

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 4

УДК 541.64:539

ОБ ОБРАТНОЙ СВЯЗИ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н. Я. Рапорт, Ю. А. Шляпников

При диффузионном окислении ориентированного полипропилена в поверхностных слоях образца происходит накопление механических напряжений, в свою очередь влияющих на химизм. Деструкция цепей в поверхностных слоях толстых образцов протекает значительно более глубоко, чем в ориентированной тонкой пленке, окисленной в аналогичных условиях. Выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода в толстом образце в 1,6—1,8 раза ниже, а выход числа разрывов цепи в 1,8—2,6 раза больше, чем в тонкой пленке, окисленной в аналогичных условиях. Наблюдаемые эффекты связаны, вероятно, с протеканием окисления в поле механических напряжений в случае толстого образца, что приводит к возрастающей роли реакций распада радикалов R^{\cdot} и RO_2^{\cdot} , конкурирующих с обычной реакцией продолжения цепи, приводящей к образованию гидроперекиси.

Химические механизмы деструкции полимеров различных классов при разнообразных видах старения в настоящее время довольно широко изучены, однако в работах, посвященных исследованию кинетики и механизма процессов деструкции не учитываются те физические изменения, которые происходят в полимере при его старении, и обратное влияние этих изменений на характер протекающих химических процессов. В настоящей работе будет показано, что в ряде случаев (например, при диффузионном окислении ориентированного полипропилена) игнорирование физических изменений совершенно недопустимо, поскольку они могут влиять на элементарные стадии процесса деструкции.

Полипропилен марки MOPLEN с молекулярным весом 88 000 применяли без дополнительной очистки. Образцы для исследования прессовали в вакууме на тefлоновой подложке при 220° и резко охлаждали в жидким азоте. Закаленные образцы подвергали ориентационной вытяжке при комнатной температуре (степень вытяжки 450—500%) и отжигали в изометрических условиях в вакууме при 160—162°. Показатель ориентации, определенный методом ИК-дихроизма по полосе 840 cm^{-1} , составлял в неотожженных образцах 85%, в отожженных 95—97%. При отжиге в образцах происходила ориентационная кристаллизация, приводящая к релаксации внутренних напряжений [1]. Окисление проводили в циркуляционной установке с конвекционным насосом [2] при 130° и давлении кислорода 150 тор. О характере МВР в исходных и окисленных образцах судили по кривым температурного осаждения ПП из разбавленного (0,01 г/л) раствора в дифенилоксиде [3]; охлаждение раствора производили со скоростью 0,4 и 1,2 град./мин. Температуру плавления образцов определяли по исчезновению двулучепреломления на столике Бютиуса. Исследование микроструктуры производили при помощи оптического поляризационного микроскопа МИН-8 с фотонасадкой.

В работе [2] мы показали, что окисление толстых (порядка 300 $\mu\text{мм}$) образцов изотактического ПП контролируется диффузией кислорода;

в ориентированных образцах скорость реакции падает вдвое на глубине примерно 30 мкм. Через 130–140 мин. после начала окисления в поверхностных слоях толстых образцов начинается образование и рост микротре-щин, приобретающих в плоскости поверхности тупоугольную или дугооб-

