

Л. С. Шибряева, А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский,  
Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов

## ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА СТРУКТУРУ И ДЕСТРУКЦИЮ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

*Ключевые слова:* поли-3-оксибутират, полиэтилен высокой плотности, структура ориентированных смесей ПГБ-ПЭВП, межфазный слой, физико-механические параметры, фотоокисление, термоокисление ориентированных смесей ПГБ-ПЭВП.

*Изучена структура ориентированных образцов смесей ПЭВП-ПГБ, содержащих 10 вес % ПГБ. С помощью исследования зависимости ориентационных параметров от условий вытяжки, теплофизических параметров и физико-механических свойств смесей показано, что ориентационная вытяжка может привести к увеличению совместимости ПГБ и ПЭ, и возможности появления межфазного слоя. Исследованы процессы термо- термоокислительной и фотодеструкции смесей. Показано, что наличие межфазного слоя способствует инициирующему действию ПГБ на деструкционные процессы, что приводит к ускорению разрушения полимерной матрицы ПЭ.*

*Keywords:* poly-3-oxybutirat, high density polyethylene, structure of oriented mixes PHB-PEHD, interfacial layer, physical-mechanical parametres, photooxidation, thermooxidation of oriented mixes PHB-PEHD.

*The structure of oriented samples of mixes PEHD - PHB, containing 10 % PHB is studied. By means of research of dependence of orientation parametres from conditions of an extract, thermal parametres and physical-mechanical properties of mixes it is shown, that orientation stretching can lead to increase in compatibility PHB both PE, and possibilities of occurrence of interfacial layer. Processes termo – thermooxidation and photodestructions of mixes are investigated. It is shown, that interfacial layer presence promotes trigger action PHB on destructions processes that result ins to acceleration of destruction of a polymeric matrix of PE.*

### Введение

В гетерофазных системах, каковыми являются смеси ПГБ с синтетическими полимерами, большое влияние на свойства оказывают межфазные явления, проявляющиеся на границе раздела фаз. Известно, что термоокислительная и фотодеструкция смесей с ПГБ протекает по радикально-цепному механизму окисления кислородом с участием перекрестных реакций между компонентами смеси [1-5]. В этом случае основными факторами, определяющими механизм и кинетику деструкции материала, будут структура компонентов, протяженность границы раздела фаз и строение межфазного слоя [6-9].

Ориентационная вытяжка полимера с ПГБ может оказывать влияние на каждый из вышеперечисленных физических факторов [10 - 14]. Очевидно, что кинетика и механизм деструкционных процессов, развивающихся в ориентированных смесях полимеров с ПГБ, будут определяться характером изменения исходной структуры смеси в ходе ориентационной вытяжки. Также известно, что строение ПГБ определяет механизм деструкции самого полимера. Таким образом, ориентационная вытяжка смеси может изменить характер химических реакций, протекающих в ПГБ, определяя тем самым инициирующее или ингибирующее действие будет оказывать ПГБ на процесс, протекающий в соседнем компоненте, на кинетику деструкции как второго компонента смеси, так и смеси в целом.

Таким образом, ориентационная вытяжка может оказать влияние на деструкцию смесей ПЭВП с ПГБ путем изменения структуры смеси и химического механизма процесса.

Целью данной работы является установление влияния ориентационной вытяжки на структуру и свойства смеси ПЭВП с ПГБ.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили пленки смесей на основе полиэтилена высокой плотности марки Borstal MB 6561 (ПЭВП) и полигидроксибутирата фирмы «Biomer» Germany Lot 16F (ПГБ). Содержание ПГБ в пленках составило 10% масс. Пленки получали из порошков (15-30 мкм), методом экструзии с раздувом. Использовали ПЭВП марки (273-73), ПТР = 3.0-5.0 г/10 мин, средневязкостная молекулярная масса равна 200 тыс., плотность 0.95г/см<sup>3</sup>. Разрушающее напряжение при разрыве составило 22 - 33 МПа, относительное удлинение при разрыве - 200 - 900 %. Основные характеристики ПГБ: ПТР = 3,2-3,6 г/10 мин (T=185°C, нагрузка 2,16 кг), средневязкостная молекулярная масса = 250 тыс., плотность 1.25г/см<sup>3</sup>, разрушающее напряжение при растяжении не менее 35 – 40 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 5 - 7 %; модуль упругости 3,5ГПа, температура стеклования 5 - 10°C, температура плавления изменяется в интервале 173 ÷ 180°C. Степень кристалличности - 65 ÷ 80 %. Пьезоэлектрический коэффициент составляет 1.67.

Процесс смешения ПЭВП и ПГБ проводили при температуре 140°C для того, чтобы не подвергать плавлению ПГБ (175°C) и тем самым не снижать его термостабильность. Скорость вращения валков составила 50 об/мин, время смешения 1 мин. Полученные композиции в виде кусков были измельчены в лабораторной ножевой дробилке. Из измельченной массы методом экструзии с раздувом

была приготовлена рукавная пленка. Экструдирование проводили на одношнековом экструдере с кольцевым зазором. Использовали следующие технологические режимы переработки: скорость вращения червяка 60 об/мин, температуры цилиндра экструдера:  $T_I = 175^\circ\text{C}$ ,  $T_{II} = 185^\circ\text{C}$ ,  $T_{III} = 190^\circ\text{C}$ , температура на головке экструдера:  $T_{\text{гол}} = 195^\circ\text{C}$ .

