ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXI 1979 № 8

УДК 541.64:532.72:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НА ВРАЩАТЕЛЬНУЮ И ПОСТУПАТЕЛЬНУЮ ДИФФУЗИЮ СПИНОВОГО ЗОНДА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я.

Исследована вращательная и поступательная диффузия спинового зонда в изотропном и ориентированном полипропилене. Показано, что при введении радикал-зонда в полимер после вытяжки основными факторами, определяющими его поступательную диффузию, являются геометрические препятствия, возрастающие при ориентации, тогда как для радикала, введенного до вытяжки,– как геометрические препятствия, так и подвижность аморфных участков, в которые он попадает при рекристаллизации.

Влияние кристалличности на вращательную и поступательную диффузию спинового зонда в полипропилене рассмотрено в работе [1]. Было показано, что сегментальная подвижность является основным фактором, определяющим диффузионные процессы в изотропном кристаллическом полимере. В настоящей работе изучено влияние ориентации на вращательную и поступательную диффузию спинового зонда с целью выяснения механизма диффузионных процессов, протекающих в ориентированных полимерах.

Использовали изотактический ПП марки «Моплен» с $M \approx 60\,000$. Пленки ПП прессовали при 190° и давлении 250 *кГ/см*^{2} в течение 3 мин. с последующим резким охлаждением в холодной воде до 14–16°; при этом возникает мелкосферолитная структура [2]. Полученный таким образом материал легко ориентируется до высоких степеней вытяжки. Ориентацию проводили при температуре 130°, кратность вытяжки λ изменялась от 1 до 10, так как при бо́льших кратностях вытяжки в полимере возникают микротрещины, которые могут оказать существенное влияние на протекание диффузионных процессов. Толщина пленок l составляла 40–85 *мкм*. В качестве спинового зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который из пара вводили в изотропные пленки, либо в предварительно ориентированные образцы. В обоих случаях для равномерного распределения радикала пленки прогревали при 50–60° в течение 2 час. Концентрация радикала в полимере не превышала $\approx 5 \cdot 10^{17}$ *спин/см*^{3}. Времена корреляции τ_c и коэффициенты вращательной диффузии $D_в = (6\tau_c)^{-1}$ определяли из спектров ЭПР аналогично [3]. Коэффициенты поступательной диффузии ($D_п^{эФ}$) определяли по кинетике десорбции радикала из пленок следующим образом. Образцы полимера с введенным радикалом помещали в резонатор ЭПР-спектрометра и обдували потоком воздуха. Кинетику десорбции изучали по изменению концентрации радикала в пленке полимера. Коэффициенты диффузии $D_п^{эФ}$ рассчитывали из начальных участков ($q_t/q_\infty < 0{,}5$) кривых десорбции по уравнению

$$\frac{q_t}{q_\infty} = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_п^{эФ} t}{l^2} \right)^{1/2}, \qquad (1)$$

где q_∞ и q_t – равновесное количество радикала и его количество, десорбированное к моменту времени t; I_0 и I – интенсивность сигнала ЭПР в начальный момент времени и момент времени t. При $q_t/q_\infty > 0{,}5$ процесс десорбции радикала из пленки описывается уравнением

$$q_t/q_\infty = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(- \frac{\pi^2 D_п^{эФ} t}{l^2} \right) \qquad (2)$$

Пример кинетической кривой десорбции радикала и ее анаморфозы в координатах уравнений (1) и (2) приведены на рис. 1. Ранее было показано [1, 3], что уравнения (1) и (2) описывают кинетику диффузии радикала-зонда в изотропных полимерах; из результатов, приведенных на рис. 1, следует, что эти уравнения описывают диффузию радикала и в ориентированных образцах. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по разным участкам десорбционной кривой, удовлетворительно совпадают. Так, например, для полимера, ориентированного до $\lambda=7$ ($l=40$ *мкм*), в который радикал введен до ориентации, значения $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$ при 85°, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), равны $1{,}8\cdot10^{-9}$ и $1{,}6\cdot10^{-9}$ *см*^{2}/*сек*