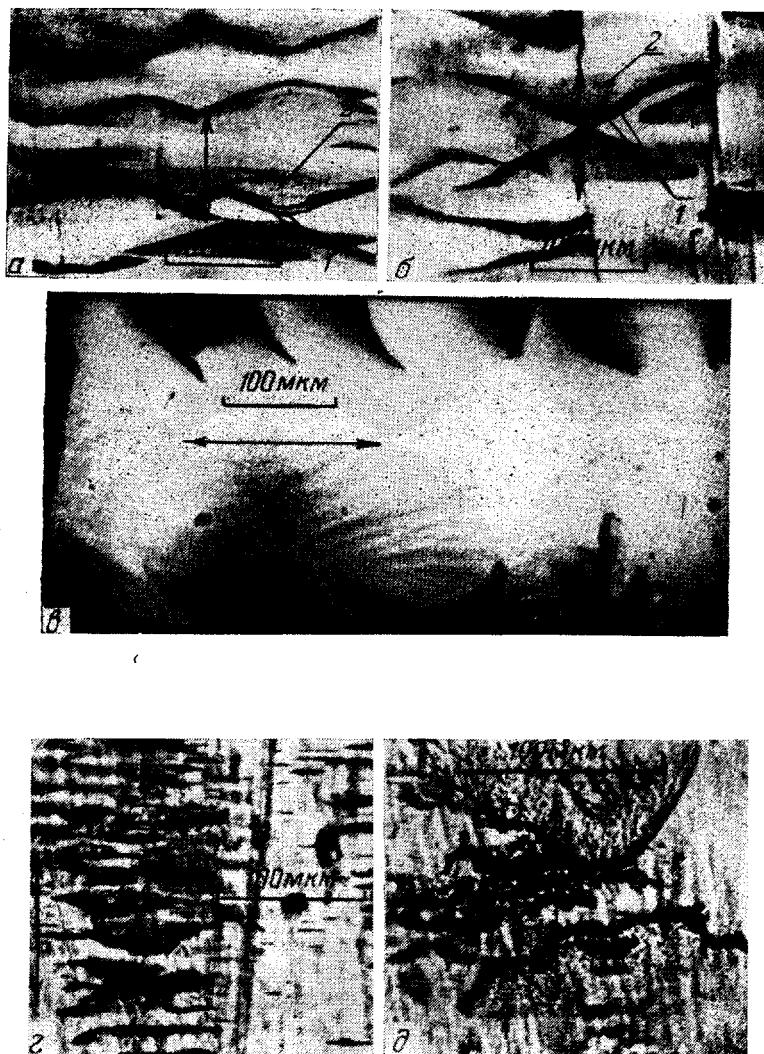


Рис. 1. Микрофотографии структуры окисленных ориентированных образцов ПП в поляризованном свете

Толщина образцов: а — в — 300 мкм (ненагруженные), г, д — 30 мкм (окисление под нагрузкой 0,7 кГ/мм²). Длительность окисления: а, б — 200, в — 800 мин. 1 — створки микротрешины; 2 — зоны глубокой деструкции. Стрелками обозначено направление ориентации

разную форму с хордой, расположенной перпендикулярно направлению ориентации (рис. 1, а, б). Начиная с этого момента, поверхность окисленного образца становится микрогетерогенной: в поверхностном слое возникают «особые зоны», имеющие четкую границу раздела с окружающей поверхностью и резко отличающиеся от нее по свойствам; эти зоны отделены от внутренних слоев образца растущей вглубь микротрециной

(вид трещины сбоку представлен на микрофотографии рис. 1, в, схема — на рис. 2), а в плоскости поверхности расположены с внутренней стороны дугообразных или тупоугольных микротрещин и имеют вид сегмента или треугольника (рис. 1, а, б). В процессе окисления «зоны» растут, сохраняя форму по принципу подобия; окисление непосредственно на объектном столике поляризационного микроскопа позволяет проследить за судьбой каждой отдельной трещины и «особой зоны» полимера на поверхности образца и определить скорость их роста в различные моменты времени. Большинство трещин с момента образования растет с самоускорением (рис. 3), затем скорость поверхностного роста трещины несколько уменьшается (рис. 3, кривая 1), а распространение некоторых трещин прекращается совсем, чаще всего из-за встречи с продольной трещиной (рис. 3, кривые 2—4; рис. 1, б). Скорость свободного роста трещины в плоскости поверхности образца заметно превышает скорость ее прорастания вглубь, поэтому отделенные трещиной «особые зоны» имеют форму чешуйки в виде плоско-выпуклой линзы (рис. 2) со следующими типичными размерами (для длительности окисления 800 мин.): длина хорды, стягивающей устья трещины, 540 мкм, глубина проникновения — 50 мкм.

Образование микротрещин и «особых зон» в поверхностных слоях полимера не связано с какими-либо особыми свойствами поверхности: тонкий срез с поверхности толстого образца окисляется подобно тонкой пленке, для которой даже на глубоких стадиях окисления не характерно образование микротрещин и «особых зон», свойственных толстым образцам.

Образование микротрещин свидетельствует о наличии напряжений в поверхностном слое полимера, причиной возникновения которых может быть градиент скорости окисления по толщине образца: быстро окисляющийся поверхностный слой «жестко закреплен» на внутренних слоях полимера, окисляющихся значительно медленнее из-за дефицита кислорода; это препятствует изменению размеров поверхностного слоя при его окислении и способствует накоплению внутренних напряжений. Процесс образования микротрещин можно представить себе следующим образом. Известно, что в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах напряжения распределяются неравномерно из-за их структурной микрогетерогенности: напряжения концентрируются в аморфных областях, в то время как кристаллиты оказываются мало нагруженными [4]; в силу неупорядоченности в аморфных прослойках некоторые молекулы в них являются перенапряженными [5]. Можно предположить, что под действием агрессивного химического агента — кислорода — такие молекулы будут легко деструктировать (эффективная энергия активации разрыва напряженных молекул понижается пропорционально приложенному напряжению [6]). При быстром спаде напряженных молекул выделится заключенная в них упругая механическая энергия, что приведет к локальному разогреву области вокруг разорванной молекулы [7] и ускорит деструкцию соседних макромолекул; цепной характер процесса окисления приведет к быстрой и глубокой деструкции всей напряженной аморфной зоны. В результате возникнет зародышевая субмикротрещина. В местах наибольшей концентрации напряжений и соответственно наибольшей концентрации субмикротрещин они будут сливаться, давая видимую в мик-

