

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1978

УДК 541(64+127) : 539.2

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СТАРЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ *

Эмануэль Н. М.

Обзор

Рассматриваются особенности кинетики химических реакций, протекающих в твердом полимере (повышение энергии активации, «ступенчатая» кинетика и др.) в связи с физической структурой молекул полимера, интенсивностью молекулярных движений. Показано влияние на скорость реакций окисления полимеров надмолекулярной структуры и деформационных напряжений. Предложен метод оценки эффективности стабилизаторов — антиоксидантов.

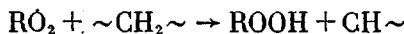
Огромное значение вклада Валентина Алексеевича Каргина в физико-химию и практику полимеров с годами мы осознаем все в большей и большей мере. Энциклопедический ум, ясность и четкость мысли, которые были свойственны В. А. Каргину, останутся на многие годы в памяти его современников. Знаменитые очерки В. А. Каргина по физикохимии полимеров — настоящая книга ученых-полимерщиков, где с удивительной ясностью рассмотрены проблема упорядоченности взаимного расположения макромолекул, вопрос о возникновении надмолекулярных структур [1].

В этом докладе рассматривается роль структурных факторов в химических изменениях полимеров. В этой области мы стоим лишь в начале огромного пути, который предстоит пройти в связи с решением проблем старения и стабилизации полимеров. Сейчас уже заложены общие основы теории процессов старения полимеров и установлены принципиальные пути решения проблем их стабилизации. Однако роль структурных факторов при этом учитывалась недостаточно. Между тем влияние этих факторов велико [2, 3]. Ниже будет приведено несколько примеров, касающихся главным образом термоокислительного старения. Эти примеры показывают важность учета структурных факторов для этого наиболее распространенного типа старения. В то же время совершенно очевидно, что в структурном аспекте должны быть рассмотрены и проблемы чисто термического старения, и фотохимия светостарения, и проблемы химической стойкости полимеров, и особенности действия основных типов стабилизаторов, и механика химически изменяющихся полимерных систем.

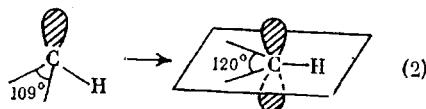
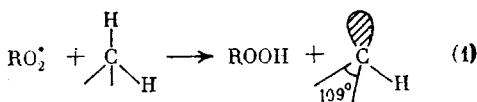
Связь кинетики реакций в полимерах с особенностями их физической структуры. Кинетика химических реакций, протекающих в твердом полимере, находится в прямой зависимости от физической структуры и интенсивности молекулярных движений в полимерах. Природа взаимосвязи структуры и кинетики состоит в том, что молекулярные перестройки, т. е. процессы структурной релаксации макромолекул в твердых полимерах, затруднены и поэтому за время элементарного акта химической реакции не всегда успевает реализоваться наиболее выгодное состояние переходного комплекса.

* Доклад на Каргинских чтениях, МГУ, 24 января 1977 г.

В качестве примера можно рассмотреть реакцию продолжения цепи в полиолефинах [4]



В твердом полимере эта реакция, очевидно, протекает в две стадии



Стадия (1) является актом передачи атома водорода, в котором макрорадикал $\sim CH \sim$ остается в состоянии sp^3 -гибридизации с пирамидальной структурой, характерной для цепи полиолефина. Вторая стадия — перегиб-ридилизация макрорадикала из sp^3 -в sp^2 -состояние с плоской структурой, соответствующей радикалу типа CH_3 . В газе или жидкости эти два акта происходят одновременно. Однако в полимерах, где молекулярная подвижность ограничена, они могут быть разделены во времени. Это приводит к росту энергии активации процесса и соответствующему снижению скорости реакции по сравнению с жидкой или газовой фазой. Чем жестче структура полимера, тем более близким к sp^3 -конфигурации образуется радикал в стадии (1) и тем выше энергия активации реакции.

Константа скорости отрыва атома Н метильным радикалом в полимерах на 3–4 порядка меньше констант соответствующих газофазных реакций. Такое уменьшение скорости соответствует увеличению энергии активации E на 5–6 ккал/моль [2].

