этой стадии очень важную роль играют структурные особенности полимера, такие как степень кристалличности, дефектность и т.д. При температурах термоокислительной деструкции капсулированный кислород начинает окислять полимер, образуя первичные радикалы окисления. На этой же стадии наряду с процессом разрыва основных цепей конкурируют рекомбинационные процессы, например химической сшивки, которые замедляют общую скорость потери массы (рис. 16).

На второй стадии основное число макромолекул окисляется по радикальному механизму. На этой стадии полимер теряет основную массу. На третьей стадии происходит окисление так называемого "ядра" – труднодоступных областей полимера, например узлов различной природы. В области температур, соответствующих третьей стадии, экспериментальные кривые потери массы пористых пленок ПЭВП имеют одинаковый характер и сливаются в одну.

Сделанные предположения о механизме термоокислительной деструкции пористых ПЭ-матриц подтверждаются данными ТГА в изотермическом режиме (рис. 5). Кривые ТГА в изотермическом режиме исходного и деформированного на 200% ПЭ практически совпадают. Для них характерны высокие скорости потери массы, что указывает на быстрое окисление макромолекул по эстафетному механизму. Окисление деформированного на 400% ПЭ в изотермических условиях протекает с более низкими скоростями (на интегральных кривых ТГА температура 400°C соответствует начальному участку интенсивной

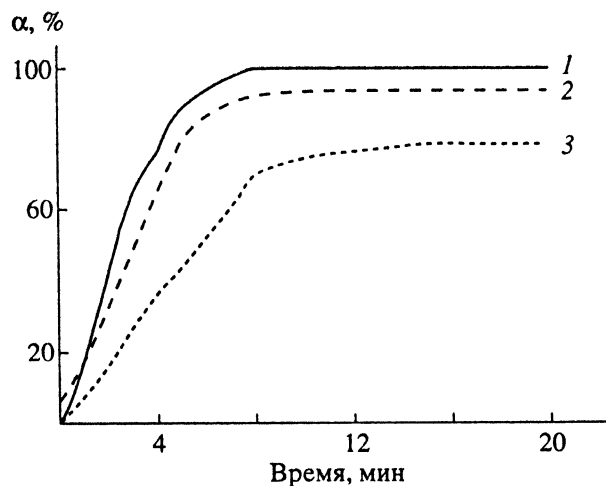


Рис. 5. Кривые изотермического ТГА при 400°C ПЭ-матриц со степенью деформации 0 (1), 200 (2) и 400% (3).

потери массы). Особенностью изотермического окисления деформированного на 400% ПЭ при данной температуре является 20%-ный выход коксового остатка. Подобное поведение матрицы хорошо объяснимо, если предположить, что протекание процессов химической модификации происходит уже на стадии деформирования ПЭ в ААС, и это способствует образованию сшитых структур в процессе окисления, которые при горении образуют кокс.

Пористая структура ПЭ, полученная в процессе крейзинга, влияет и на характер горения полимера. Взаимосвязь КИ с величиной эффективной объемной пористости показана в таблице: как видно, с увеличением эффективной пористости ПЭ величина КИ понижается. Это можно объяснить тем, что при горении высокопористых и высокоориентированных полимерных пленок сохраняются особенности горения полимерных пен и ориентированных полимеров.

Известно, что процессы горения ПЭВП сопровождаются каплепадением. Пористые матрицы ПЭВП горят без каплепадения, с образованием легкоосгорающего кокса. Подобный характер горения может быть связан как с возможной химической модификацией полимера при его деформировании в изопропанол по механизмам механохимии, так и со структурными перестройками полимера при крейзинге.

Деформация полимеров может протекать по двум основным механизмам [7] – через распутывание цепей и через их разрыв. Ранее [8] были предприняты попытки спектроскопическим методом оценить количество возникающих разрывов в

ПЭНП и было показано, что при увеличении степени одноосного деформирования от 200 до 400% количество возникающих разрывов на единицу объема возрастает от 1×10^{-17} до 2×10^{-17} см⁻³. Мы предполагаем, что процесс развития пористой структуры полимеров протекает по смешанному механизму, т.е. часть цепей распутывается, а часть рвется, при этом образуются свободные радикалы, причем вероятность процессов разрыва возрастает с увеличением степени деформации. Образовавшиеся свободные радикалы могут либо взаимодействовать с молекулами кислорода (зарождение окислительных центров), либо участвовать в реакции рекомбинации с другим макрорадикалом (образование полимерных цепей). Это приводит к химической модификации исследуемого полимера, что и находит отражение в изменении характера горения пористых пленок ПЭ по сравнению с блочным ПЭ.

Таким образом, высокодисперсное состояние полимеров, возникшее в процессе одноосного деформирования ПЭ в присутствии изопропанола, существенно влияет на термоокисление ПЭВП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Duan D.-M., Williams J.G. // *J. Mater. Sci.* 1998. V.33. P. 625.
2. Bakeev N.F., Volynskii A.L. *Solvent Crazing of Polymers*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
3. Синеви́ч Е.А., Праздничный А.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. № 2. С. 276.
4. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.М., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // *Высокомолек. соед. А.* 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
5. Hirata T., Kawamoto S., Okuro A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1991. V. 42. P. 3147.
6. Abdouss M., Sharifi-Sanjani N., Bataille P. // *Pure Appl. Chem. A.* 1999. V. 36. № 10. P. 1521.
7. Han H.Z.Y., McLeish T.C.B., Duckett R.A., Ward N.J., Johnson A.F., Donald A.M., Butler M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 6. P. 1348.
8. Марихин В.А., Мясникова Л.П. // *Карбоцепные полимеры*. М.: Наука, 1977. С. 154.

Thermooxidative Degradation of Porous Solvent-Crazed Polyethylene

E. S. Trofimchuk*, M. Yu. Yablokova**, N. I. Nikonorova*,
A. V. Antonov**, A. L. Volynskii*, and N. F. Bakeev*

* *Department of Chemistry, Moscow State University,
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia*

** *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The effect of the parameters of porous structure of HDPE prepared by the method of delocalized solvent crazing on the processes of thermal oxidative destruction and combustion was studied. According to TGA, with increasing the effective porosity, the weight loss of the polymer commences at lower temperatures; as orientational order is increased, temperature corresponding to the maximum weight loss rate increases by ~50°C as compared with that of the initial undeformed PE. In this case, one may observe a dramatic change in the character of combustion of porous matrices compared to the bulk samples: dripping processes are suppressed, and coke formation takes place.