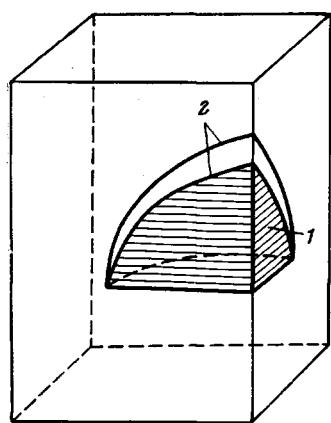


Рис. 2. Схема поверхности микротрещины и зоны глубокой деструкции: 1 — «зона», 2 — створки трещины

лен» на внутренних слоях полимера, окисляющихся значительно медленнее из-за дефицита кислорода; это препятствует изменению размеров поверхностного слоя при его окислении и способствует накоплению внутренних напряжений. Процесс образования микротрещин можно представить себе следующим образом. Известно, что в ориентированных аморфно-кристаллических полимерах напряжения распределяются неравномерно из-за их структурной микрогетерогенности: напряжения концентрируются в аморфных областях, в то время как кристаллиты оказываются мало нагруженными [4]; в силу неупорядоченности в аморфных прослойках некоторые молекулы в них являются перенапряженными [5]. Можно предположить, что под действием агрессивного химического агента — кислорода — такие молекулы будут легко деструктировать (эффективная энергия активации разрыва напряженных молекул понижается пропорционально приложенному напряжению [6]). При быстром спаде напряженных молекул выделится заключенная в них упругая механическая энергия, что приведет к локальному разогреву области вокруг разорванной молекулы [7] и ускорит деструкцию соседних макромолекул; цепной характер процесса окисления приведет к быстрой и глубокой деструкции всей напряженной аморфной зоны. В результате возникнет зародышевая субмикротрещина. В местах наибольшей концентрации напряжений и соответственно наибольшей концентрации субмикротрещин они будут сливаться, давая видимую в мик-

риском поверхностную микротрещину. Образование микротрещин вызовет перераспределение напряжений по образцу; в результате подвергшиеся глубокой деструкции ранее перенапряженные зоны окажутся разгруженными, а напряжения сосредоточатся на границах этих областей у устьев и дна микротрещины, что приведет к дальнейшему росту как зоны глубокой деструкции, так и микротрещины.

Исходя из изложенного выше, можно ожидать, что видимые в оптический микроскоп «особые зоны», образование и рост которых сопряжен с образованием и ростом микротрещин, являются зонами глубокой деструкции полимера. Поэтому экспериментальное исследование природы этих зон представляло для нас существенный интерес.

Исследование температур плавления окисленных образцов показало, что «зоны» плавятся при значительно более низкой температуре, чем окружающая их поверхность: различие в их температурах плавления в зависимости от длительности окисления составляет 11–8° (рис. 4). Плав-

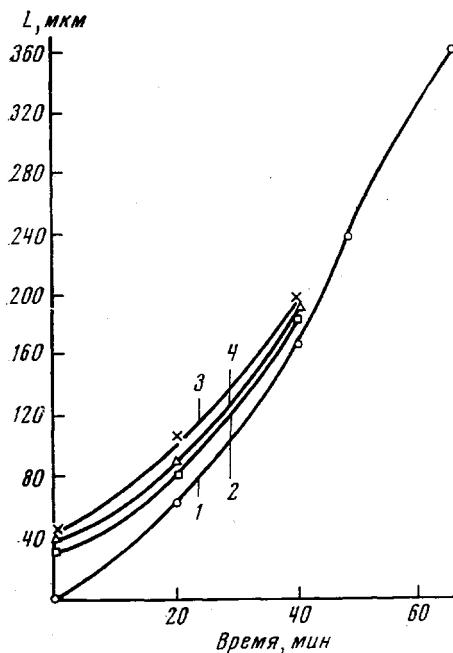


Рис. 3

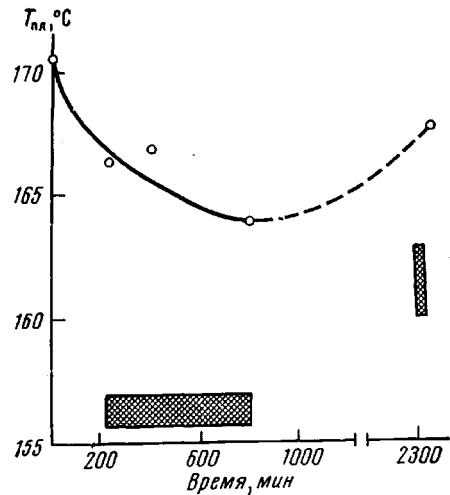


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые роста различных поверхностных микротрещин (ось ординат соответствует длине хорды, стягивающей устья трещины)