Присоединение O_2 к алкильным радикалам с образованием радикала RO_2 , которое в газовой и жидкой фазах происходит практически без энергии активации, для алкильных макрорадикалов в твердой фазе идет с энергией активации до 10 ккал/моль. В среднем увеличение E также составляет 6 ккал/моль [2].

Таким образом, увеличение энергии активации некоторых элементарных актов на 5–6 ккал/моль, наблюдаемое для полимеров, по-видимому, может служить количественной оценкой эффекта структурной перестройки в жесткой матрице.

Вследствие особенностей физической структуры (чередование аморфных и кристаллических областей, наличие дефектов, напряжений и др.) твердый полимер является кинетически неоднородной системой. Это означает, что одна и та же химическая реакция в разных областях полимерного образца может протекать с различными скоростями, т. е. возникает «распределение» по константам скорости в разных зонах полимера. Наблюдаются своеобразная «ступенчатая» кинетика многих реакций в твердых полимерах.

В качестве примера можно рассмотреть окисление алкильных макрорадикалов в полистироле. В кумоле и ПС после облучения при 77° К стабилизируются алкильные радикалы, образовавшиеся в результате разрыва третичной связи С—Н и «прилипания» атома Н к фенильному кольцу. В интервале температур 90–120° К эти радикалы переходят в перекисные, взаимодействуя с растворенным кислородом. При этом общая концентрация радикалов не меняется. Используя устройство для дифференциального насыщения спектров ЭПР, имеющееся в радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ [5], удалось независимо измерить концентрации радикалов R^\cdot и RO_2^\cdot в

ходе реакции (рис. 1, а). На рис. 1, б представлены кинетические кривые расходования радикалов R^\cdot . В кумоле кинетика превращения соответствует простой реакции первого порядка (при избытке кислорода). В ПС наблюдается характерная для твердофазных реакций ступенчатая кинетика: в изотермических условиях наблюдается кинетический эффект остановки реакции, при повышении температуры реакция начинается снова и останавливается при большей глубине превращения. Такой ход реакции можно объяснить тем, что в разных зонах полимера процесс идет с разными скоростями. При более низкой температуре наблюдается реакция в тех зонах,

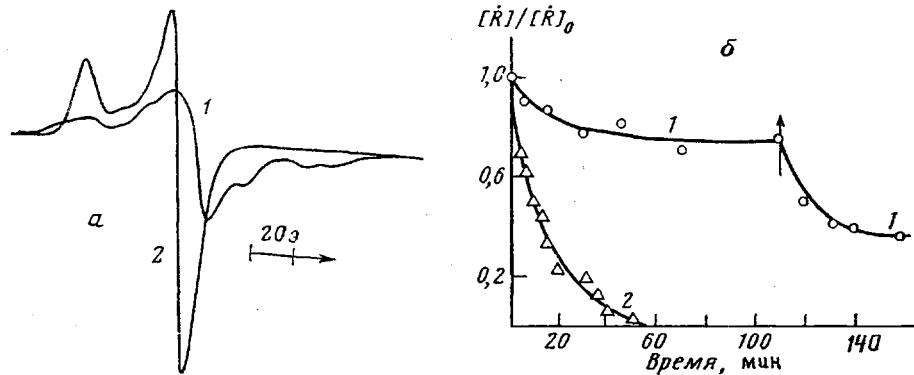


Рис. 1. а – Спектры ЭПР макрорадикалов R^\cdot (1) и RO_2^\cdot (2), полученных при облучении полистирола при 77° К; спектры записаны с использованием метода дифференциального насыщения; б – кривые изменения относительной концентрации макрорадикалов R^\cdot в облученном полистироле (1) и в кумоле (2); стрелка на кривой 1 показывает момент повышения температуры

где она протекает с более высокой скоростью; при повышении температуры она идет и в тех областях, где была ранее затруднена.

