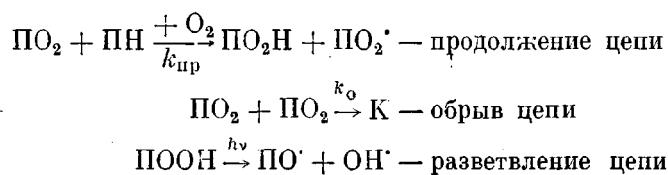


УДК 541.64:539.3

ФОТООКИСЛЕНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИПРОПИЛЕНА*О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая*

Показано, что кинетика фотоокисления различных промышленных образцов изотактического ПП без добавок практически одинакова, и окисляемость полимера определяется величиной параметра  $k_p/k_o$ . Показано также, что изменение физико-механических характеристик ПП не определяется количеством света, падающего на полимер, а зависит от его интенсивности. Изменение физико-механических характеристик ПП при фотоокислении определяется количеством радикалов, образующихся в об разде за время окисления.

В работах [1, 2] было показано, что фотоокисление изотактического ПП под действием света с длиной волны 254 нм представляет собой цепной процесс с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси (ПООН) и квадратичным обрывом и протекает по схеме



Накопление перекисных (ПООН) и карбонильных (К) соединений в этом процессе описывается уравнениями

$$\frac{\text{ПООН}}{\text{ПООН}_\infty} = (1 - e^{-\alpha t/4})^2, \quad (1)$$

$$\frac{\text{K}}{\text{ПООН}_\infty} = [\alpha t - 2(3 - e^{-\alpha t/4})(1 - e^{-\alpha t/4})] \quad (2)$$

$$\text{ПООН}_\infty = \frac{4k_{\text{пп}}^2 \text{ПН}}{k_o \alpha}$$

$\alpha = 2 \int \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda$  — вероятность образования в единицу времени свободного радикала из молекулы ПООН со спектром поглощения  $\varepsilon(\lambda)$  под действием света с интенсивностью и спектральным составом  $I(\lambda)$ .

В работе [2] показано также, что изменение механических свойств ПП при его фотоокислении зависит не только от количества света, падающего на образец, но и его интенсивности.

В настоящей работе изучалась кинетика фотоокисления различных промышленных образцов ПП и изменение физико-химических свойств этих образцов во время фотоокисления. Показано, что кинетика окисления всех

этих образцов описывается выражениями (1) и (2), причем параметр  $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_0}$  сохраняется неизменным при переходе от одного полимера к другому. Показано также, что изменение механических свойств ПП определяется количеством радикалов, образующихся в полимере.

В работе использованы различные образцы изотактического ПП, характеристики которых приведены ниже.

| Полимер                       | I   | II | III | IV  |
|-------------------------------|-----|----|-----|-----|
| $M \cdot 10^3$                | 60  | 67 | 88  | 116 |
| Степень кристалличности, %    | 60  | 57 | 59  | 49  |
| Стереорегулярность, % изодиад | 100 | 73 | 100 | 76  |

Пленки полимеров I и IV прессовали из порошка на воздухе при  $210^\circ$ , время прогревания 25 сек. После прессования пленки охлаждали водой при комнатной температуре. Пленки из ПП-I после прессования подвергали четырехкратной вытяжке на воздухе при  $165^\circ$ , скорость ориентации 35  $\text{мм}/\text{сек}$ , время ориентации 120 сек.

Образцы полимеров II и III прессовали в вакууме при  $230^\circ$ . При быстром охлаждении их в жидким азоте получали мелкокристаллические прозрачные пленки с диаметром сферолитов  $<1 \text{ мкм}$ . При медленном охлаждении пленка полимера III ( $230-145^\circ$ ) со скоростью 2 град/мин и последующей выдержкой при  $145^\circ$  в течение 2 час. получали крупносферолитные пленки с диаметром сферолитов до  $300 \text{ мкм}$ .