Образцы полученной экструзионной пленки были одноосно ориентированы на машине "INSTRON 1122" при температурах: 70, 80, 90,  $100^\circ\text{C}$ . Скорость движения зажимов составила 100 мм/мин. Размеры образцов: длина рабочего участка  $l = 2$  см, ширина = 2,5 см.

Показатель степени вытяжки – параметр (фактор) ориентации  $\Delta n$  полимерных макроцепей, устанавливали методом двойного лучепреломления.

Физико-механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma_p$ , МПа) и относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ , %) определяли на универсальной разрывной машине "EZ-40" при скорости растяжения 100 мм/мин при комнатной температуре

Исследование стойкости полимера к воздействию УФ-облучения в климатических условиях проводили в камере искусственной погоды Neitron 3001 (Германия) при  $T = 23^\circ\text{C}$ ; время облучения  $\tau = 500$  часов при влажности 60%,  $P_{\text{атм}}$ ; расстояние от лампы до образца составляло 35 см. Использовалась ртутная трубчатая лампа высокого давления типа ДРТ 375 (ТУ16 – 535.280 – 69). Основные технические данные: номинальная мощность 375 Вт; номинальное напряжение на лампе 120 В; рабочий ток лампы, 3,7 А, Лучистый поток при  $\lambda = 240\text{--}320$  Нм не менее 30 Вт, напряжение питания составляло 220 В.

Теплофизические параметры ПЭВП и смеси ПГБ с ПЭВП получали методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-10М. Скорость сканирования составляла 16 град/мин, навеску варьировали от 5 до 12 мг. Для определения степени кристалличности использовали величину теплоты плавления кристаллического ПГБ - 90 Дж/г, для ПЭВП – 295 Дж/г. Калибровку калориметра осуществляли по индию с  $T_{\text{пл}} = 156,6^\circ\text{C}$ . Этот же метод использовали для изучения процесса термо- и термоокислительной деструкции пленок. Для этого образцы нагревали до  $400^\circ\text{C}$  при скорости 16 град/мин. Масса навески также варьировалась в пределах 5-12мг.

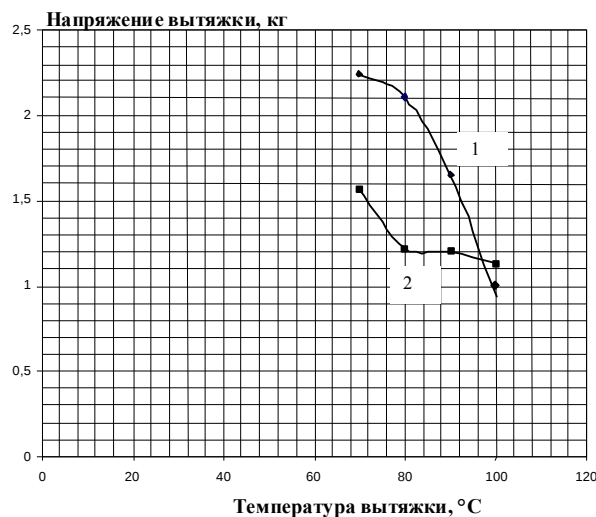
Погрешность определения температур составляла  $\pm 0,5$  град, теплоты плавления и кристаллизации  $\pm 10$  %. Ошибка в определении физико-механических показателей не превышала 15-20 %.

## Результаты и их обсуждение

### Структура ориентированных образцов ПГБ-ПЭВП

Структура ориентированных образцов, прежде всего, определяется фазовой морфологией смеси ПГБ-ПЭВП. Изначально смесь этих полимеров является смесью несовместимых

компонентов, т.е. гетерофазной системой. Поэтому механизм формирования новой структуры в ходе ориентационной вытяжки – процесс сложный. Об особенностях структуры ориентированных образцов смесей ПГБ-ПЭВП можно судить по зависимости величины приложенного напряжения от температуры вытяжки образца. Кривые таких зависимостей для пленок ПЭВП и смесей ПЭВП-ПГБ представлены на рис.1.



