

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

УДК 678.03

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА СТРУКТУРУ И ДИНАМИКУ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЛАКТИДА С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

© 2021 г. Ю. В. Тертышная^{1, 2*}, С. Г. Карпова¹, М. В. Подзорова²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: terj@rambler.ru

Поступила в редакцию 20.11.2020;

после доработки 25.12.2020;

принята в печать 20.01.2021

В работе исследовано влияние озона на структурно-динамические характеристики полимерных смесей полилактид – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) различного состава. Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что сегментарная подвижность в аморфной фазе выше в смесях с преобладанием полиэтилена. После озонирования при $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 16 ч время корреляции вращения зонда снижается для всех образцов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определено, что температура плавления полилактида уменьшается на $2\text{--}4^\circ\text{C}$, температура стеклования – на $1\text{--}3^\circ\text{C}$, при этом степень кристалличности увеличивается на $3\text{--}6\%$. В процессе озонирования у ПЭНП наблюдается снижение теплофизических характеристик.

Ключевые слова: озон, полилактид, полиэтилен, время корреляции, теплофизические характеристики.

DOI: 10.31857/S0207401X21090090

ВВЕДЕНИЕ

В результате переработки полимеров, а также при эксплуатации полимерных материалов на них оказывают влияние различные агрессивные факторы. К одному из них относится озон, который инициирует процессы деградации, протекающие в полимерах. Основная роль в цепных реакциях окисления принадлежит пероксидным и гидропероксидным соединениям, которые образуются на первых стадиях окисления, но данные соединения являются неустойчивыми, поэтому они быстро распадаются на свободные радикалы и дают начало новым цепям окислительных реакций.

Озон – один из самых мощных окислителей. Он вызывает окислительную деструкцию различных материалов, в результате чего в большинстве случаев они теряют свои эксплуатационные свойства [1]. Следует отметить, что озон может быть полезным или вредным в зависимости от того, где он находится в атмосфере. Озон в стратосфере образует важный и очень эффективный защитный барьер от вредного ультрафиолетового излучения. Однако тропосферный озон вреден для здоровья человека и растительности [1, 2].

В то же время озонирование является одним из эффективных способов очистки сточных вод [3], а также успешно применяется в медицинских целях при дезинфекции [4]. Исследователи доказали, что озон может детоксифицировать микотоксины и

убивать бактерии [5–7]. Область применения озона не ограничивается медициной, он также может быть использован для модификации поверхности материалов. В случае с полимерами обработка поверхностного слоя озоном улучшает его адгезионные свойства, а также позволяет вводить в полимер специфические функциональные компоненты [8–10], благодаря чему последний обретает новые свойства. Процесс деградации, инициируемый озоном, рассматривался в работах [8, 11, 12] в отношении различных видов полимеров. Биоразлагаемые полимеры, а также композиционные материалы на их основе все активнее применяются во многих областях, поэтому процессы их старения и разрушения под действием агрессивных факторов, в том числе озона, необходимо исследовать и анализировать [13].

В данной работе проведено исследование влияния озона на смеси полилактид – полиэтилен низкой плотности (ПЛА–ПЭНП). Полилактид – термопластичный линейный полиэфир, получаемый из возобновляемых источников сырья: отходов зернового и свекловичного производств [14]. Полилактид совместим с организмом человека, хорошо подвергается гидролитической деградации не только в дистиллированной воде, но и в других средах [15–18]. Однако у него есть недостаток – низкое значение относительного удлинения [19]. Для улучшения механических свойств в матрицу