Перед опытами пленки из полимеров I и IV прогревали в вакууме в течение 2 час. при  $140^\circ$  для разложения имеющихся в них перекисей. Степень кристалличности образцов определяли по методике, предложенной в работе [3], по отношению оптических плотностей пиков  $840$  и  $1170 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре поглощения полимера. Степень изотактичности ПП определяли по отношению оптических плотностей пиков  $974$  и  $998 \text{ см}^{-1}$  [3].

Облучение пленок проводили ртутной лампой низкого давления БУВ-30П, дающей монохроматическое излучение с длиной волны  $254 \text{ нм}$ . Интенсивность света меняли с помощью калиброванных сеток.

Концентрацию карбонильных соединений в пленках определяли по методике, описанной в работе [2]. Коэффициент поглощения смеси карбонильных соединений при  $1720 \text{ см}^{-1}$  полагали равным  $100 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ , так как положения максимумов двух кетонов, образующихся при фотоокислении ПП [2], различаются на величину, близкую к полуширине полосы поглощения, а сами полосы уширены по сравнению со спектром индивидуальных карбонильных соединений.

Измерение предела прочности при растяжении  $\sigma_t$  и относительного удлинения при разрыве проводили на образцах ПП в виде лопаток ( $50 \times 5 \text{ мм}$ ) на разрывной машине ZM-40. Скорость движения зажима составляла  $100 \text{ мм}/\text{мин}$ . Испытания проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены логарифмические аноморфозы кинетических кривых накопления карбонильных соединений при фотоокислении образцов ПП I—IV. Здесь же приведена рассчитанная по уравнению (2) теоретическая кривая накопления карбонильных соединений во время фотоокисления ПП. Как показано в работах [1, 2], это уравнение справедливо при  $\alpha t \leq 10$ , далее нельзя не учитывать фотораспада карбонильных соединений. Из рис. 1 видно, что кинетика фотоокисления образцов I—IV практически одинакова. Это означает, что параметр  $k_p/\sqrt{k_0}$ , определяющий окисляемость полимера, слабо зависит от методики приготовления образцов и является объективным критерием окисляемости ПП. К тому же выводу приходят авторы работы [4], систематизировавшие имеющиеся в литературе данные по термическому окислению изотактического ПП при  $130^\circ$ .

Из рис. 1 можно сделать вывод, что изменение степени изотактичности образцов от 100 до 75% не влияет на скорость их фотоокисления. По данным работы [5] более изотактическая фракция ПП ( $\geq 80\%$  изотактичности) окисляется несколько быстрее, чем фракция со степенью изотактичности 37—77%. Таким образом, на основании анализа наших данных и данных, приведенных в литературе, можно сделать вывод, что изменение изотактичности ПП от 75 до 100% не влияет на скорость его фотоокисления, а при дальнейшем уменьшении степени изотактичности ПП скорость его фотоокисления будет незначительно уменьшаться. Надо отметить, что способ получения ПП на катализаторах Циглера — Натта не дает изменения тактичности образцов в широком диапазоне (см. выше), т. е. скорость