Влияние структуры на вероятность химического превращения иллюстрируется также рис. 2, на котором приведена кинетика расходования стабильного азотокислого радикала (R_2NO^\cdot) в твердом ПС в реакции с активными радикалами, которые образуются при распаде инициатора – ДАК [6]. Видно, что скорость расходования R_2NO^\cdot быстро падает, хотя в таких же условиях и при тех же концентрациях, но в жидкой фазе, R_2NO^\cdot расходуется с постоянной скоростью, как показано на рисунке пунктиром. Реакция в твердом ПС может возобновиться, если в момент времени, отмеченный стрелкой, опыт прекратить, образец растворить и из раствора приготовить новый. Роль растворения заключается в перераспределении реагентов, восстановлении их первоначального распределения между различными зонами полимера.

Таким образом, характерная особенность кинетики реакций в твердом полимере – «ступенчатая» кинетика может служить основой для регулирования протекания этих реакций. Изменение условий (температуры и вязкости) может вновь дать начало затормозившемуся процессу. В других случаях, наоборот, можно избежать протекания нежелательных реакций старения, не допуская изменения условий.

Структурные изменения полимера, вызываемые химическим процессом. Важной особенностью твердого полимера как среды является его способность изменять физическую структуру под действием химических реакций. Эти изменения удается наглядно проследить с помощью метода молекуларного зонда [7].

В качестве примера можно привести исследование деструкции метилвинилсилоксанового каучука. Образцы каучука нагревали на воздухе с постоянной скоростью. При определенной (пределной) температуре на-

гревание прекращали, образцы охлаждали до комнатной температуры. В каучук вводили стабильные азотокисные радикалы, записывали их спектры ЭПР и определяли время корреляции вращения радикала-зонда $\tau \sim 1/v$, где v — частота вращения.

Рис. 3 показывает, что при нагревании до 300°C τ уменьшается, т. е. молекулярная подвижность в полимере увеличивается. Это, по-видимому,

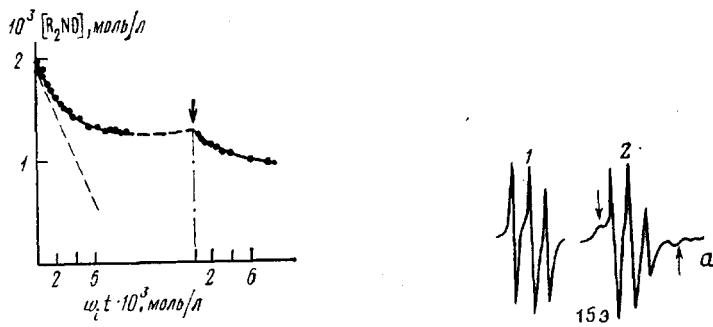


Рис. 2

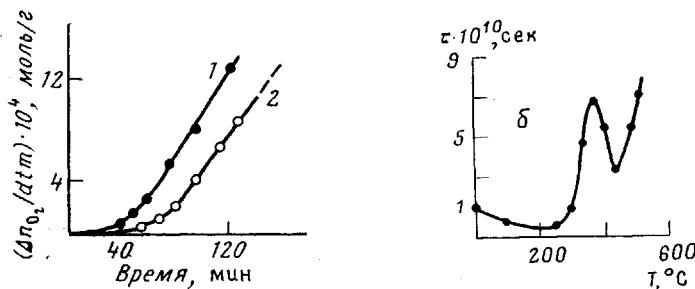


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика расходования азотокисных радикалов в реакции с радикалами, образующимися из ДАК, в твердом полистироле при 70°C , полученная методом ЭПР. $[\text{ДАК}] = 0,122 \text{ моль/л}$. Стрелкой показан момент времени, когда полимер растворили и из раствора приготовили новый образец; w_i — скорость инициирования

Рис. 3. *a* — Спектры ЭПР радикала-зонда, введенного в метилсиликсановый каучук после разогрева до 300 (1) и 350°C (2); спектры записаны при 25°C ; *б* — зависимость времени корреляции радикала от предельной температуры окисления метилвинилсиликсанового каучука

Рис. 4. Поглощение кислорода при окислении тонких (30 мк) пленок ПП при 130°C в O_2 , 150 torr : 1 — мелкосферолитный, 2 — крупносферолитный полимер [8]

связано с пластифицирующим действием низкомолекулярных продуктов, образующихся при деструкции. В интервале от 300 до 430°C время корреляции проходит через максимум. Это обусловлено, по-видимому, структурированием каучука, сопровождающимся уменьшением сегментной подвижности полимера (300 – 350°C), и в дальнейшем разрушением образовавшейся сетки (350 – 430°C). На более глубоких стадиях окисления (450°C) наблюдается резкое возрастание времени корреляции радикала-зонда, что можно объяснить образованием жесткой кремнеземной структуры.