ПЛА вводят различные типы наполнителей или полимеры других классов. В представленной работе использовался синтетический крупнотоннажный полиолефин — полиэтилен низкой плотности, смешение с которым позволит улучшить эластичность ПЛА, расширить сферу применения полимерного материала, а также сохранить способность к разрушению в окружающей среде, свойственную ПЛА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В работе были исследованы пленки на основе биоразлагаемого полимера — полилактида марки 4032D производства компании Nature works (США) со среднечисловой молекулярной массой $1.7 \cdot 10^5$ г/моль, с плотностью 1.24 г/см³ и показателем текучести расплава (ПТР), равным 3–4 г/10 мин, а также пленки синтетического полимера — полиэтилена низкой плотности компании НефтехимСэвилен (Россия) с молекулярной массой $2.0 \cdot 10^5$ г/моль, плотностью 0.919 г/см³ и ПТР = 1.5 – 2.0 г/10 мин. Предварительное смешение осуществляли в течение 5 мин в смесителе роторного типа (Россия) при $T = (180 \pm 2)^\circ\text{C}$ и скорости вращения роторов 20 об/мин. Затем полученный материал измельчали. Пленочные образцы толщиной 100–110 мкм при температуре $T = 180$ – 182°C получали методом прессования на гидравлическом прессе ПРГ-10 (Россия) с электронным блоком для нагрева плит. Содержание ПЛА в смеси было следующим: 20, 30, 50, 70, 80, 100 мас. %.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Теплофизические характеристики определяли на дифференциальном сканирующем микрокалориметре NETZSCH POLYMA 214 (Германия). Нагревание и охлаждение образцов осуществлялось в температурном диапазоне 30–200°C при скорости сканирования 10 град/мин. Навеска образца составляла (5 ± 0.3) мг. Точность измерения температуры была равна 0.1°C .

Величину степени кристалличности $\chi_{\text{кр}}$ рассчитывали по формуле

$$\chi_{\text{кр}} (\%) = 100 \left(\Delta H_{\text{пл}} / \Delta H_{\text{пл}}^* \right), \quad (1)$$

где теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{\text{пл}}^* = 93.1$ Дж/г [20], для полиэтилена $\Delta H_{\text{пл}}^* = 293$ Дж/г [21].

Электронный парамагнитный резонанс

Молекулярную динамику в аморфных областях полимеров исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование

проводили на спектрометре ЭПР-В (Россия). Стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО-1) вводили в пленки из паровой фазы при 50°C . Вращательную подвижность зонда определяли по времени корреляции τ_c , используя формулу [22]

$$\tau_c = \Delta H_+ \left[\left(I_+/I_- \right)^{0.5} - 1 \right] \cdot 6.65 \cdot 10^{-10}, \quad (2)$$

где ΔH_+ — ширина низкочастотной компоненты спектра, I_+/I_- — отношение интенсивностей низкочастотной и высокочастотной компонент соответственно.

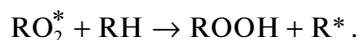
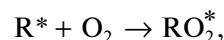
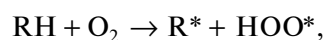
Озонирование

Озонирование пленочных образцов в течение определенного времени проводили при атмосферном давлении и $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в атмосфере озono-кислородной смеси с парциальной концентрацией озона, равной $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активаторами процесса старения полимеров являются озон, синглетный кислород, а также перекиси и гидропероксидные соединения, образующиеся в результате воздействия различных видов излучений, кислорода и т.д. Возможными источниками свободных радикалов могут служить примеси, остатки катализатора и продукты окисления, образовавшиеся в процессе получения образцов. В работе все образцы были получены в одинаковых условиях, т.е. обладали подобной термической историей.

Начальные стадии схемы окисления могут быть представлены в общем виде [23, 24]:



При действии озона на полимерный материал могут меняться многие характеристики полимерной матрицы, начиная от теплофизических и заканчивая видимыми дефектами поверхности (субмикро- и микротрещинами) при глубоких степенях протекания деструкционных процессов. В аморфно-кристаллических полимерах, как известно, процесс разрушения начинается в аморфной фазе. Такие изменения можно регистрировать методом ЭПР с помощью зонда-радикала. Известно, что метод ЭПР относится к важнейшим физическим методам исследования, связанным с изучением результатов взаимодействия молекул вещества с внешним магнитным полем. На рис. 1 представлены спектры ЭПР исходных образцов и после воздействия на них озона в течение 8 ч. Заметно,