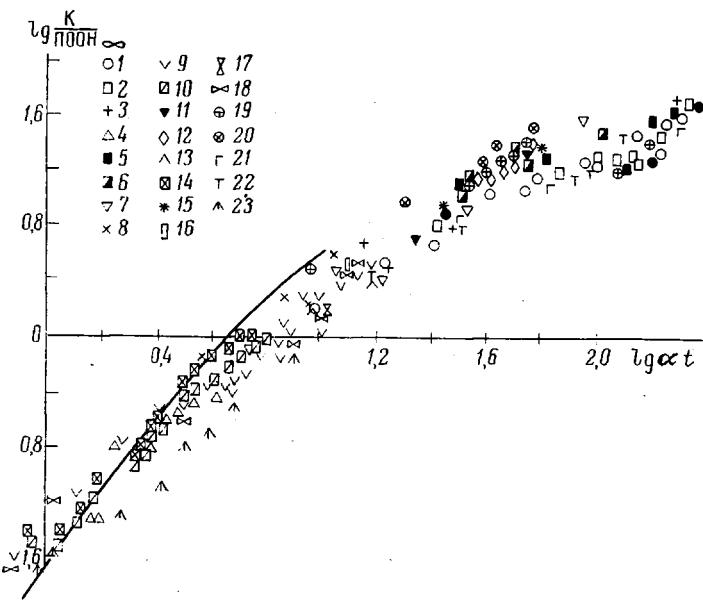


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых накопления карбонильных соединений фотоокисления образцов I(1–5), II(6–10), III(11–17) и IV(18).  
 $I \cdot 10^{-15} = 4$  (1, 5, 11, 15, 21); 2 (2, 6, 12, 16, 22); 0,5 (3, 7, 13, 17); 0,7 (19); 0,44 (8); 0,16 (4, 9, 18); 0,04 (10, 14, 23); 0,63 квант/см<sup>2</sup>.сек (20), 21–23 — крупносферолитные образцы; сплошная линия — расчетная кривая

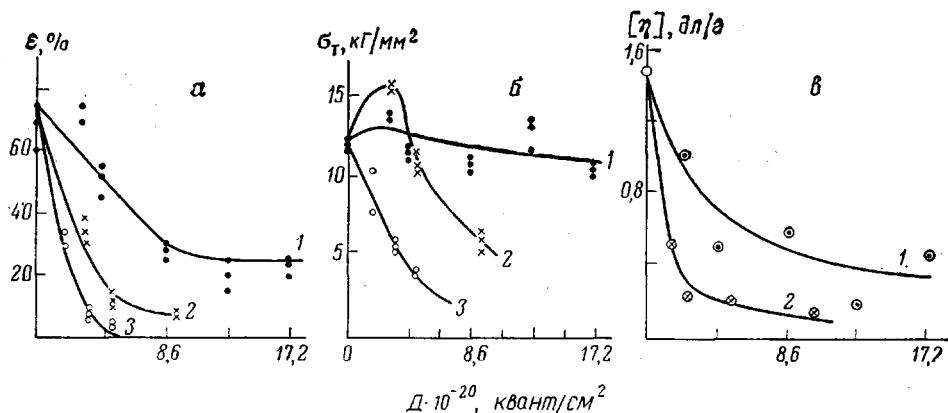


Рис. 2. Кинетические кривые изменения относительного удлинения (а), предела прочности (б) и характеристической вязкости (в) при фотоокислении ПП-І. Здесь и на рис. 4:  $I \cdot 10^{-15}$  (квант/см<sup>2</sup>.сек) = 4 (1), 0,7 (2) и 0,24 (3)

фотоокисления различных промышленных образцов ПП без добавок должна быть практически одинакова.

Известно, что окисление поликристаллических полиолефинов, в частности ПП, осуществляется только в аморфных областях [6]. Следовательно, окисляемость ПП должна зависеть от его степени кристалличности. Однако степень кристалличности различных промышленных образцов ПП варьируется весьма незначительно. Также слабо влияют на кристалличность образцов ПП условия приготовления из него пленок. Так, при изменении температуры закалки пленок от  $-196$  до  $100^\circ$  степень кристалличности меняется от 60 до 40% [5].

Изменение степени кристалличности ПП от 60 до 40% меняет предельную концентрацию накапливающейся в полимере ПООН всего в 2 раза, т. е. не должно быть значительной разницы в окисляемости промышленных