Метод молекулярного зонда дает также сведения о наличии неоднородности структуры полимера. Так, в образцах, состаренных при температуре

рах 350–430° С, спектр ЭПР зонда является сложным (рис. 3) — в нем присутствуют линии как от «быстро вращающихся» радикалов, так и от радикалов, вращение которых значительно заторможено. Этот факт указывает на образование в процессе деструкции структурно-микронеоднородной сетки и означает, что процесс деструкции по образцу протекает неравномерно.

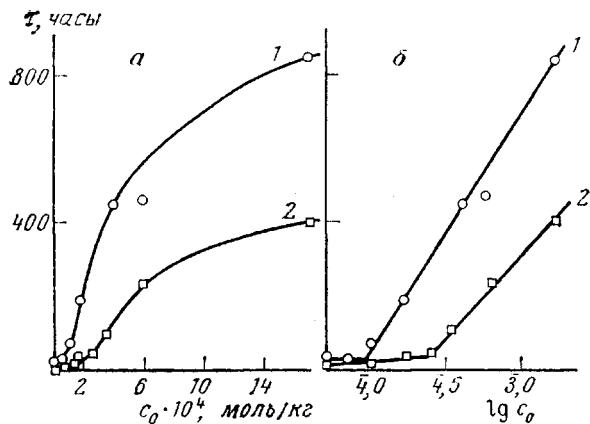


Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена от начальной концентрации c_0 антиоксиданта при $P_{O_2}=300$ тор и 100° С:
а — кинетические кривые, б — полулогарифмические ана-
лизоморфозы; 1 — крупносферолитный, 2 — мелкосферолитный
полимер [9]

Отчетливые примеры влияния надмолекулярной структуры изотактического полипропилена на скорости неингибиированного и ингибиированного окисления получены в работах [8, 9]. Надмолекулярная структура изотактического полипропилена легко регулируется подбором режима приготовления образцов и также легко наблюдается с помощью обычного поляризационного микроскопа. Поэтому полипропилен служит удобным объектом для изучения связи между структурой и свойствами полимера.

Как видно из рис. 4, на котором изображены кривые поглощения кислорода при окислении одинаковых по толщине и массе образцов изотактического полипропилена (130°, O_2 , 300 тор), надмолекулярная структура сильно влияет на величину начальной скорости окисления полимера (период индукции) и, хотя и в меньшей степени, на скорость реакции на глубоких стадиях. При этом мелкосферолитный полимер (приготовленный путем быстрого охлаждения от 230° С до температуры жидкого азота с последующим отжигом в вакууме при 130° С) окисляется быстрее, чем крупносферолитный (медленно охлажденный с длительной выдержкой при 140° С).

Очевидно, хорошо сформированные кристаллиты крупносферолитного полимера служат «ловушками» для свободных радикалов, ведущих реакцию окисления.

Надмолекулярная структура влияет также на кинетику ингибиированного окисления полипропилена. Для доказательства этого было изучено влияние антиоксиданта — метилового эфира (3,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)-пропионовой кислоты («метилокса») на величину периода индукции окисления изотактического полипропилена [9]. Кривые зависимости периода индукции от начальной концентрации этого антиоксиданта приведены на рис. 5. Выше некоторой критической концентрации c_{kp} , величина которой меньше у крупносферолитного полимера, зависимость периода ин-

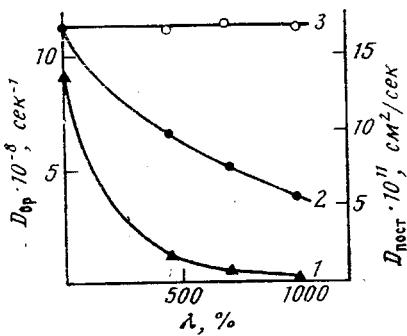


Рис. 6. Зависимость коэффициента поступательной (1) и вращательной диффузии радикала-зонда (3) от степени вытяжки пленок полипропилена; 80°С
Nc1ccccc1[N+](=O)[O-]
(2) до (2) и после отжига