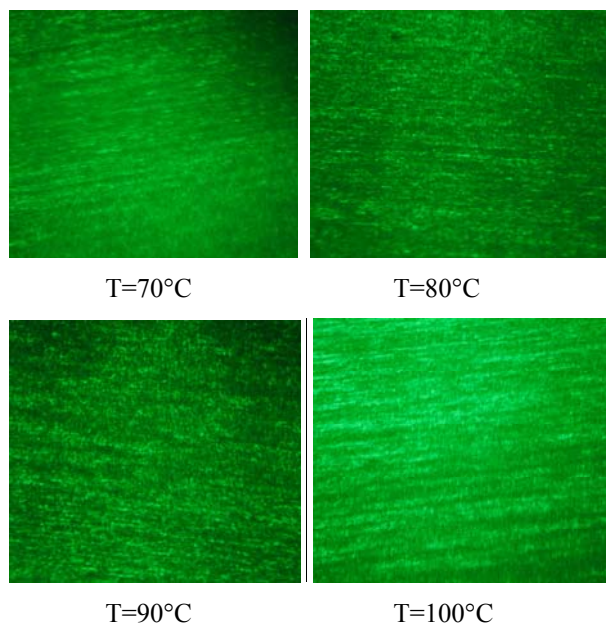
**Рис. 1 - Зависимость напряжения вытяжки пленок от температуры ориентации для ПЭВП (1) и смеси ПЭВП с 10 мас. % ПГБ (2)**

Из рисунка видно, что минимальное напряжение вытяжки для ПЭВП реализуется при  $100^\circ\text{C}$ , в то время как для смесевой пленки данный показатель устанавливается уже при  $80^\circ\text{C}$  и с повышением температуры от 80 до  $100^\circ\text{C}$  его величина меняется незначительно. Снижение температуры минимального напряжения, вероятнее всего, обусловлено появлением в исходных смесях разрыхленных областей, способных к деформациям при низких напряжениях. Такие области могли возникнуть либо на границе раздела фаз ПЭ-ПГБ в виде межфазного слоя, либо в фазах вследствие значительного разрушения надмолекулярной структуры компонентов. Тот факт, что в области температур 80 -  $100^\circ\text{C}$  величина напряжения меняется незначительно можно объяснить армирующим действием дисперсионной фазы ПГБ на ПЭ матрицу. Как видно из представленных ниже микрофотографий, сделанных с помощью оптического микроскопа (рис. 2), фаза ПГБ в ориентированном образце представляет собой микроволокна, вытянутые вдоль направления экструзии.

В случае образования межфазного слоя он может затруднять пластическую деформацию и ориентацию цепей. Действительно, это подтверждается данными зависимости фактора ориентации, определенного по коэффициенту двулучепреломления  $\Delta n$ , от температуры вытяжки для ПЭ и смесей. У последних величины фактора ориентации заметно ниже ( $\Delta n_{\text{смеси}} = 0,046 - 0,041$ ,

$\Delta n_{\text{ПЭВП}} = 0,059 - 0,047$  в интервале температур 70 – 100°C).

Для установления роли ориентационной вытяжки в формировании структуры смеси ПЭВП с ПГБ были определены теплофизические параметры изученных образцов. Данные, полученные с помощью ДСК, представлены в таблице 1. Как видно из таблицы, с увеличением степени вытяжки чистого ПЭВП не наблюдается значительных изменений температуры  $T_{\text{пл}}$  и теплоты  $\Delta H_{\text{пл}}$  ни первого, ни вторичного плавления (табл. 1). Ориентационная вытяжка не оказывает влияния также на температуру кристаллизации ПЭ.



**Рис. 2 - Микрофотографии поверхностей пленок ПГБ-ПЭВП, содержащего 10 вес. % ПГБ, ориентированных при разных температурах**

Анализ образцов прессованной пленки из чистого ПГБ подтвердил, что это высококристаллический полимер (степень кристалличности составила  $73 \pm 2\%$ ),  $T_{\text{пл}}$  кристаллитов ПГБ достигает 171-174°C. Так как ПГБ жесткоцепной полимер, из-за низкой сегментальной подвижности его цепей формирование кристаллитов из расплава ПГБ значительно затруднено. Поэтому, в результате перекристаллизации после первичного плавления в условиях, аналогичных для ПЭ, его степень кристалличности уменьшается практически в два раза (~до 44% (таблица 1)). При этом  $T_{\text{пл}}$  в максимуме пика упала на несколько градусов.

Смешение ПЭ с ПГБ приводит к росту  $T_{\text{пл}}$  ПЭВП на 2-3°C по сравнению с чистым ПЭ (таблица 1), по-видимому, за счет формирования более упорядоченной структуры кристаллитов. При ориентационной вытяжке с увеличением  $\lambda$  наблюдается тенденция к увеличению  $T_{\text{пл}}$  ПЭ. При повторном нагреве пленок  $T_{\text{пл}}$  ПЭ практически одинакова для всех образцов ( $131 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) (таблица 1), что может свидетельствовать об образовании в фазе

ПЭ кристаллитов со структурой, близкой к равновесной.