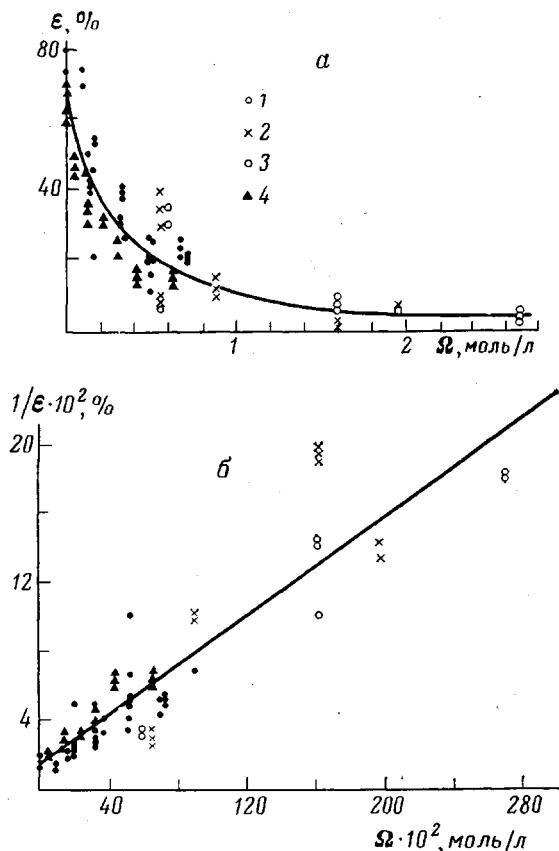


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения ПП-І от количества радикалов, образующихся при фотоокислении (а) и ее аноморфоза (б)

$I \cdot 10^{-15}$ , квант/см<sup>2</sup>·сек: 1 — 4; 2 — 0,7; 3 — 0,24; 4 — 4,0 (в пленках содержится термостабилизатор — метилокс в концентрации 0,15 моль/л)

образцов ПП, что видно из рис. 1, где приведены данные по окисляемости пленок ПП, степень кристалличности которых менялась от 60 до 49 %. Скорость окисления этих пленок, как это видно из рис. 1, практически одинакова.

В литературе не имеется данных о влиянии надмолекулярной структуры ПП на его скорость фотоокисления. Известно лишь, что изменение размеров кристаллитов, образующихся при кристаллизации ПП, влияет на кинетику его термоокисления [7]. Так, скорость поглощения кислорода крупносферолитными образцами после выхода из периода индукции при термоокислении в 1,6 раза меньше, чем мелкосферолитными [7]. Константа скорости термораспада ПООН для крупносферолитных пленок в 1,8 раза меньше, чем для мелкосферолитных [7]. Квантовый выход фотораспада гидроперекиси, по-видимому, не зависит от размеров кристаллитов в полимере. Следовательно, кинетика фотоокисления также не должна различаться в образцах разной надмолекулярной структуры. Из рис. 1 видно, что крупносферолитные образцы ПП окисляются несколько медленнее мелкосферолитных. Однако возможно, что это связано с рассеянием света на поверхности сферолита, а не с изменением кинетических параметров процесса.

Параллельно с накоплением продуктов окисления изучали изменение физико-механических характеристик ПП во время его фотоокисления. Ра-

нее нами было показано [2], что изменение механических свойств ПП зависит не только от дозы падающего на образец света, но и от его интенсивности. Это связано с тем, что с ростом интенсивности света уменьшается длина цепи окисления, т. е. уменьшается эффективный квантовый выход образования разветвляющегося продукта ПООН. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 2. Там же показано, что этой общей закономерностью подчиняются данные об изменении характеристической вязкости ПП.