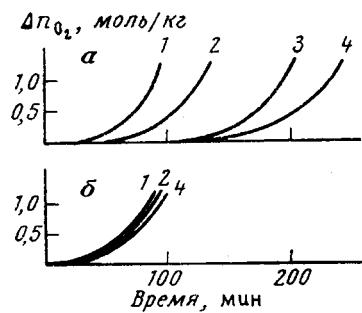


Рис. 7. Кинетические кривые поглощения O_2 неотожженными (а) и отожженными (б) пленками ПП, $P_{O_2}=600$ torr, 130°С, степень вытяжки $\lambda=0$ (1), 450 (2), 900 (3), 1200% (4) [15]

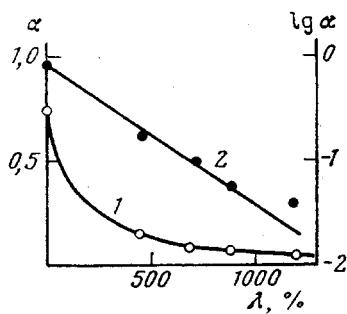


Рис. 8. Зависимость выхода α гидро-перекиси на 1 моль поглощенного O_2 от степени вытяжки λ (1) при окислении ПП (130°С, $P_{O_2}=600$ torr); 2 — полулогарифмическая аноморфоза [18]

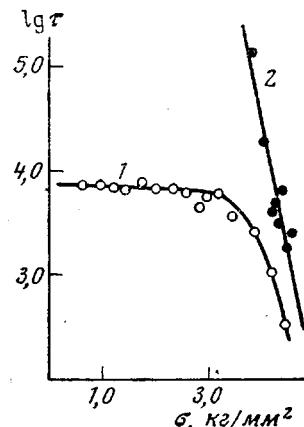


Рис. 9. Изотермы долговечности ориентированных пленок ПП при 130°С и $P_{O_2}=600$ torr (1) и в вакууме (2) [20]; σ — напряжение

дукции от концентрации трансформируется в прямую в координатах $\tau - \lg c_0$, т. е. зависимость периода индукции от концентрации подчиняется выведенной ранее формуле

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \frac{c_0}{c_{kp}}, \quad (1)$$

где k_{eff} — эффективная константа скорости расходования антиоксиданта (формула (1) выведена в предположении, что во время периода индукции антиоксидант расходуется по закону первого порядка). Константа скорости расходования антиоксиданта оказывается ниже в крупносферолитном полимере.

Установлено, что окисление аморфно-кристаллических полимеров, как правило, протекает в аморфных областях [10, 11]. Скорость реакции, особенно на начальной стадии, зависит от надмолекулярной структуры полимера. Она определяется молекулярной подвижностью макромолекул и зависит от растворимости и скорости диффузии кислорода в полимере.

Влияние внутренних напряжений макромолекул на процессы окислительной деструкции. Реальные полимерные материалы в процессе переработки и эксплуатации подвергаются воздействию различного рода напряжений. Однако и при отсутствии внешних сил в твердых полимерных системах имеются напряженные участки макромолекул: например, в проходных цепях аморфной части полимера, в складках полимерных кристаллов, в дефектных областях линейных полимеров и пространственных сеток. Поэтому важную роль играет выяснение влияния деформационных напряжений макромолекул на их реакционную способность.

Природу связи между структурой полимеров и кинетикой их окисления удобно изучать на ориентированных системах. При этом макромолекулы в аморфной фазе принимают неравновесные, вытянутые конформации. Имеются многочисленные экспериментальные доказательства этого вывода [12, 13].

Конформационная подвижность макромолекул ориентированных полимеров в аморфной фазе ограничена. На рис. 6 представлена зависимость коэффициентов поступательной и вращательной диффузии радикала-зонда в пленках ПП от степени вытяжки. Видно, что подвижность макромолекул уменьшается с ростом λ , причем коэффициент поступательной диффузии падает значительно резче, чем вращательной. После отжига различия между образцами с разной степенью вытяжки исчезают, восстанавливаются равновесные конформации макромолекул, подвижности их в аморфной фазе выравниваются [12, 14].

