

УДК 541.64:539.2:542.63

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА НА РАСТВОРИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ
ДИФФУЗИИ АНТИОКСИДАНТОВ

Н. Я. Рапопорт, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов,
В. З. Дубинский

Кристаллические полимеры структурно неоднородны и состоят из областей с различной степенью упорядоченности. Конкретная структура полимера определяется как его молекулярными характеристиками, так и предысторией исследуемого образца [1]. В настоящей работе исследована связь между надмолекулярной структурой полимера и такими практическими важными его характеристиками, как растворимость и коэффициент диффузии в нем низкомолекулярных антиоксидантов.

Экспериментальная часть

В работе использовали полипропилен (ПП) марки «Моплен» с молекулярным весом 73 000. Пленки прессовали в атмосфере аргона под давлением 100 кГ/см² (табл. 1) и в вакууме под давлением 0,02 кГ/см² (табл. 2). Надмолекулярную структуру регулировали, меняя режим кристаллизации и природу прессующих поверхностей. Режимы прессования пленок и соответствующие им структурные характеристики полимера приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Растворимость дифениламина в пленках ПП с различным размером сферолитов
при различных температурах

Режим кристаллизации	Диаметр сферолитов, мк	Температура насыщения, °С					
		60			135		
		ρ , г/см ³	D_{998}/D_{973}	$c \cdot 10^2$, моль/кг	ρ , г/см ³	D_{998}/D_{973}	$c \cdot 10^2$, моль/кг
Изотермическая, 145°, 3 часа	300	0,903	0,93	12,4	0,903	0,93	35,7
Резкое охлаждение расплава в жидком азоте (закалка)	<10	0,894	0,89	28,4	0,904	0,96	28,6

Структуру полимера характеризовали следующими параметрами: размером сферолитов или «транскристаллических» фибрill, который измеряли на микроскопе МИН-8; интегральной плотностью образца ρ , определенной по методу гидростатического взвешивания; степенью упорядоченности, определенной по соотношению интенсивностей полос поглощения 998 и 973 см⁻¹ в ИК-спектрах ПП (D_{998}/D_{973}) [2].

В качестве антиоксидантов использовали дифениламин (ДФА) (т. пл. 53°) и 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол), т. пл. 70°. Для определения растворимости антиоксидантов (с) пленки ПП выдерживали в атмосфере насыщенных паров антиоксиданта при фиксированной температуре в течение определенного времени; для достижения полного равновесия пленки выдерживали в парах антиоксиданта в течение месяца.

Таблица 2

Растворимость дифениламина в сферолитных и транскристаллических пленках ПП

Режим кристаллизации	Температура насыщения, °С	Прессующая поверхность					
		сталь			тэфлон		
		диаметр сферолитов, мк	ρ , г/см ³	$c \cdot 10^2$, моль/кг	длина фибриллы *	ρ , г/см ³	$c \cdot 10^2$, моль/кг
Изотермическая, 145°, 3 часа.	135	500	0,881	35,6	75	0,914	27,5
Медленное охлаждение расплава до комнатной температуры (0,3 град/мин)	135	от 75 до 250	0,898	26,7	100	0,904	20,3

* Длина фибриллы в транскристаллических пленках определяется половиной толщины пленки (вплоть до толщины 500 мк) (см. рис. 1, в).

Коэффициент диффузии определяли только для ионола. Для этой цели использовали радиоактивный ионол, меченный С¹⁴ в третичной группе. Измерения проводили по методу тонкого слоя, предложенному Жуховицким [3].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены данные по растворимости ДФА в крупносферолитных (рис. 1, а) и мелкосферолитных (рис. 1, б) пленках ПП при 60 и 135°. Выбор этих температур обусловлен следующим: при 60° диффузия паров антиоксиданта в ПП протекает с заметной скоростью, а процессы рекри-

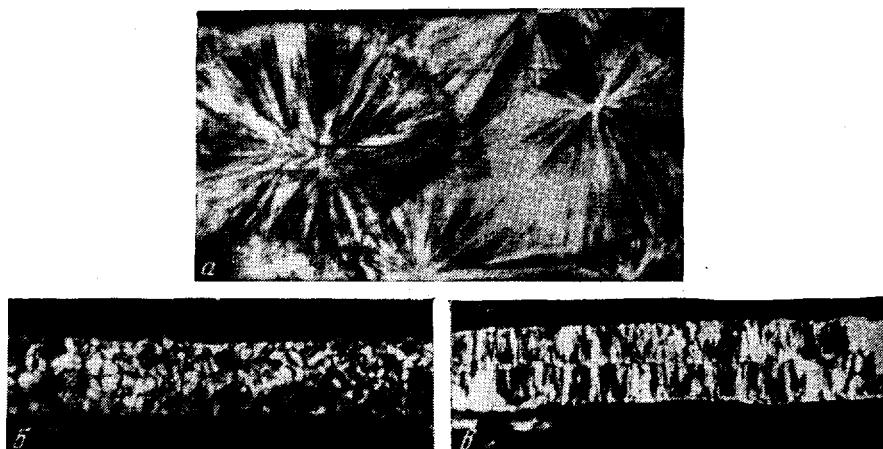


Рис. 1. Микрофотографии надмолекулярной структуры поперечных срезов пленок ПП, закристаллизованных из расплава (220°): а — изотермически, при 145°, 3 часа, прессующая поверхность — сталь; б — при резком охлаждении в жидком азоте, прессующая поверхность — сталь; в — изотермически, при 145°, 3 часа, прессующая поверхность — тэфлон

сталлизации идут еще чрезвычайно медленно, поэтому структура насыщаемых пленок определяется только условиями их прессования. При 135°, наряду с насыщением парами антиоксиданта, в пленках ПП могут протекать с заметной скоростью процессы рекристаллизации.