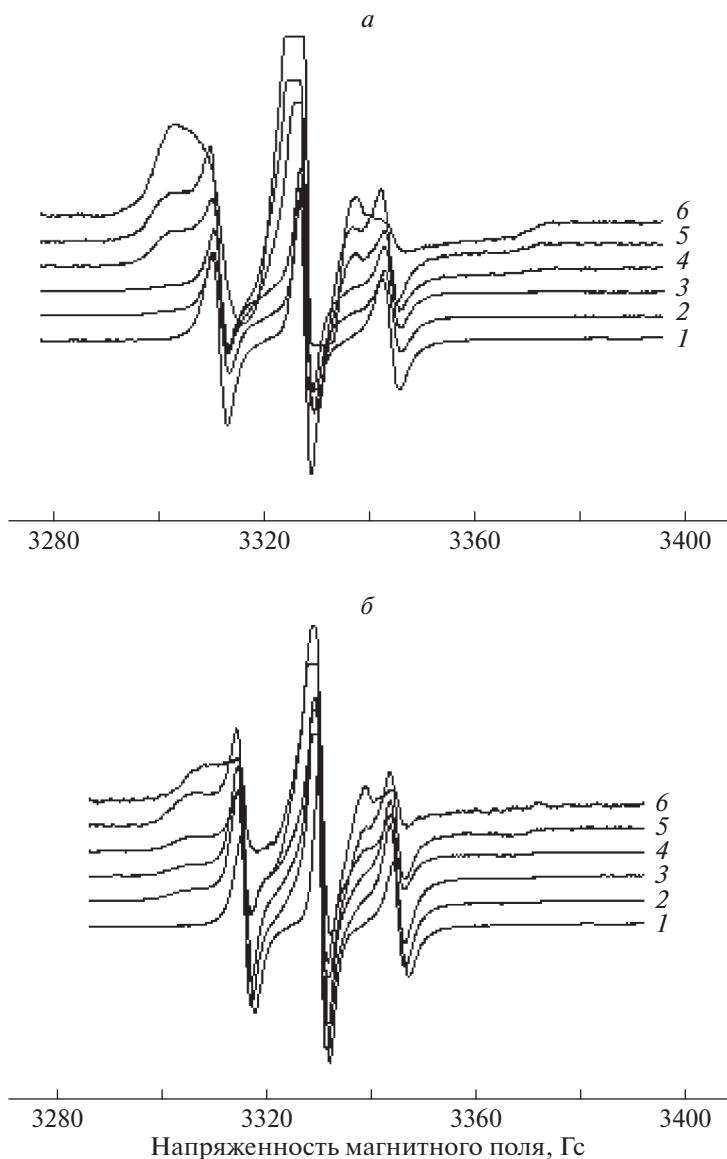


Рис. 1. ЭПР-спектры образцов смесей ПЛА–ПЭНП – исходных (а) и после воздействия озона в течение 8 ч (б) следующих составов (мас. %): 1 – чистый ПЛА, 2 – 20 : 80, 3 – 30 : 70, 4 – 80 : 20, 5 – 70 : 30, 6 – чистый ПЭНП.

что вид спектров-триплетов после процесса озонирования меняется, что говорит об изменениях в структурно-динамических параметрах смесей.

Согласно данным ЭПР проведен расчет времени корреляции τ_c по формуле (2) для образцов различных составов – исходных и после воздействия на них озона (табл. 1). Можно видеть, что в исходных смесях время корреляции вращения зонда в ПЛА на порядок выше, чем в ПЭНП, что свидетельствует о более плотной аморфной фазе и меньшей сегментарной подвижности ПЛА по сравнению с ПЭНП. Для смеси, содержащей 70 и 80 мас.% ПЛА, значение τ_c еще сохраняет порядок величины, характерный для 100%-ного содержания ПЛА, но для смесей, содержащих 50 мас.% ПЛА и

меньше, значение τ_c стремится к величине времени корреляции, полученной для ПЭНП. Отсутствие аддитивности значений τ_c в смесях подтверждает тот факт, что в них важную роль играют межфазные взаимодействия и гетерогенность системы. Зависимость концентрации зонда-радикала от состава смеси показана на рис. 2, согласно которому концентрация радикала значительно увеличивается с преобладанием ПЭНП в смеси, что говорит об уменьшении плотности аморфной фазы в вышеуказанных смесях и более легком проникновении радикала. В процессе озонирования значение τ_c уменьшается для всех образцов, что, возможно, является следствием частичного разрушения аморфной фазы, а также результатом

