

УДК 541.(64+127):539.3

**О ВЛИЯНИИ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КИНЕТИКУ
ОКИСЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер

Изучена кинетика поглощения кислорода неотожженными и отожженными ориентированными пленками изотактического ПП с разной степенью вытяжки при 130° и давлениях кислорода 150 и 600 тор. Для неотожженных образцов с повышением вытяжки индукционный период окисления растет, а скорость на автокатализическом участке падает. Уменьшение начальной скорости окисления симбатно снижению средней конформационной подвижности участков макромолекул в аморфной фазе, характеризуемой подвижностью спин-зонда, жесткостью образцов и величиной усадочных напряжений. Отжиг напряжений или их химическая релаксация в процессе окисления приводят к возрастанию начальной скорости окисления и сглаживанию различий между образцами с разной степенью вытяжки.

В работе [1] было показано, что начальная скорость накопления кислородсодержащих функциональных групп в ориентированном ПП зависит от степени вытяжки, причем падение начальной скорости окисления с ростом степени вытяжки в неотожженных образцах не связано с изменением степени кристалличности или растворимости кислорода, а симбатно снижению средней конформационной подвижности, определенной методом спин-зонда. В настоящей работе изучена кинетика поглощения кислорода неотожженными и отожженными ориентированными пленками изотактического ПП с неодинаковой степенью вытяжки при различных давлениях кислорода и рассмотрена связь кинетики начальной стадии окисления с существующими в образцах внутренними напряжениями, имеющими энтропийную природу.

Объектом исследования служил порошкообразный изотактический ПП марки «Моплен» с $[\eta]=1,53$ в тетралине при 135° и плотностью $0,92 \text{ г}/\text{см}^3$. Пленки прессовали и подвергали ориентационной вытяжке по методикам, описанным в [1]. Отжиг проводили в изометрических условиях в вакууме при 165° в течение 2,5 час.; окисление – в изометрических условиях при 130° и давлениях кислорода 600 и 150 тор, в циркуляционной установке с конвекционным насосом [2]. Кривые размораживания и релаксации усадочных напряжений снимали на релаксометре [3].

На рис. 1, а, б представлены кинетические кривые поглощения кислорода неотожженными и отожженными пленками с различной степенью вытяжки λ . Кинетические кривые спрятываются в координатах параболы (линейные анаморфозы для неотожженных пленок приведены на рис. 1, в). Из рис. 1, б видно, что резкие различия в начальных скоростях окисления неотожженных образцов с различной степенью вытяжки исчезают после отжига. Зависимость индукционного периода окисления $\tau_{\text{инд}}$ от степени вытяжки неотожженных образцов спрятывается в полулогарифмических координатах (рис. 2) (за индукционный период принимали время, соответствующее поглощению кислорода при концентрации $4 \cdot 10^{-2}$ моль/ кг), т. е.

$$\tau_{\text{инд}} = ce^{a\lambda}$$

Аналогичную зависимость наблюдали в [4] для волокон поликаапропамида. Константа a зависит от давления кислорода и растет с его повышением, c — индукционный период окисления изотропного образца.

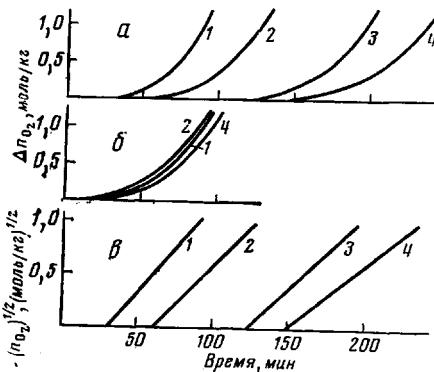


Рис. 1

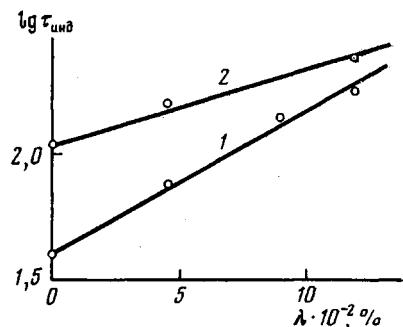


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода неотожженными (а) и отожженными (б) образцами и линейные анаморфозы кинетических кривых рисунка а (в); $\lambda=0$ (1), 450 (2), 900 (3) и 1200% (4); $P_{O_2}=600$ тор, 130°