Исключительно важным является выяснение вопроса о том, как влияют такие конформационные изменения на кинетику окисления [15]. На рис. 7 показаны кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПП. До отжига наблюдаются резкие различия в индукционных периодах окисления для образцов с разной степенью вытяжки. После отжига эти различия исчезают, и, хотя отжиг производился с закрепленными концами и степень вытяжки не менялась, кинетика окисления отожженных ориентированных пленок не отличается от кинетики окисления изотропной пленки. Существенно, что степень кристалличности при отжиге возрастает и параллельно растет начальная скорость окисления. Это означает, что вопреки установленному в литературе мнению падение скорости окисления при ориентации не связано с изменением степени кристалличности, а связано, по-видимому, с изменением конформации и конформационной подвижности макромолекул.

Весьма интересным представляется экспериментальное обоснование химической природы этого явления. Показано, что при ориентации резко падает скорость накопления гидроперекиси. Это наблюдается как в режиме автоокисления [16], так и при постоянной скорости инициирования (действием γ -радиолиза при комнатной температуре [17]) и, следовательно, не связано с изменением скорости первичного инициирования. Падение скорости накопления гидроперекиси связано с уменьшением выхода гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода α . Как видно из рис. 8, α экспоненциально падает с ростом степени вытяжки [18].

Так как гидроперекись является первичным продуктом окисления, на котором происходит разветвление цепей, уменьшение скорости ее образования приводит к уменьшению начальной скорости окисления ПП [19]. Таким образом, ориентационная вытяжка действует фактически как агент, безрадикально разрушающий гидроперекиси. Это новый кинетический эффект, специфический для области химических превращений полимеров.

Механические напряжения молекул тормозят процесс окисления лишь тогда, когда они не превышают некоторых пределов. В случае больших напряжений термоокислительная деструкция будет ускоряться за счет механодеструкции напряженных макромолекул. На рис. 9 приведены изотермы долговечности ориентированных пленок ПП [20]. В вакууме изотермы долговечности представляют собой прямую линию, описываемую широко

известной формулой Журкова для температурно-временной зависимости прочности твердых тел

$$\tau = \tau_0 \exp((U_0 - \gamma\delta)/kT),$$

где τ_0 , U_0 и γ — константы для полимера определенного химического строения и надмолекулярной структуры (U_0 — энергия активации разрыва связи С—С основной цепи полимерной молекулы).

В кислороде изотерма долговечности состоит из двух участков: до напряжений 4,0 кг/мм² долговечность практически не зависит от нагрузки, при более высоких напряжениях наблюдается резкое падение долговечности.

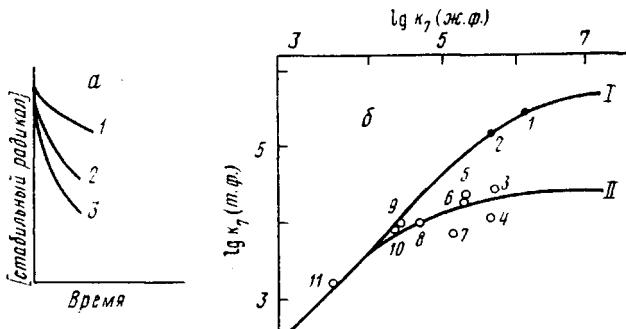


Рис. 10. а — Метод определения эффективности антиоксидантов; б — сопоставление антирадикальной активности в жидкой и твердой фазе

и: 1 — активный антиоксидант, 2 — малоактивный антиоксидант, 3 — без антиоксиданта; б: на оси абсцисс — логарифм константы скорости взаимодействия антиоксиданта со стабильным радикалом в жидкой фазе, на оси ординат — то же в твердом ПС; I — стабильные радикалы, II — фенолы и амины; 1 — дианизилазотоксенный радикал; 2 — азотокислый радикал хинолинового ряда; 3 — 2246; 4 — α -нафтол; 5 — SnN_6 ; 6 — CaO_6 ; 7 — неозон Д; 8 — ирганакс 1010; 9 — ионол; 10 — МВ-1; 11 — фенол

сти. Независимость долговечности от напряжения свидетельствует о том, что скорость разрыва несущих нагрузку цепей определяется исключительно окислительными процессами, а при более высоких нагрузках начинает превалировать механически инициированный разрыв связей.