Таблица 1. Время корреляции зонда (ТЕМПО-1) в образцах смесей ПЛА/ПЭНП – исходных и после их озонирования

Содержание ПЛА в матрице, мас. %	$\tau_c \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$			
	исходные значения	озонирование в течение 4 ч	озонирование в течение 8 ч	озонирование в течение 16 ч
100	53.4	50.8	48.5	40.3
80	17.6	14.7	13.0	8.1
70	10.1	8.6	7.6	5.4
50	7.5	6.2	5.8	5.2
30	4.8	4.2	4.0	3.5
20	4.2	4.0	3.8	3.0
0	4.5	4.0	3.6	3.0

протекания окислительной деструкции и увеличения дефектности в аморфных областях смесей.

Для контроля теплофизических характеристик образцов смеси ПЛА–ПЭНП был использован метод ДСК. На рис. 3 представлена зависимость температуры стеклования (T_g) ПЛА от времени озонирования. Согласно эксперименту, величина T_g чистого ПЛА изменяется незначительно, а в смесях, содержащих 50 и более мас.% ПЭНП – уменьшается на 2–3°C, что, по-видимому, можно объяснить окислением ПЭНП, который активнее подвергается воздействию окисляющего фактора [25, 26]. После воздействия озона в течение 4 ч температура плавления и степень кристалличности ПЛА и ПЭНП практически не изменились, поэтому эти величины не приведены в табл. 2. После 8-часового действия озона наблюдается (табл. 2) снижение на 1–3°C температуры плавления ПЛА для

смесей, при этом для чистого ПЛА $T_{пл}$ не меняется. Степень кристалличности 100% ПЛА и смесей несколько увеличивается, что, вероятно, связано с частичным разрушением аморфной фазы. После озонирования в течение 16 ч тенденция к увеличению $\chi_{кр}$ полилактида сохраняется. Существует и другое объяснение: в работах [27, 28] показано, что для полилактида характерно наличие метастабильной кристаллической структуры. Воздействие внешнего фактора, например температуры, ультрафиолетового излучения, озона, возможно, способствует продолжению кристаллизации за счет разрыва напряженных проходных цепей, поэтому $\chi_{кр}$ полилактида увеличивается. В свою очередь, $\chi_{кр}$ чистого ПЭНП снижается на 5%, а смесей – чуть меньше, что может быть вызвано протеканием окислительного деструкционного процесса.

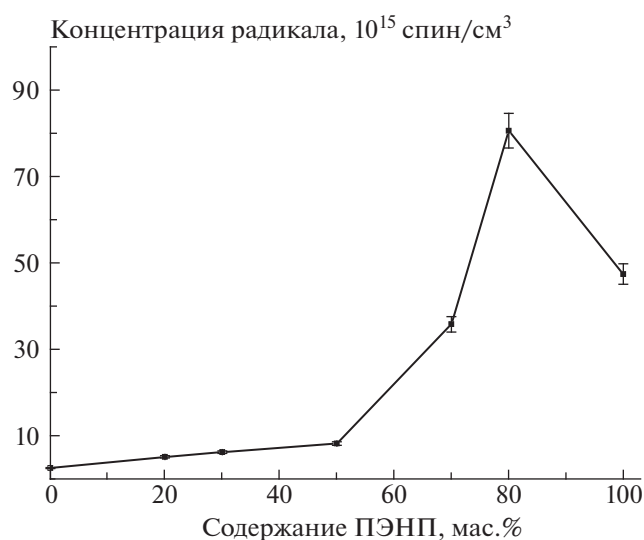


Рис. 2. Зависимость концентрации зонд-радикала от состава смеси ПЛА–ПЭНП.

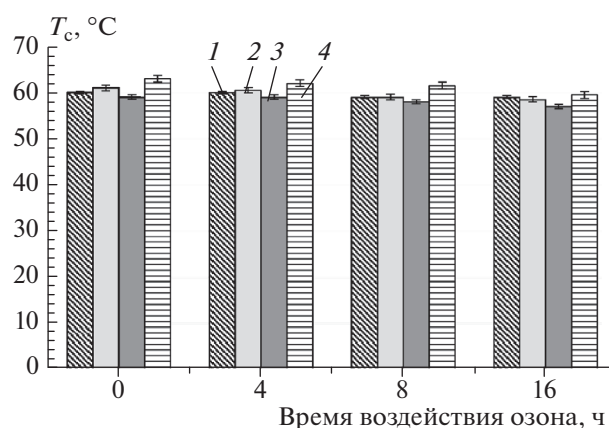


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПЛА от времени озонирования образцов смесей ПЛА–ПЭНП следующих составов (мас.%): 1 – чистый ПЛА, 2 – 70 : 30, 3 – 50 : 50, 4 – 30 : 70.