**Таблица 1 - Теплофизические параметры изотропных и ориентированных пленок смесей ПЭВП с 10 мас.% ПГБ**

| Состав         | $\lambda$ | тобл, мин | Режим        | $\Delta H$ , Дж/г | $\alpha$ , % | $T_{\text{пл}}$ (Ткр), °C |
|----------------|-----------|-----------|--------------|-------------------|--------------|---------------------------|
| 1              | 2         | 3         | 4            | 5                 | 6            | 7                         |
| ПЭВП           | 1         | 0         | 1 нагрев     | 125,45            | 42,52        | 128                       |
|                |           |           | охл          | 153,32            | 51,97        | 111,1                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 151,85            | 51,47        | 129,9                     |
| ПЭВП           | 4         | 0         | 1 нагрев     | 147,74            | 50,08        | 128,4                     |
|                |           |           | охл          | 176,39            | 59,79        | 111,2                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 155,28            | 52,64        | 129,1                     |
| ПЭВП           | 4         | 500       | 1 нагрев     | 168,90            | 57,25        | 126,6                     |
|                |           |           | охл          | 176,28            | 59,76        | 111,8                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 148,40            | 50,31        | 127,4                     |
| ПЭВП           | 6         | 0         | 1 нагрев     | 154,52            | 52,38        | 129,6                     |
|                |           |           | охл          | 171,17            | 58,02        | 110,6                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 152,33            | 51,64        | 129,6                     |
| ПЭВП           | 6         | 500       | 1 нагрев     | 195,90            | 66,41        | 124,1                     |
|                |           |           | охл          | 183,10            | 62,07        | 111,1                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 149,81            | 50,78        | 124,6                     |
| ПЭВП           | 8         | 0         | 1 нагрев     | 158,96            | 53,89        | 130,3                     |
|                |           |           | охл          | 175,11            | 59,36        | 111,6                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 158,33            | 53,67        | 128,9                     |
| ПЭВП           | 8         | 500       | 1 нагрев     | 175,17            | 59,38        | 125,6                     |
|                |           |           | охл          | 202,86            | 68,77        | 109,6                     |
|                |           |           | 2 нагрев     | 164,65            | 55,81        | 126,1                     |
| ПГБ медл охлад | 0         | 0         | 1 нагрев     | 64,39             | 71,54        | 171,6                     |
| Прессованный   |           |           | охл          | 37,83             | 42,03        | 85,1                      |
|                |           |           | 2 нагрев     | 66,16             | 73,51        | 168,6                     |
| ПГБ быст охлад | 0         | 0         | 1 нагрев     | 59,62             | 66,25        | 172,8                     |
| Прессованный   |           |           | охл          | 39,06             | 43,40        | 80,1                      |
|                |           |           | 2 нагрев     | 66,75             | 74,16        | 170,4                     |
| ПЭВП +ПГБ      | 1         | 0         | 1 нагрев ПЭ  | 121,65            | 41,24        | 131,1                     |
|                |           |           | 1 нагрев ПГБ | 17,69             | 19,65        | 172,6                     |

Окончание табл. 1

| 1            | 2 | 3   | 4                  | 5      | 6     | 7     |
|--------------|---|-----|--------------------|--------|-------|-------|
|              |   |     | Охл                | 167,90 | 56,92 | 111,1 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 147,90 | 50,13 | 132,1 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 4 | 0   | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 146,40 | 49,63 | 130,6 |
|              |   |     | 1<br>нагрев<br>ПГБ | 15,15  | 16,83 | 171,6 |
|              |   |     | охл                | 176,85 | 59,95 | 110,6 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 150,89 | 51,15 | 130,6 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 4 | 500 | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 168,71 | 57,19 | 128,1 |
|              |   |     | охл                | 182,97 | 62,02 | 110,1 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 171,97 | 58,30 | 128,1 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 6 | 0   | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 154,29 | 52,30 | 133,6 |
|              |   |     | 1<br>нагрев<br>ПГБ | 13,31  | 14,79 | 170,1 |
|              |   |     | охл                | 167,77 | 56,87 | 110,6 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 149,79 | 50,78 | 131,6 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 6 | 500 | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 179,67 | 60,91 | 128,1 |
|              |   |     | охл                | 165,03 | 55,94 | 109,6 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 162,01 | 54,92 | 127,6 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 8 | 0   | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 162,42 | 55,06 | 133,6 |
|              |   |     | 1<br>нагрев<br>ПГБ | 11,76  | 13,07 | 169,8 |
|              |   |     | охл                | 182,71 | 61,94 | 109,6 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 153,76 | 52,12 | 131,1 |
| ПЭВП<br>+ПГБ | 8 | 500 | 1<br>нагрев<br>ПЭ  | 169,08 | 57,32 | 128,1 |
|              |   |     | охл                | 202,37 | 68,60 | 110,6 |
|              |   |     | 2<br>нагрев        | 160,15 | 54,29 | 127,6 |

У компонента ПГБ в смесях с ростом  $\lambda$  наблюдается явно выраженное падение  $T_{пл}$ . Так у образца смеси с  $\lambda=1$   $T_{пл\text{ пгб}} = 172,6^\circ\text{C}$ , что соответствует температуре плавления чистого ПГБ, а у образца с  $\lambda=8$   $T_{пл\text{ пгб}} = 169,8^\circ\text{C}$ . Однако величина  $T_{пл}$  ПГБ осталась достаточно высокой, что говорит о неизменности модификации кристаллитов полимера.

Ориентационная вытяжка не приводит к значительным изменениям в теплоте как первого плавления кристаллитов ПЭ в смеси, так и второго по сравнению с первым (табл. 1). Следовательно,

степень кристалличности при первом и втором плавлении ПЭ компонента как по сравнению с чистым ПЭ, так и между образцами с разной степенью вытяжки не меняется (табл. 1).