Сравнение эффективности стабилизаторов-антиоксидантов в жидкой фазе и в твердом полимере. Предложен новый метод измерения активности антиоксидантов в твердом полимере [21], в котором их антирадикальная активность в ходе инициированного окисления полимера оценивается по константе k_7 скорости их взаимодействия со стабильным азотокислым радикалом, предварительно введенным в полимер. Константа k_7 определяется по кинетическим кривым расходования стабильного радикала, регистрируемого методом ЭПР. Рис. 10 поясняет принцип измерений; видно, что чем активнее антиоксидант, тем меньше скорость расходования азотокислого радикала.

На рис. 10, б значения константы k_7 в полимере даны в логарифмическом масштабе по оси ординат. На оси абсцисс дана антирадикальная активность тех же антиоксидантов, измеренная в жидкой фазе. Видно, что антирадикальная активность антиоксидантов данного класса в твердой фазе примерно одинакова и не превышает для фенолов и аминов некоторого предела. При этом эффективность исследованных антиоксидантов в жидкой фазе различается более чем на 2 порядка.

В жидкой фазе эффективность антиоксидантов определяется прежде всего их химической реакционной способностью. В твердом же полимере на первый план выступают другие факторы — жесткость среды, растворимость в ней антиоксидантов, совместимость их с полимером и т. п. Так, на эффективность антиоксиданта может влиять заметно характер его распределения в окисляющемся полимере, зависящий от надмолекулярной

структуры полимера. Локальные концентрации ингибиторов оказываются более высокими на границах раздела сферолитов [22]. Следствием этого являются различные значения критической концентрации одного и того же антиоксиданта в образцах с разной надмолекулярной структурой.

Таким образом открывается новая большая область исследований полимерных систем, развитие которой будет базироваться на основополагающих представлениях академика В. А. Каргина.

Литература

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
2. Н. М. Эмануэль, Известия на отделението за химически науки, Българска Академия на науките, 5, 363, 1972.
3. N. M. Emanuel, J. Polymer Sci., Polymer Symp., N 51, 69, 1975.
4. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 15, 1110, 1974.
5. О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
6. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., A15, 2210, 1973.
7. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 30.
8. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A14, 1552, 1972.
9. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 840, 1974.
10. М. Б. Нейман, Г. И. Лихтенштейн, Ю. С. Константинов, Н. П. Карпец, Я. Г. Урман, Высокомолек. соед., 5, 1706, 1963.
11. О. Е. Якименко, С. Г. Кирюшин, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Шляпников, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2255.
12. F. J. Balta-Colleja, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 141, 91, 1971.
13. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B11, 57, 1975.
14. S. Okajima, N. Sato, N. Tasana, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1563, 1970.
15. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед. A18, 2045, 1976.
16. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1975.
17. Н. Я. Рапопорт, А. Ш. Гонишвили, М. С. Акутина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A19, 2211, 1977.
18. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2343, 1976.
19. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A19, 1534, 1977.
20. Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, И. Н. Мусаелян, Высокомолек. соед., A18, 2260, 1976.
21. Т. В. Похолок, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
22. Н. Я. Рапопорт, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов, В. З. Дубинский, Высокомолек. соед., A14, 1540, 1972.

THE STRUCTURAL-KINETIC ASPECTS OF AGEING AND STABILIZATION OF POLYMERS

Emanuel' N. M.

Summary

Some features in the kinetics of chemical reactions are considered that take place in a solid polymer (the increase of activation energy, the «step» kinetics, etc.) in relation to the chemical structure of polymer molecules, the intensity of molecular motions. The effect of supermolecular structure and deformation stresses on the rate of reactions of the oxidation of polymers is shown. A method is presented to estimate the efficiency of stabilizers – antioxidants.