Таблица 2. Теплофизические характеристики образцов смесей ПЛА/ПЭНП – исходных и после их озонирования в течение 8 и 16 ч

Состав смеси ПЛА/ПЭНП, мас. %	$(T_{пл} \pm 0.1) ^\circ\text{C}$			$(\chi_{кр} \pm 0.7) \%$		
	исходные значения	после 8 ч озонирования	после 16 ч озонирования	исходные значения	после 8 ч озонирования	после 16 ч озонирования
100/0	165/–	165/–	164/–	45	47	50
80/20	164/104	162/103	161/101	40/17	42/15	44/14
70/30	163/103	161/102	160/101	39/17	43/14	45/13
50/50	164/103	162/102	160/100	51/19	53/17	56/16
30/70	164/104	162/103	160/99	50/16	52/14	56/12
20/80	163/103	162/103	159/100	41/18	43/17	45/15
0/100	–/104	–/102	–/100	21	17	14

Подобный эффект увеличения степени кристалличности ПЛА при действии озона наблюдали авторы работы [2]. Они исследовали длительное воздействие озона и показали, что величина $\chi_{кр}$ после озонирования в течение 1 мес увеличивается в 2 раза. Изменения, происходящие в полимерном материале при озоноллизе, определяли в [2] методом ИК-спектроскопии и обнаружили появление полосы при 1672 см^{-1} , которая относится к колебаниям $\text{C}=\text{C}$ -связи, вследствие чего была предложена схема воздействия озона на ПЛА (рис. 4).

Важно отметить, что авторы данного исследования наблюдали появление такой полосы (при 1654 см^{-1} с некоторым сдвигом) при действии УФ-излучения на смеси ПЛА–ПЭНП (рис. 5) [29]. Следовательно, можно говорить о том, что механизм образования $\text{C}=\text{C}$ -связи при разрушении ПЛА, известный как механизм Норриша II (рис. 4), проявляется при протекании окислительного процесса по радикальному механизму независимо от того, какой агрессивный фактор выступает инициатором: квант света или молекула озона [30]. В первом случае под действием света ($h\nu$) происходит