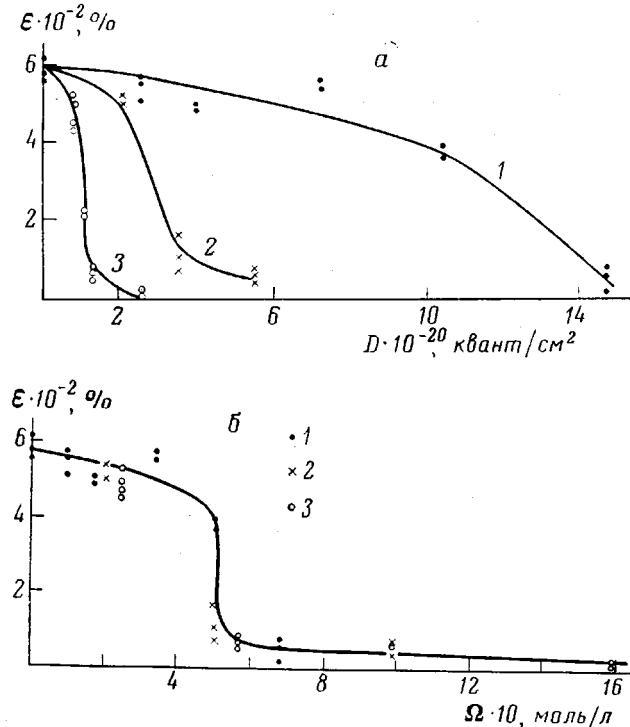


Рис. 4. Кинетические кривые изменения относительного удлинения изотропных образцов ПП-IV во время их фотоокисления (а) и зависимость этой величины от количества образующихся радикалов (б)

Полученные зависимости описываются одной кривой при разных интенсивностях света, если по оси абсцисс откладывать не количество света, падающего на образец, а количество свободных радикалов, образующихся в нем к данному моменту времени,— дозу радикалов  $\Omega$ .

В рамках предложенной схемы  $\Omega$  определяется количеством актов фотораспада гидроперекиси

$$\Omega = \int_0^t \alpha(\text{ПООН}) dt$$

На рис. 3 приведены примеры таких анаморфоз. Величину  $\Omega$  для чистого ПП рассчитывали по уравнениям (1) и (3). На ту же зависимость укладываются данные по изменению физико-механических свойств ПП, термостабилизированного метилоксом. В этом случае неизвестен механизм образования ПООН. Тем не менее, величина  $\Omega$  может быть рассчитана по уравнению (3) по полученной в работе [8] экспериментальной кинетической кривой накопления ПООН в ходе фотоокисления термостабилизированного ПП. Совпадение обеих зависимостей для чистого и термостабилизированного ПП свидетельствует о том, что кинетика изменения

физико-механических характеристик ПП определяется кинетикой протекающих в нем радикальных реакций.

Однако макроскопические свойства образца влияют на характер связи между количеством образовавшихся в образце радикалов и кинетикой изменения его физико-механических свойств. Так, для ориентированного ПП изменение относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon$  связано с величиной  $\Omega$  зависимостью, близкой к гиперболической (рис. 3, б), а в случае изотропных образцов аналогичная зависимость имеет более сложный S-образный характер (рис. 4). До тех пор, пока  $\Omega$  не достигнет значения 0,5 моль/л, величина  $\varepsilon$  меняется очень слабо, а затем процесс значительно ускоряется. Такое различие, вероятно, связано с различием в надмолекулярной структуре ориентированного и изотропного образцов. В данной работе не будут обсуждаться причины подобного различия. Тем не менее полученные закономерности подтверждают вывод, что основной причиной изменения физико-механических характеристик ПП являются радикальные реакции рассмотренной выше кинетической схемы. При этом изменение механических свойств как чистого, так и термостабилизированного ПП определяется не количеством света, падающего на образец, а количеством радикалов, образующихся в полимере в рамках рассматриваемой кинетической схемы.

В заключение авторы благодарят И. Н. Мусаэлян и Н. Я. Рапопорт за обсуждение полученных результатов и В. С. Гринева за помощь в получении экспериментальных данных.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
31 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, В. В. Америк, Т. М. Феськова, М. Г. Воробьев, Высокомолек. соед., Б17, 749, 1975.
3. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, 1092, 1968.
4. Е. Т. Денисов, Ю. Б. Шилов, Высокомолек. соед., А14, 1385, 1972.
5. Y. Cato, D. J. Carlsson, D. M. Wiles, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1447, 1969.
6. Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б12, 693, 1970.
7. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., Б16, 91, 1974.
8. Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, В. В. Америк, Высокомолек. соед., Б18, 184, 1976.