Рис. 2. Зависимость $\lg \tau_{\text{вид}}$ от степени вытяжки при $P_{O_2}=600$ (1) и 150 тор (2)

Различия в начальных скоростях окисления неотожженных образцов с разной степенью вытяжки сохраняются на автокаталитическом участке кинетических кривых (с ростом степени вытяжки уменьшаются углы наклона b линейных анаморфоз, рис. 1, в); максимальные скорости поглощения кислорода w_{\max} практически не различаются.

При $P_{O_2}=150$ тор кинетические различия между образцами с разной степенью вытяжки сохраняются на всех участках кинетических кривых (табл. 1).

В табл. 2 кинетические параметры окисления ориентированных образцов сопоставлены со степенью кристалличности α и конформационной жесткостью макромолекул в аморфной фазе, охарактеризованной по времени вращательной корреляции спин-зонда $\tau_{\text{кор}}$ [1] и механическими методами. Видно, что различия в кинетике окисления образцов с разной степенью вытяжки, вопреки установленному в литературе мнению [5], не связаны с изменениями степени кристалличности. Эти различия определяются, по-видимому, различной конформацией и конформационной подвижностью участков макромолекул в аморфной фазе полимера, где локализован процесс окисления. Действительно, по самому способу получения ориентированных образцов в них замораживаются неравновесные вытянутые конформации цепей в аморфной фазе, поскольку вытяжка происходит при движении нагревателя вдоль нагруженной пленки, а растянутые части за время <5 сек. уходят из зоны нагревания и охлаждаются под внешней нагрузкой. Зависимость напряжения вытяжки σ от степени вытяжки приведена на рис. 3. Из кривой 1 путем ее дифференцирования были рассчитаны значения жесткости E образцов с разной степенью вытяжки (кривая 2). (Жесткость эквивалентна эффективному модулю упругости образца.) Жесткость симбатна времени корреляции радикала-зон-

Кинетические параметры окисления ПП при $P_{O_2}=150$ тор, 130°

$\lambda \cdot 10^{-2}$, %	$\tau_{\text{инд}}$, мин	$b \cdot 10^4 *$, (моль/кг) $^{1/2}$ · сек $^{-1}$	$w_{\max} \cdot 10^4$, моль/кг· сек
0	107	2,1	2,8
4,5	157	1,9	2,3
12,0	232	1,2	1,9

* b — угол наклона линейной анаморфозы кинетической кривой поглощения кислорода.

скими методами. Видно, что различия в кинетике окисления образцов с разной степенью вытяжки, вопреки установленному в литературе мнению [5], не связаны с изменениями степени кристалличности. Эти различия определяются, по-видимому, различной конформацией и конформационной подвижностью участков макромолекул в аморфной фазе полимера, где локализован процесс окисления. Действительно, по самому способу получения ориентированных образцов в них замораживаются неравновесные вытянутые конформации цепей в аморфной фазе, поскольку вытяжка происходит при движении нагревателя вдоль нагруженной пленки, а растянутые части за время <5 сек. уходят из зоны нагревания и охлаждаются под внешней нагрузкой. Зависимость напряжения вытяжки σ от степени вытяжки приведена на рис. 3. Из кривой 1 путем ее дифференцирования были рассчитаны значения жесткости E образцов с разной степенью вытяжки (кривая 2). (Жесткость эквивалентна эффективному модулю упругости образца.) Жесткость симбатна времени корреляции радикала-зон-

да и, следовательно, также может служить характеристикой конформационной подвижности в аморфной фазе ориентированного полимера.