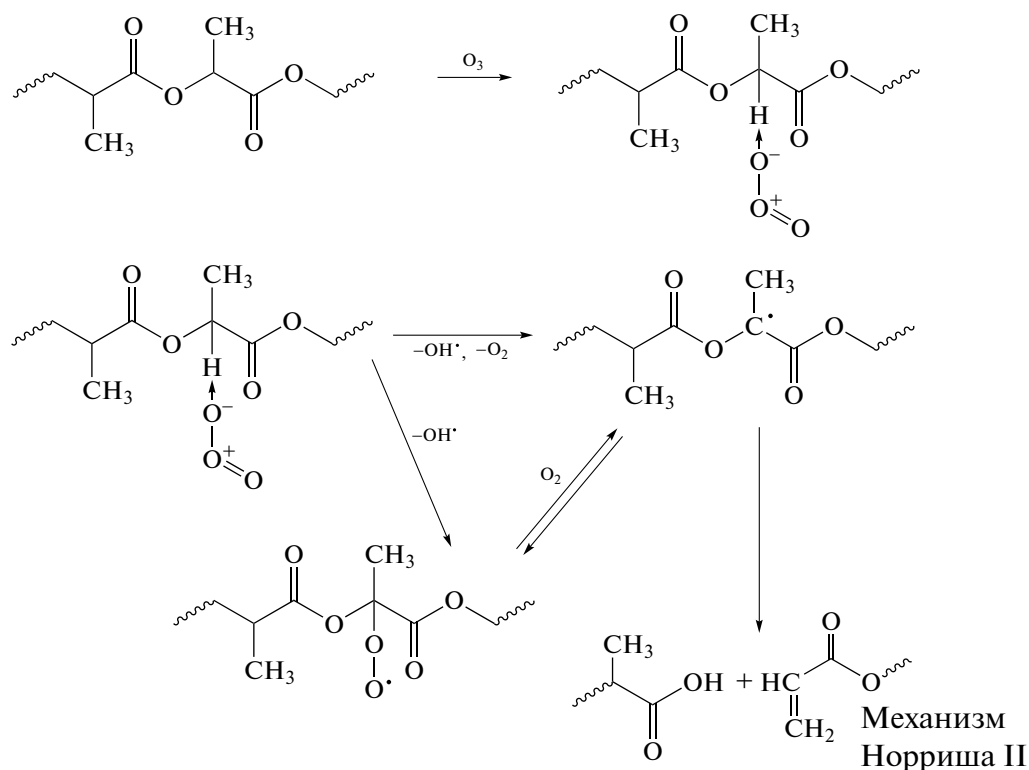


Рис. 4. Механизм воздействия озона на полилактид [2].

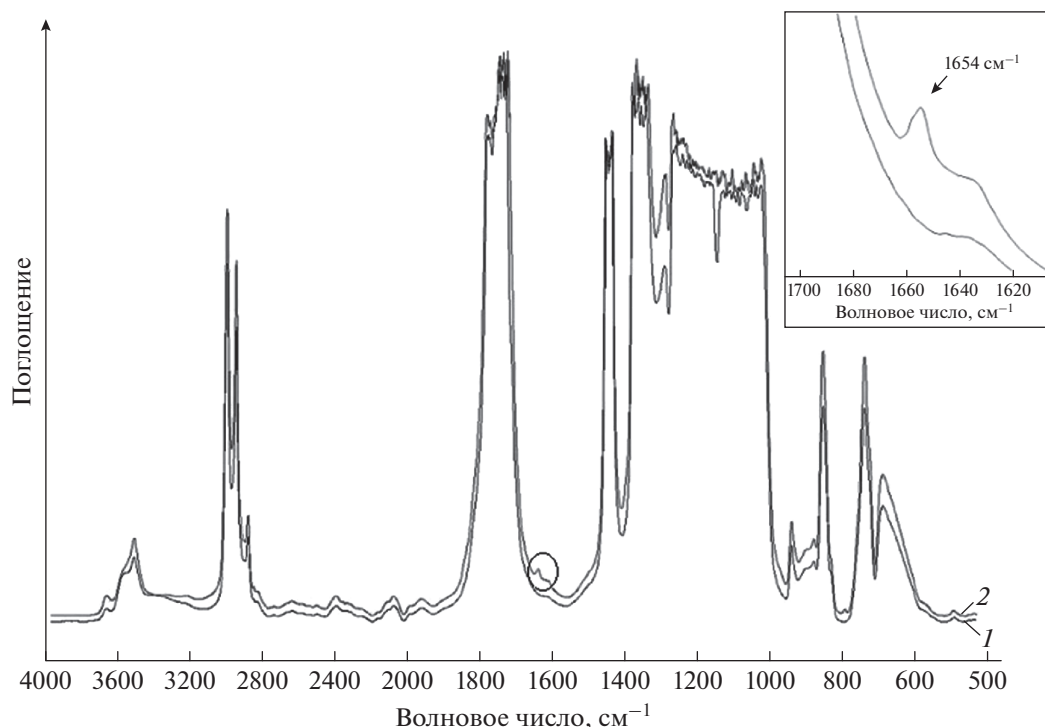


Рис. 5. ИК-спектр ПЛА до (1) и после (2) воздействия УФ-излучения в течение 50 ч ($\lambda = 254$ нм).

иницирование радикального фотоокислительного процесса; в случае озона происходит распад его молекулы: $O_3 \rightarrow O_2 + O^*$, и образуется радикал, который вступает в реакцию с полимером. Далее процесс протекает по радикальному механизму с образованием С=С-связи в матрице ПЛА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что воздействие озона на смеси ПЛА–ПЭНП вызывает увеличение степени кристалличности ПЛА и ее снижение для ПЭНП. Степень кристалличности ПЛА повышается с увеличением времени действия озона. Температуры плавления ПЛА и ПЭНП и температура стеклования ПЛА при этом несколько снижаются.