Как видно из табл. 1, при 60° растворимость ДФА в закаленных мелкосферолитных пленках ПП более чем в два раза выше, чем в изотермически закристаллизованных крупносферолитных пленках. Это коррелирует с более низкой плотностью и степенью упорядоченности в закаленных пленках и свидетельствует о том, что растворение происходит в основном в аморфных и слабоупорядоченных, дефектных областях кристаллического полимера.

При повышении температуры насыщения до 135° растворимость ДФА в крупносферолитных пленках возрастает почти в три раза. Поскольку структурные характеристики крупносферолитных пленок при этом не меняются, эффект связан, очевидно, только с повышением истинной растворимости антиоксиданта в полимере с ростом температуры. Однако для закаленных мелкосферолитных пленок растворимость ДФА при переходе от 60 к 135° почти не изменяется. Следовательно, возрастание растворимости с температурой компенсируется другим процессом, приводящим к снижению растворимости — процессом отжига закаленной пленки. Как видно из табл. 1, при отжиге происходит возрастание степени упорядоченности и плотности пленки. При этом размеры сферолитов и оптически видимая морфология не меняются, следовательно, падение растворимости при отжиге связано только с изменением внутренней структуры образца.

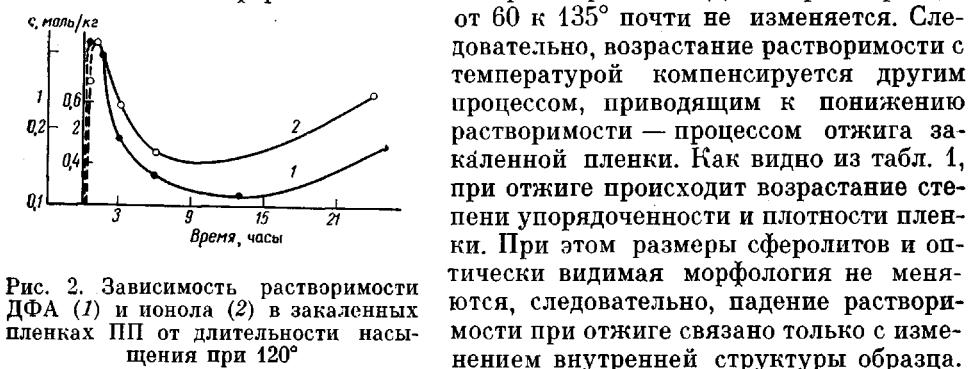


Рис. 2. Зависимость растворимости ДФА (1) и ионола (2) в закаленных пленках ПП от длительности насыщения при 120°

лизации в процессе отжига закаленной пленки проявляется особенно отчетливо в опытах по кинетике насыщения закаленных образцов ПП различными антиоксидантами (ДФА, ионолом). Насыщение проводили при 120° , поскольку при этой температуре проникновение антиоксиданта в пленку и рекристаллизация закаленной пленки протекают с соизмеримыми скоростями, что позволяет уловить на кривой насыщения четкие максимумы (рис. 2). Появление максимумов обусловлено вытеснением первоначально растворенного антиоксиданта из аморфных и слабоупорядоченных областей при их кристаллизации, что приводит к падению растворимости. Однако после достижения некоторого минимального значения растворимость антиоксидантов вновь начинает возрастать (рис. 2, правые ветви кривых). Последнее связано с медленно протекающим в отожженных пленках при 120° процессом рекристаллизации, в ходе которого происходит, с одной стороны, совершенствование кристаллической структуры, а с другой — увеличение дефектности пограничных областей. Действительно, данные малоуглового рассеяния рентгеновых лучей показывают, что в процессе отжига кристаллических полимеров при температурах, превышающих температуру первичной кристаллизации, происходит увеличение большого периода, что свидетельствует об увеличении длины складки в кристаллитах [4, 5]. При этом «проходные» цепи, первоначально связывавшие между собой отдельные кристаллиты и повышавшие плотность дефектных пограничных областей, включаются в новые кристаллиты с большой длиной складки, а плотность дефектных участков падает, что и приводит к возрастанию растворимости антиоксидантов.

К сожалению, интегральная плотность полимера не дает информации о структуре дефектных областей, поскольку зависит также от их общего количества и степени упорядоченности в кристаллических областях полимера. Растворимость же антиоксиданта в полимере определяется, как следует из приведенных данных, именно степенью дефектности неупорядоченных областей полимера и поэтому является чувствительным тестом на структуру дефектных областей.