В то же время кристалличность ПГБ в смесях резко падает. Так, у экструдированной пленки с  $\lambda=1$ , она уменьшилась почти в 4 раза и составила 19,7% (табл. 1.) Увеличение степени вытяжки образцов смеси приводит к уменьшению  $\Delta H_{1пл}$  и, следовательно, степени кристалличности ПГБ.

Падение степени кристалличности связано с негативным влиянием ПЭ-фазы на процессы кристаллизации ПГБ. Т.е. смешение ПГБ с ПЭ само по себе приводит к его аморфизации. При этом в процессе ориентации пленок происходит дополнительная аморфизация ПГБ. Причем чем выше степень вытяжки ПГБ, тем большая часть ПГБ аморфизуется. И этот факт можно объяснить тем, что пластическая деформация макроцепей ПГБ в процессе ориентационной вытяжки приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий ПГБ и ПЭ, следовательно, к формированию межфазного слоя. В этом случае межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси мешают формированию кристаллитов ПГБ и приводят к аморфизации полимера. Полученный вывод подтверждают данные атомно-силовой микроскопии (рис. 3), а также микрофотография поверхности образца, полученная с помощью оптической микроскопии (рис. 2).

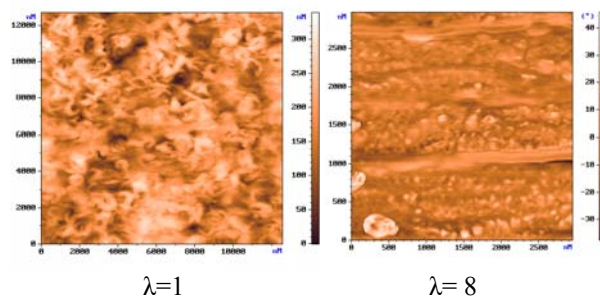


Рис. 3 - Микрофотографии, сделанные при помощи атомно-силовой микроскопии тех же пленок при  $\lambda = 1$  и  $\lambda = 8$

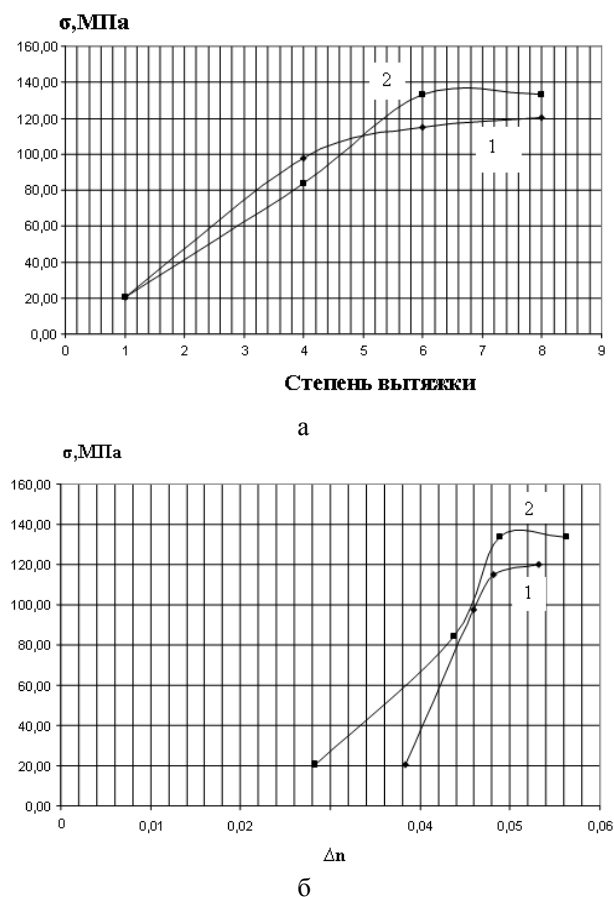
#### Физико-механические свойства

В работе были исследованы физико-механические свойства ориентированных пленок с разной степенью вытяжки.

На рис. 4 а представлены зависимости прочности пленки ( $\sigma$ ) от степени вытяжки для ПЭ и смесей. Для уточнения связи  $\sigma$  и показателей ориентации цепей на рис. 4б представлены аналогичные зависимости для коэффициента двулучепреломления.

Из рисунков видно, что прочность пленок линейно растет с увеличением степени вытяжки до  $\lambda=4$  у ПЭ и  $\lambda=6$  у смеси, затем с повышением степени вытяжки до  $\lambda=8$  прочность в случае ПЭ увеличивается незначительно, а в случае смеси не изменяется.

Зависимости относительного удлинения при разрыве от степени вытяжки пленок для величины  $\lambda$  и для коэффициента двулучепреломления показывают, что с ростом степени вытяжки до  $\lambda=6$  относительное удлинение пленок ПЭ резко уменьшается от 800%, а пленок смеси от 200% до 10%, и далее с увеличением степени вытяжки практически не меняется.