Методом ЭПР показано, что плотность аморфной фазы увеличивается, а сегментарная подвижность в смесях с преобладанием ПЛА снижается. В процессе озонирования время корреляции зонда-радикала уменьшается для смесей всех составов, меняется вид ЭПР-спектров образцов, что свидетельствует об изменениях в структуре, происходящих в аморфной фазе смесей ПЛА–ПЭНП.

При сопоставлении схем протекания процессов озонлиза и фотодеструкции в матрице ПЛА обнаружено, что разрушение полилактида происходит по одному и тому же механизму — механизму Норриша II.

Работа выполнена с использованием приборов Центра коллективного пользования (ЦКП ИБХФ РАН) “Новые материалы и технологии” и Центра коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова.

Работа поддержана внутренним грантом РЭУ им. Г.В. Плеханова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ge D., Zeng Z., Arowo M. et al. // Chemosphere. 2016. V. 146. P. 413; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.058>
2. Olewnik-Kruszkowska E., Nowaczyk J., Kadac K. // Polym. Test. 2016. V. 56. P. 299; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.030>
3. Zhou H., Liu J., Xia H. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 269. P. 245; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.116>
4. Wang L., Luo Y., Luo X. et al. // Food Control. 2016. V. 66. P. 137; <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.01.038>
5. Zeng Z., Zou H., Li X. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 229. P. 404; <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.018>
6. Huang C., Shi Y., Gamal El-Din M., Liu Y. // Intern. Biodeterior. Biodegr. 2016. V. 112. P. 31; <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.04.037>
7. Olewnik-Kruszkowska E., Nowaczyk J., Kadac K. // Polym. Test. 2017. V. 60. P. 283; <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.04.009>

8. *Verkuijlen R.O.F., Van Dongen M.H.A., Stevens A.A.E. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 290. P. 381; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.089>
9. *Mahfoudh A., Poncin-Epaillard F., Moisan M., Barbeau J.* // Surf. Sci. 2010. V. 604. P. 1487; <https://doi.org/10.1016/j.susc.2010.05.013>
10. *Delplanque A., Henry E., Lautru J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 280; <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.053>
11. *Meijers G., Gijsman P.* // Polym. Degrad. Stab. 2001. V. 74. P. 387; [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00160-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00160-4)
12. *Yue W., He R., Yao P., Wei Y.* // Carbohydr. Polym. 2009. V. 77. P. 639; <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.02.015>
13. *Miwa S., Ohtake Y., Kawahara S.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 128. P. 193; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.02.013>
14. *Garlotta D.* // J. Polym. Environ. 2001. V. 9. P. 63; <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
15. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 6. С. 84; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17060140>
16. *Piemonte V., Gironi F.* // J. Polym. Environ. 2013. V. 21. P. 313; <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0547-x>
17. *Тертышная Ю.В., Попов А.А.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 9. С. 42; <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2019-0-9-42-47>
18. *Olewnik-Kruszkowska E.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87; <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.009>
19. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Попов А.А.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 57; <https://doi.org/10.7868/S0207401X14090076>
20. *Lim L-T., Auras R., Rubino M.* // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820; <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
21. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В.* // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 6. С. 737; <https://doi.org/10.1134/S0044461819060069>
22. *Zhou X., Feng J.C., Yi J. J., Wang L.* // Materials & Design. 2013. № 49. P. 502; <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.069>
23. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М: Наука, 1988.
24. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990. 287 с.
25. *Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Монахова Т.В., Попов А.А.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 80; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19030105>
26. *Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Монахова Т.В., Попов А.А.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 9. С. 64.
27. *Okihara T., Okumura K., Kawaguchi A.* // J. Macromol. Sci. Phys. 2003. V. 42. P. 875.
28. *Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Шаталова О.В., и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2016. Т. 58. № 1. С. 54; <https://doi.org/10.7868/S2308112016010119>
29. *Тертышная Ю.В., Подзорова М.В.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 1. С. 57; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20010173>
30. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X>