Представляло интерес выяснить, в каких именно дефектных областях полимера локализована основная часть растворенного антиоксиданта.

Долю антиоксиданта, растворенного в межсферолитных дефектных участках, оказалось возможным оценить, переходя от сферолитных образцов полимера к «транскристаллическим» [6], закристаллизованным в идентичном режиме. «Транскристаллическая» структура возникает при кристаллизации ПП между двумя зародышебобразующими поверхностями (пленками тефлона, [7]) и состоит из почти параллельно упакованных фибрилл, растущих навстречу друг другу с поверхности в глубь пленки. В этом случае, вместо развитых поверхностей раздела между сферолитами, возникает одна плоская поверхность раздела, площадь которой равна площади пленки (рис. 1, в). Внутренняя же структура фибрилл, составляющих как сферолиты, так и транскристаллические пленки, при идентичных условиях кристаллизации должна быть примерно одинаковой.

Таблица 3

Коэффициенты диффузии ионола в пленках ПП различной структуры при 75°

Режим кристаллизации	Прессующая поверхность	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^8$, см ² /сек	ρ , г/см ³
Изотермическая, 145°, 3 часа	Сталь	0,83	0,881
То же	Тефлон	2,10	0,914
Резкое охлаждение расплава в жидким азоте	Сталь	0,47	0,894
Отжиг закаленной пленки при 145°, 3 часа	—	0,77	0,904

Оказалось, что растворимость ДФА в транскристаллических пленках составляет примерно 80% от растворимости его в сферолитных пленках, закристаллизованных в идентичном режиме табл. 2.

Поскольку внутренняя структура кристаллитов и пограничных областей примерно одинакова, различие в растворимости связано, очевидно, с различной протяженностью границ раздела. Следовательно, лишь около 20% растворенного антиоксиданта сосредоточено в пограничных межсферолитных участках, остальные 80% локализованы внутри сферолитов, в межфибрillных и дефектных внутрифибрillных областях.

Изложенные результаты хорошо согласуются с полученными нами данными по измерению коэффициентов диффузии ионола в пленках ПП различной структуры (табл. 3). Так, коэффициент диффузии в закаленных мелкосферолитных пленках почти в два раза ниже, чем в изотермически закристаллизованных крупносферолитных. Это связано с тем, что в крупносферолитных пленках диффузия идет по чрезвычайно дефектным межсферолитным и межфибрillным границам (возможно, и по внутрифибрillным дефектам), обладающим низкой плотностью, а в закаленных пленках между отдельными элементами кристаллической структуры существует большое количество «проходных» цепей, и плотность дефектных участков значительно выше (ср. интегральные плотности закаленной и крупносферолитной пленок, табл. 3): плотность закаленной пленки оказывается даже выше, чем плотность крупносферолитной. Отжиг закаленной пленки приводит к резкому возрастанию коэффициента диффузии (табл. 3) (аналогичный эффект наблюдали в работе [7]); этого и следовало ожидать, поскольку при отжиге уменьшается число «проходных» цепей и падает плотность дефектных участков структуры. Коэффициенты диффузии в отожженных мелкосферолитных пленках оказываются лишь не на много меньше, чем в крупносферолитных (имеющееся различие можно отнести за счет большего пути диффузии в мелкосферолитных образцах). Наиболее резкое сокращение пути диффузии происходит при переходе от сферолитных пленок к

спрессованным в идентичном режиме транскристаллическим; коэффициент диффузии при этом возрастает в 2,5 раза.

Таким образом, низкомолекулярные вещества в кристаллическом полимере локализуются в основном в дефектных участках, и их растворимость и коэффициент диффузии определяются не только общим объемом неупорядоченного вещества, но и относительным расположением дефектных областей и их плотностью.

Выводы

1. Изучены растворимость и коэффициенты диффузии антиоксидантов ионола и дифениламина в твердом кристаллическом полипропилене.

2. Низкомолекулярные антиоксиданты при растворении их в кристаллическом полипропилене локализуются в его аморфных и дефектных областях, преимущественно внутри сферолитов. По этим же участкам протекает диффузия антиоксидантов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. С. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A10, 1092, 1968.
3. А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, В. А. Геодакян, Сб. Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, 1955, стр. 104.
4. L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. Diogio, D. E. Roberts, J. Appl. Phys., 32, 1509, 1961.
5. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.
6. А. Шарпльез, Кристаллизация полимеров, изд-во «Мир», 1968, стр. 46.
7. А. Г. Савин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 1548, 1968.

INFLUENCE OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE ON THE SOLUBILITY AND THE DIFFUSION COEFFICIENT OF ANTIOXIDANTS

N. Ya. Rapoport, Yu. A. Shlyapnikov, B. A. Gromov,
V. Z. Dubinskii

Summary

The solubility of diphenylamine and 2,6-di-tert.butyl-4-methylphenol and the diffusion coefficient of the latter in polypropylene samples of different morphology have been studied. It is shown that dissolution and diffusion occur mainly in the intraspherulite interfibrillar polymer regions with a low degree of ordering. Both the solubility and the diffusion coefficients depend essentially on the structure of defective regions.