**Рис. 4 – а - Зависимость прочности пленок ПЭВП (1) и смеси ПЭВП с 10% ПГБ (2) от степени вытяжки; б - та же зависимость для ПЭВП (1) и смеси ПЭВП с ПГБ (2) от коэффициента двулучепреломления**

Для ПЭ это можно объяснить тем, что с увеличением степени вытяжки (ориентации) растет доля предельно выпрямленных проходных цепей полимера и, соответственно, уменьшается его способность к дальнейшей деформации в условиях эксперимента на растяжение. Исходные пленки смесей отличаются от гомополимера по величине относительного удлинения при разрыве примерно в 4 раза. Данный эффект можно объяснить отслоением полимера - матрицы от дисперсной фазы и образованием дефектов структуры у образцов с низкой  $\lambda$  или ростом концентрации перенапряженных проходных цепей - у образцов с высокой  $\lambda$  при растяжении смесевых пленок.

Анализ зависимостей модуля упругости пленок от степени вытяжки для величины  $\lambda$  и для коэффициента двулучепреломления показал монотонный рост (от 500 до 800 кг/см<sup>2</sup>) модуля упругости ПЭ пленок с увеличением степени

вытяжки от 1 до 6 с резким возрастанием  $E$  до 1500 кг/см<sup>2</sup> при степени вытяжки  $\lambda = 6 \div 8$ . В этом же диапазоне степеней вытяжки такой же резкий рост модуля упругости (с 600 до 1000 кг/см<sup>2</sup>) при растяжении наблюдается и у смесей пленок. Однако в интервале степеней вытяжки  $\lambda=1 \div 4$  модуль смесей практически не изменяется. Наиболее ярко различия между ПЭ и смесями проявляются на зависимостях модуля от коэффициента двулучепреломления.

Рост значения модуля упругости в высоко ориентированных образцах объясняется наиболее полной ориентацией макроцепей вдоль направления вытяжки пленок. При этом в случае гомополимера ПЭ материал обладает максимальной жесткостью из-за уплотнения аморфных областей в результате сближения выпрямленных участков макромолекул или проходных цепей. Что касается смесей полимеров, такое уплотнение, по-видимому, может происходить за счет взаимодействия макроцепей ПГБ и ПЭ в межфазных слоях в образцах с высокой степенью вытяжки.

При низких  $\lambda$  у ПЭ происходит накопление доли предельно выпрямленных цепей, а у смесей большой вклад в показатель модуля упругости может вносить деформация фазы ПГБ, в виде микрофибрилл, армирующих ПЭ матрицу.

Таким образом, представленные выше данные позволяют сделать вывод о том, что при больших деформациях макромолекул компонентов смеси в ходе ориентационной вытяжки может возникать межфазный слой. Строение этого слоя будет зависеть от условий ориентации и величины фактора ориентационной вытяжки полимера.

#### *Термо- и термоокислительная деструкция*

При исследовании термо и термоокислительной способности пленок ПЭВП было установлено, что термограммы как исходных, так и ориентированных образцов ПЭ характеризуются наличием одного эндотермического пика. Этот пик соответствует термодеструкции полимера. Начальная температура деструкции равна  $T=353,6^\circ\text{C}$ . В ориентированных образцах ПЭ, при увеличении степени вытяжки до  $\lambda=7$ , температура начала термодеструкции незначительно увеличивается, но при  $\lambda = 8$  резко уменьшается почти на  $20^\circ\text{C}$ , что вероятно связано с разрывом перенапряженных проходных цепей, образующихся при деформации полимера (табл. 2).

У чистого ПГБ также наблюдается только эндотермический пик, указывающий на протекание его термодеструкции. При этом начальная температура деструкции равна  $260^\circ\text{C}$ .

Смесь ПЭ с ПГБ в отличие от ПЭ и ПГБ подвергается не только термо-, но и термоокислительной деструкции, это следует из наличия на термограмме двух пиков: эндо- и экзотермического пика соответственно. У образца смеси с  $\lambda = 1$  термограмма имеет вид сходный с чистым ПЭ. В то же время, у образца с  $\lambda = 4$  появляется пик термоокисления в области  $226,6^\circ\text{C}$ , при температуре существенно меньшей в сравнении

с температурами термодеструкции чистых компонентов. Можно думать, что в этом образце наряду с термодеструкцией развивается термоокислительная деструкция ПЭ, которая, по-видимому, начинается с процесса окисления слабых перенапряженных связей в цепях полимера, образующихся при ориентационной вытяжке.