Рис. 4. Зависимость температуры плавления поверхностного слоя и зон глубокой деструкции (заштрихованные области) от длительности окисления (толщина образца 300 мкм)

ление зон (заштрихованные области на рис. 4) происходит в некотором температурном интервале: сначала плавятся зоны, расположенные с внутренней стороны мелких, недавно возникших трещин, затем — более крупные; для каждой отдельной зоны плавление начинается всегда с ее периферической части и продвигается вглубь по направлению к внутренней створке трещины, т. е. и в этом случае раньше плавятся области, позже возникшие.

Температура плавления окисленных образцов определяется, вероятно, несколькими факторами: деструкцией и ростом поверхностного напряжения на границах кристаллитов, приводящими к ее понижению, и рекристаллизацией осколков молекулярных цепей, вызывающей ее новое

возрастание. Реально наблюдаемая температура плавления определяется соотношением этих факторов. Обращает на себя внимание тот факт, что температура плавления «зон» гораздо слабее зависит от длительности окисления, чем температура плавления окружающей поверхности. Это можно объяснить тем, что в «зонах» очень быстро происходит глубокая деструкция, захватывающая торцевую поверхность кристаллитов, образованную складками молекулярных цепей, что приводит к резкому падению температуры плавления; затем следует рекристаллизация «хвостов» молекул, вызывающая небольшое возрастание температуры плавления в деструктированных участках, возникших раньше по времени.

Деструкция цепей, захватывающая торцевую поверхность кристаллитов, должна приводить к резкому падению молекулярного веса полимера. Характер кривых МВР в тонкой пленке и в эквивалентном ей по толщине поверхностном слое толстого образца, окисленных одинаковое время, действительно, свидетельствует о значительно более глубокой деструкции полимера во втором случае. Для исследования были взяты образцы, окисленные 450 мин.: «особые зоны» в этом случае занимают значительную часть поверхности толстого образца. На рис. 5 приведены кривые температурного осаждения образцов из раствора в дифенилоксиде; как видно из рисунка, в случае поверхности толстого образца выпадение полимера из раствора начинается на $7,5^{\circ}$ ниже, чем в случае тонкой пленки (кривые II и III). Весовая доля полимера, выпадающего при температурах выше 70° , составляет в первом случае 9%, во втором — 28%. Из приведенных данных очевидно вытекает, что при одной и той же длительности окисления поверхностный слой толстого образца деструктирован значительно

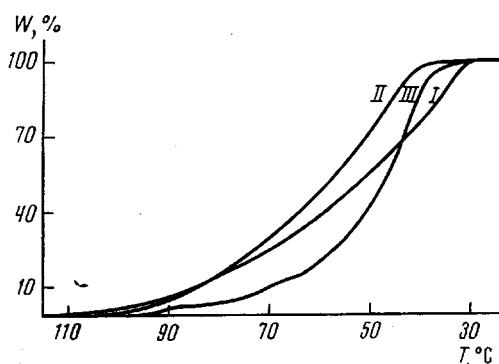


Рис. 5. Кривые температурного осаждения исходного (I), окисленного тонкого (II) и поверхности окисленного толстого образца (III) из 0,01 г/л раствора в дифенилоксиде; длительность окисления образцов II и III — 450 мин.

глубже, чем тонкая пленка. (К сожалению, мы не можем пока говорить об абсолютных значениях молекулярных весов на кривых рис. 5 из-за отсутствия значений констант в уравнении Флори [8].)

Таким образом, исследование температур плавления и характера МВР в поверхностных слоях толстых образцов по сравнению с тонкими пленками подтверждает предположение о том, что «особые зоны» являются зонами глубокой деструкции полимера. Связь образования зон глубокой деструкции с наличием напряжений в образце подтверждается тем, что в тонких ориентированных пленках, окисляющихся обычно без образования зон глубокой деструкции, можно вызвать их образование, если проводить окисление под внешним растягивающим напряжением, направленным вдоль оси ориентации (рис. 1, г, д).