Из рис. 3 и табл. 2 видно, что жесткость образцов резко повышается с ростом степени вытяжки, что может быть связано с переходом от равновесных свернутых конформаций участков макромолекул к неравновесным вытянутым конформациям. И действительно, при нагревании неотожженных ориентированных образцов в них размогжаются усадочные напряжения, имеющие энтропийную природу и связанные с наличием макромолекул в неравновесных вытянутых конформациях (рис. 4, кривые 1, 2);

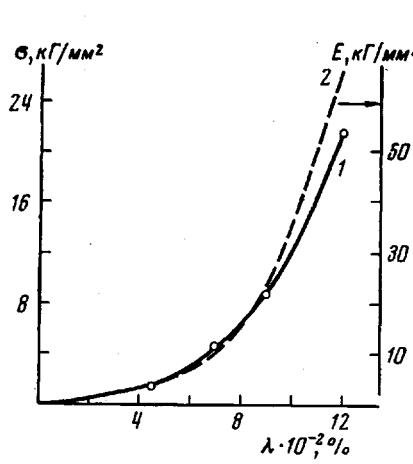


Рис. 3

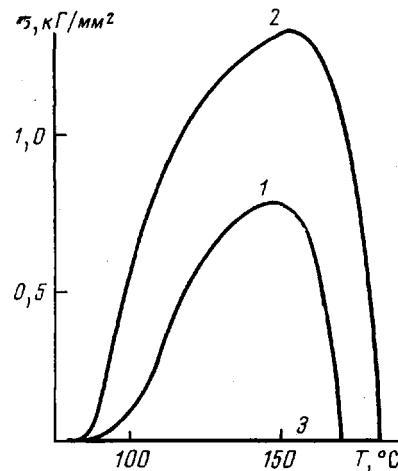


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость напряжения вытяжки σ (1) и жесткости образцов E (2) от степени вытяжки

Рис. 4. Кривые размогживания усадочных напряжений при $\lambda=450$ (1) и 1200% (2) для неотожженных образцов и $\lambda=450\%$ для образцов, отожженных при 165° в течение 2 час. (3)

эти напряжения тем выше, чем больше степень вытяжки. При нагревании выше 155° усадочные напряжения начинают быстро релаксировать (помимо, в результате ориентационной кристаллизации [6]); в образцах, отожженных при 165° в течение 2,5 час. в вакууме, усадочные напряжения не проявляются, что свидетельствует о переходе участков макромолекул в аморфной фазе к равновесным свернутым конформациям.

Таким образом, из приведенных данных вытекает, что с ростом степени вытяжки в неотожженных образцах растет концентрация участков макромолекул, находящихся в неравновесных вытянутых конформациях с огра-

Таблица 2

Связь между кинетическими параметрами окисления ($P_{O_2}=600 \text{ торр}, 130^\circ$) и структурно-механическими параметрами ориентированных образцов ПП

$\lambda \cdot 10^{-2}, \%$	$\alpha_{\text{кр}}, \%$	$\tau_{\text{инд}}, \text{мин.}$	$b \cdot 10^4, (\text{моль}/\text{кг})^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$W_{\text{макс}} \cdot 10^4, \text{моль}/\text{кг} \cdot \text{сек}$	$\tau_{60^\circ} \text{кор} \cdot 10^{10}, \text{сек.}$	$\sigma, \text{кГ/мм}^2$	$E, \text{кГ/мм}^2$	$\sigma_{-196^\circ}, \text{кГ/мм}^2$
0	58/70	40/30	2,8/2,1	6,9/4,9	12,4/12,4	0/-	0,2/-	8/-
4,5	66/74	75/30	2,4/-	6,2/4,5	13,9/12,4	1,3/-	4,0/-	65/-
9	64/76	140/35	2,1/-	6,2/4,5	17,0/12,4	8,6/-	29,0/-	83/-
12	65/71	170/40	1,9/-	6,2/5,0	23,6/12,4	21,5/-	66,0/-	

П р и м е ч а н и е. В числителе значения для неотожженных, в знаменателе — отожженных образцов.