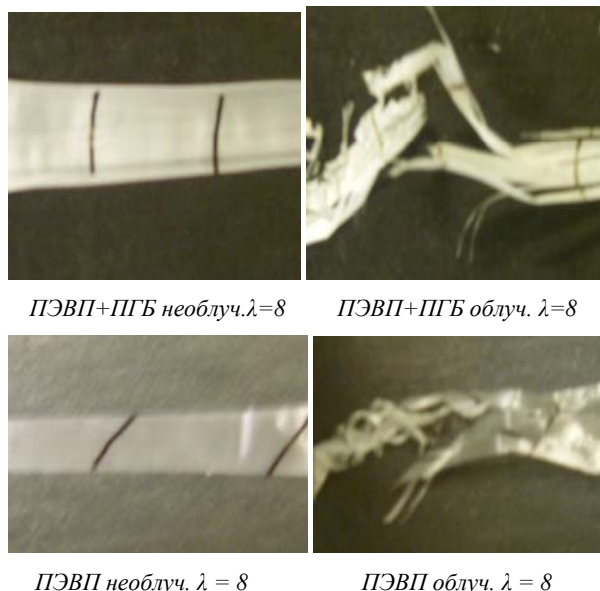
**Таблица 2 - Параметры термодеструкции пленок ПЭВП и ПЭВП+ПГБ, полученные методом ДСК**

| Состав   | $\lambda$ | Т начала деструкции ПЭ, °С | Температурный интервал деструкции ПГБ, °С |
|----------|-----------|----------------------------|-------------------------------------------|
| ПЭВП     | 1         | 353,6                      |                                           |
| ПЭВП     | 4         | 361,6                      |                                           |
| ПЭВП     | 6         | 364,1                      |                                           |
| ПЭВП     | 8         | 346                        |                                           |
| ПЭВП+ПГБ | 1         |                            |                                           |
| ПГБ      |           | 249,6                      |                                           |
| ПЭВП     |           | 353,6                      |                                           |
| ПЭВП+ПГБ | 4         |                            |                                           |
| ПГБ      |           |                            | 250,6-269,6                               |
| ПЭВП     |           | 226,6                      |                                           |
| ПЭВП+ПГБ | 6         |                            |                                           |
| ПГБ      |           |                            | 239,6-278,6                               |
| ПЭВП     |           | 222,6                      |                                           |
| ПЭВП+ПГБ | 8         |                            |                                           |
| ПГБ      |           |                            | 238,1-285,6                               |
| ПЭВП     |           | 221,6                      |                                           |

В то же время в образце смеси с  $\lambda = 4$  происходит значительное расширение температурной области деструкции ПГБ, по-видимому, обусловленное неэквивалентностью реакции разрыва макромолекул, т.е. присутствуют цепи с разной структурой и меняется скорость их термодеструкции. При  $\lambda = 6$  температурный интервал еще больше расширяется, при этом в образце начинает происходить окисление ПЭ (табл. 2). На термограмме образца смеси с  $\lambda = 8$  появляется еще один экзотермический пик при 255-255°С – который можно отнести к процессу термоокислительной деструкции ПГБ. Возможно, что появление экзотерм термоокисления ПЭ и ПГБ, а также изменение формы эндотермы деструкции с изменением степени ориентации цепей обусловлено межмолекулярным взаимодействием ПЭ и ПГБ в межфазном слое этих образцов. Важно отметить тот факт, что низкомолекулярные радикалы ПГБ, образующиеся в ходе термодеструкции при более низкой температуре, могут инициировать термоокислительную деструкцию ПЭ. Низкомолекулярные радикалы ПГБ также могут инициировать окисление макромолекул самого ПГБ. Этому способствует наличие межмолекулярных контактов ПЭВП-ПГБ, так как в этом случае происходит перенос свободной валентности, образующейся при термодеструкции ПГБ, как на макромолекулы ПЭ, так и на ПГБ.

## Фотоокислительная деструкция

Помимо деструкции ориентированных смесей ПЭ-ПГБ под действием высокой температуры и кислородной среды изучали процесс фотоокислительной деструкции. В результате фотоокисления наблюдалось снижение прочности пленок ПЭ, появлялись поверхностные микротрещины, величина которых возрастала с увеличением степени их вытяжки (рис. 5).



**Рис. 5 - Фотографии ориентированных облученных и необлученных пленок ПЭВП и ПЭВП+ПГБ**

В смесевых образцах этот эффект заметно усиливался, что было подтверждено исследованием структуры облученных пленок методом ДСК (табл. 1).

Анализ данных, полученных при изучении облученных пленок ПЭВП и ПЭВП+ПГБ разной степени вытяжки, выявил, что облучение ориентированных образцов сначала приводит к росту степени кристалличности ПЭВП как чистого, так и компонента смеси. Как известно, структурные перестройки при облучении образцов: изменение содержания выпрямленных цепей в полимере и их кристаллизацию вызывает процесс окисления. При облучении смеси степень кристалличности ПЭ повышается в большей степени по сравнению с чистым ПЭВП, за исключением образца с  $\lambda=8$  (табл. 1). Это может быть связано с большей скоростью окисления аморфных областей и, следовательно, окислительной кристаллизации, сопровождающий этот процесс.

С ростом длительности облучения степень кристалличности обоих компонентов начинает падать. С увеличением степени вытяжки этот эффект усиливается. При этом пик плавления ПГБ - компонента исчезает. Можно думать, что облучение образцов смеси разрушает кристаллическую структуру ПГБ, что влечет за собой разрушение кристаллитов ПЭ-компонента, т.е. в образцах

существует взаимодействие компонентов на межмолекулярном уровне.