Физическая природа наблюдаемых явлений состоит, по-видимому, в том, что напряжения, во-первых, снижают энергию активации разрыва связи C—C в скелете макромолекулы и, во-вторых, резко снижают вероятность рекомбинации радикалов по разорванной связи, удаляя друг от друга разъединенные атомы [6]. По указанным причинам разрывы макромолекул при окислении напряженных образцов могут происходить на иных стадиях процесса, чем в ненапряженном полимере.

**Значения выхода гидроперекиси α и выхода числа случайных разрывов цепи β на моль поглощенного кислорода для тонких и толстых ориентированных образцов
($P_{O_2} = 150 \text{ tor}, 130^\circ$)**

Параметры окисления	Длительность окисления			
	100 мин.		200 мин.	
	Толщина пленки, мкм		Толщина пленки, мкм	
	30	300	30	300
$\alpha = \frac{[\text{ROOH}]}{\Delta n_{O_2}}$, мол. %	6,4	4,0	8,1	4,1
$\frac{\alpha_{300}}{\alpha_{30}}$		0,6		0,55
$\beta = \frac{s}{\Delta n_{O_2}}$, мол. %	5,5	10	16,5	43,3
$\frac{\beta_{300}}{\beta_{30}}$		1,8		2,6
$\frac{\beta}{\alpha}$	0,86	2,5	2,0	10,5

Примечание. s — число случайных разрывов цепи; Δn_{O_2} — количество молей поглощенного кислорода.

Согласно общепринятой схеме, основной причиной деструкции полимерных цепей при окислении ненапряженных полиолефинов является распад гидроперекисных групп [9–11]. В принципе, разрывы цепи могут происходить также при распаде любого из радикалов, ведущих цепь окисления, но в ненапряженных образцах вероятность этих процессов низка. Учитывая, что энергия активации разрыва связи С—С в β -положении к неспаренному электрону примерно в три раза ниже энергии разрыва «нормальной» связи С—С, можно предположить, что в напряженном полимере такие связи будут легко рваться, увеличивая общее число разрывов цепи. Определенный вклад в увеличение общего числа разрывов может вносить также распад радикалов RO_2^{\cdot} [12, 13], конкурирующий с реакцией присоединения атома водорода, которая приводит к образованию гидроперекиси. Если это верно, выход гидроперекиси в расчете на моль поглощенного кислорода в толстом образце должен быть меньше, а выход числа разрывов цепи на моль поглощенного кислорода — выше, чем в тонкой пленке. Из таблицы видно, что выход гидроперекиси в толстом образце действительно составляет лишь 0,6–0,5 выхода ее в тонкой пленке, а выход числа разрывов цепи в толстом образце в 2–2,5 раза выше (расчет проведен для времени окисления, меньшего или равного времени накопления максимального количества гидроперекиси в тонкой пленке). Можно предположить, что наблюдаемые различия связаны с нехваткой кислорода в толстом образце, в результате которой наблюдается повышенная концентрация алкильных макрорадикалов, инициирующих распад гидроперекиси. Однако эксперименты, проведенные с тонкими пленками, отличающимися наличием и отсутствием внутренних напряжений (неотожженными и отожженными), показали, что и в том случае, когда реакция протекает в кинетической области и кислорода в пленках достаточно, отношение выхода разрывов цепи к выходу гидроперекиси в напряженных образцах выше более чем на порядок (например, 7,5 для неотожженной пленки и 0,4 для отожженной, окисление при 130° и давлении кислорода 150 tor при длительности 150 мин.). Это дает основания полагать, что наблюдаемые различия между толстыми и тонкими образцами связаны

в значительной степени с реакцией окисления в поле механических напряжений, приводящей к возрастанию роли реакций распада предшественников гидроперекиси — радикалов R^\cdot и RO_2^\cdot .

Таким образом, в процессе диффузионного окисления ориентированного ПП в поверхностных слоях образцов происходит накопление напряжений, в свою очередь влияющих на химизм процессов, протекающих при окислительной деструкции полимера.

Авторы приносят благодарность Ю. А. Ершову и В. М. Гольдбергу за полезные дискуссии.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию:
23 XI 1973.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 171.
2. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
3. В. М. Гольдберг, И. М. Бельговский, А. И. Изюмников, Высокомолек. соед., А13, 977, 1971.
4. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Механика полимеров, 1972, 51.
5. С. Н. Журков, В. И. Веттергрень, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.
6. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.
7. Ю. К. Годовский, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 13, 2289, 1971.
8. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
9. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 35, 1964.
10. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.
11. И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 529, 1972.
12. А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А13, 803, 1971.
13. C. Crouzet, J. Marchal, Makromolek. Chem., 166, 85, 1973.