ниченной конформационной подвижностью; об увеличении числа вытянутых макромолекул свидетельствует также возрастание прочности образцов $\sigma_{\text{разр}}$, определенной при температуре жидкого азота (табл. 2) и уменьшение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния [7]. Сопоставление данных по конформационной подвижности с данными по кинетике поглощения кислорода свидетельствует о том, что с уменьшением средней конформационной подвижности падает начальная скорость окисления образцов (растет индукционный период) и скорость на автокаталитическом участке. Предварительный отжиг, приводящий к рассасыванию внутренних напряжений и возрастанию конформационной подвижности, или химическая релаксация напряжений в процессе окисления (в результате разрыва конформационно-напряженных макромолекул, о чем свидетельствует падение прочности полимера в ходе окисления (табл. 3)) приводят

Таблица 3
Зависимость относительной прочности окисленных образцов
от степени вытяжки

$\lambda \cdot 10^{-2}$, %	Время *, мин.	σ_t/σ_0 , % **	$\lambda \cdot 10^{-2}$, %	Время *, мин.	σ_t/σ_0 , % **
0	72	0,0	9,0	173	26,0
4,5	99	12,5	12,0	233	35,0

* Время, соответствующее поглощению образцом кислорода в концентрации $\Delta n_{O_2} = 0,5$ моль/кг.

** σ_t/σ_0 — относительная прочность образца, где σ_0 — прочность до окисления; σ_t — прочность после поглощения кислорода, при $\Delta n_{O_2} = 0,5$ моль/кг.

к нивелировке различий в скоростях окисления образцов с различной степенью вытяжки. Действительно, при разрыве вытянутой макромолекулы восстанавливаются равновесные конформации, и в процессе окисления аморфная фаза ориентированных образцов обогащается ненапряженными макромолекулами; в итоге все различия между образцами с разной степенью вытяжки исчезают, и стационарные скорости окисления не различаются; различаются лишь времена, необходимые для достижения стационарной скорости: чем выше исходная концентрация напряженных цепей, тем больше время, необходимое для выхода реакции на стационарный режим.

Таким образом, начальная скорость окисления ориентированных образцов ПП с различной степенью вытяжки определяется, очевидно, конформацией и конформационной подвижностью участков макромолекул в аморфной фазе. Вероятно, и в изотропных образцах разной структуры различия в индукционных периодах окисления [8] связаны с различиями в конформациях цепей в аморфной фазе. Известно, что в крупносферолитных образцах участки макромолекул в аморфной фазе напряжены, а в мелкосферолитных — имеют равновесные свернутые конформации; соответственно при окислении крупносферолитных образцов индукционный период окисления выше, чем при окислении мелкосферолитных. После разрыва конформационно-напряженных макромолекул кинетические различия между крупно- и мелкосферолитными образцами сглаживаются и стационарные скорости окисления не различаются.

Из приведенных данных вытекает, что регулирование конформаций и конформационной подвижности участков макромолекул в аморфной фазе ПП путем направленного изменения надмолекулярной структуры может открыть новые пути для повышения его стабильности по отношению к термоокислительной деструкции.

Авторы признательны К. А. Масалимову за снятие кривых размораживания усадочных напряжений.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер*, Высокомолек. соед. A17, 2521, 1975.
 2. *В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников*, Высокомолек. соед., A15, 1959, 1973.
 3. *С. М. Петухов, Е. Б. Воронков, В. А. Оптов, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков*, Информационный листок ГОСИНТИ № 509-72, 1972.
 4. *А. П. Лисицын, В. Я. Ефремов, Н. В. Михайлов*, Высокомолек. соед., B16, 123, 1974.
 5. *L. Reich, S. S. Stivala*, Elements of Polymers Degradation, N.Y., 1971, p. 229.
 6. *Л. Манделькерн*, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966, стр. 170.
 7. *Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин*, Высокомолек. соед., 6, 406, 1964.
 8. *Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников*, Высокомолек. соед., A14, 1552, 1972.
-