Помимо степени кристалличности облучение приводит к снижению  $T_{пл}$  ПЭ-компонента в смесях. При этом величины  $T_{пл}$  в окисленных образцах с разной степенью вытяжки практически одинаковы. Т.е. величина падения  $T_{пл}$  при больших степенях вытяжки в результате облучения больше, чем при малых ( $\lambda = 4$  (табл. 1)), что свидетельствует о большей степени разрушения кристаллитов. Однако разрушение кристаллитов происходит на фоне докристаллизации аморфных областей, происходит разрушение крупных кристаллитов и формирование мелких с более низкой  $T_{пл}$ . Наличие этого процесса доказывает увеличение степени кристалличности ПЭ-компонента в смеси по сравнению с необлученными образцами. Причем разница в значениях степени кристалличности при сравнении облученных и необлученных образцов с  $\lambda = 6$  и 8, меньше, чем у образца с  $\lambda = 4$  (табл. 1). Этот факт указывает на то, что в образцах с высокой степенью вытяжки разрушение кристаллитов происходит с большей скоростью, чем в образцах с малой степенью вытяжки. Т.е. чем теснее контакт ПЭ и ПГБ (в образцах с большей степенью вытяжки), тем быстрее разрушаются кристаллиты.

Тот факт, что разрушение кристаллитов происходит на фоне окислительной кристаллизации, подтверждается данными таблицы 1. Из них видно, что  $T_{кр}$  при облучении смесевых образцов не изменяется, в то же время  $T_{пл}$  падает. Падение температуры плавления означает разрушение кристаллитов, но это должно приводить к падению  $T_{кр}$ . Однако в нашем случае  $T_{кр}$  не меняется, что может быть при одновременном протекании разрушения кристаллитов и окислительной кристаллизации.

Таким образом, совокупность полученных данных по характеру изменения структуры в ходе ориентационной вытяжки смесей ПГБ-ПЭВП и их свойствам позволяет заключить, что ориентационная вытяжка смеси ПГБ-ПЭВП способствует увеличению совместимости компонентов и формированию межфазного слоя. Это в свою очередь приводит к изменению кинетики и механизма процессов деструкции, протекающих в смесях.

## Литература

1. Шибряева Л.С., Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Попов А.А. Влияние структурных факторов на процесс

автоокисления смесей полипропилена и полиэтилена высокой плотности. // Пластические массы. 1998. № 1. С. 9-16.

2. Ольхов А.А., Шибряева Л.С., Тertyшная Ю.В., Иорданский А.Л. Термоокисление смесей на основе полигидроксibuтирата и двойного этиленпропиленового сополимера. // Хим. физика. 2003. Т.22. № 7. С.10-13.
3. Тertyшная Ю.В., Шибряева Л.С. Особенности процесса окисления композиций на основе полиэтилена низкой плотности и поли-3-оксibuтирата. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т.46. № 7. С. 1205-1210
4. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия. 1979. 344 с.
5. Ольхов А.А., Иванов В.Б., Власов С.В., Иорданский А.Л. // Пласт. массы. 1998, № 6, с. 19.
6. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. К теории химических реакций в смесях полимеров. Межцепные эффекты и взаимодиффузия. // Высокомолек. соед. А. 1997 Т.39. № 1. С. 8 – 16.
7. Ольхов А.А., Шибряева Л.С., Иорданский А.Л., Власов С.В., Логинова С.А. Влияние дисперсности полигидроксibuтирата на термоокисление саморазрушающихся композиционных пленок на основе ПЭНП. // Пласт. массы. 2000. №4. С.19-21.
8. Шибряева Л.С., Попов А.А. Влияние строения межфазного слоя на термоокисление смесей изотактического полипропилена и тройного этиленпропиленового сополимера. // Химическая физика. 2001. Т.20. № 1. С.47-55.
9. Шибряева Л.С., Лунис Г.В., Монахова Т.В., Попов А.А. Структура и термоокисление двойных этиленпропиленовых сополимеров. // Хим. физ. 2002. Т.21. №.2. С. 77 – 89.
10. Озерин А.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С. Кинетика изменения размеров кристаллитов и большого периода в ориентированном полиэтилене непосредственно при температуре отжига. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т.22. № 8. С.1808 – 1813
11. Нуралиев Давлатбек. Влияние температуры и упругого растяжения на надмолекулярную структуру аморфно-кристаллических полимеров. / Дис..канд. физ.-мат. наук. Душанбе, 1992г.168 С
12. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Крючков А.Н., Кнунянц М.И., Прут Э.В. Межфазные взаимодействия в изотропных и ориентированных композициях на основе полипропилена и полиэтилена высокой плотности. // Механика композитных материалов. 1988. №4. С.609 – 615.
13. Попов А. А., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., Химия, 1987.
14. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.:Наука, 1988

© Л. С. Шибряева - Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, А. А. Ольхов - Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, А. Л. Иорданский - Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Г. Е. Заиков - Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, Х. С. Абзальдинов – Казанский национальный исследовательский технологический университет, ov\_stoyanov@mail.ru.