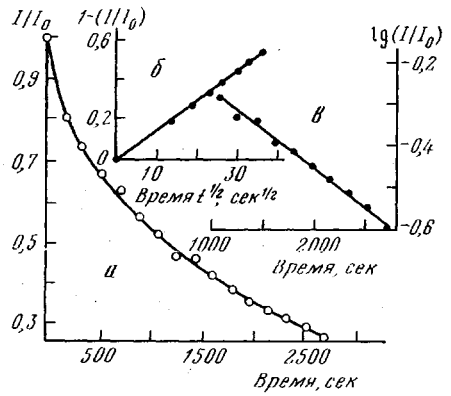

Рис. 1

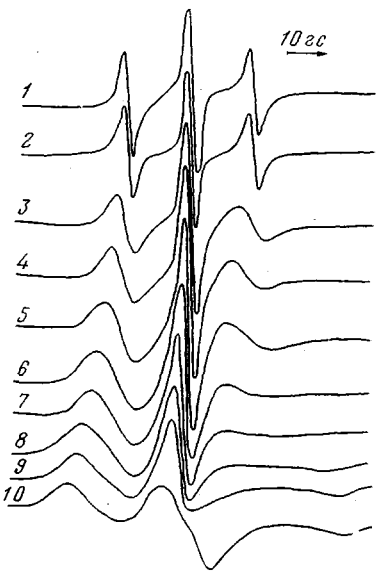

Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая десорбции радикала (*а*) (ПП, $\lambda=4{,}5$, радикал введен до вытяжки, $l=85$ *мкм*, 80°) и ее анаморфозы в координатах уравнений (1) (*б*) и (2) (*в*)

Рис. 2. Спектры ЭПР радикала-зонда в ориентированном ПП ($\lambda=7$, радикал введен до вытяжки): *1* – 100, *2* – 85, *3* – 66, *4* – 26, *5* – –6, *6* – –47, *7* – –70, *8* – –95, *9* – –120, *10* – –196°

соответственно. Для образца с $\lambda=4{,}5$ ($l=85$ *мкм*), если радикал введен до вытяжки, при 80° значения $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$, рассчитанные по уравнениям (1) и (2), равны $3{,}1\cdot10^{-9}$ и $3{,}2\cdot10^{-9}$ *см*^{2}/*сек*. В дальнейшем при определении $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$ использовали только уравнение (1). Кроме того, была исследована зависимость $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$ от толщины пленки и показано, что при $40<l<85$ *мкм* коэффициенты вращательной и поступательной диффузии радикала не зависят от толщины образца. Подробно методика определения коэффициентов поступательной диффузии стабильных радикалов в полимерах методом ЭПР изложена в работе [3].

Следует подчеркнуть, что коэффициенты поступательной диффузии в изотропных и ориентированных кристаллических полимерах, определенные по кинетике десорбции (или сорбции) низкомолекулярных частиц, являются эффективными величинами. Это связано с тем, что кристаллический полимер представляет собой диффузионную среду, в которой диффузия задерживается чисто геометрическими препятствиями, из-за наличия непроницаемых для диффундирующих частиц кристаллитов [4]. В процессе перемещения частице приходится огибать кристаллиты, в результате возрастает эффективный путь диффузионного переноса. В терминах уравнений (1) и (2), это эквивалентно возрастанию эффективной толщины пленки. Для того чтобы учесть этот факт, эффектив-

Энергии активации и предэкспоненциальные множители D_0 вращательной и поступательной диффузии спинового зонда в изотропном и ориентированном ПП

Кратность вытяжки λ	Способ введения зонда	$D_п$		$D_в$	
		D_0, $см^2 \cdot сек^{-1}$	$E_п$, ккал/моль	D_0, $сек^{-1}$	$E_в$, ккал/моль
Изотропный образец	—	$5 \cdot 10^5$	22,5	$4 \cdot 10^{16}$	12,4
4,5	До вытяжки	$1{,}3 \cdot 10^7$	25,5	$4{,}5 \cdot 10^{15}$	11,0
7,0	»	$5 \cdot 10^{10}$	32,0	$1 \cdot 10^{15}$	10,2
10,0	»	—	—	$9{,}4 \cdot 10^{13}$	8,6
4,5	После вытяжки	$3{,}2 \cdot 10^5$	22,5	$4 \cdot 10^{16}$	12,4
7,0	»	$2{,}0 \cdot 10^5$	22,5	$4 \cdot 10^{16}$	12,4
10,0	»	—	—	$9{,}9 \cdot 10^{13}$	8,6

ные коэффициенты диффузии в кристаллическом полимере связывают с коэффициентом диффузии в аморфных участках $D_{ам}$ простым соотношением [4, 5]

$$D_п^{эф} = D_{ам}/\gamma, \qquad (3)$$

где γ — коэффициент, учитывающий удлинение пути переноса из-за геометрических препятствий.

Вращательная диффузия спинового зонда определяется подвижностью участков макромолекул, окружающих радикал, тогда как поступательная, определенная по уравнениям (1) и (2),— как сегментальной подвижностью аморфных участков, так и геометрическими препятствиями диффузионному процессу.

Рассмотрим результаты по исследованию вращательной диффузии спинового зонда. Примеры спектров ЭПР при разных температурах приведены на рис. 2. На рис. 3 приведены температурные зависимости времени корреляции вращения радикала-зонда в координатах уравнения Аррениуса. Выше температуры стеклования 259° К [6] времена корреляции в изотропном образце меньше, чем в ориентированном, в который радикал введен до вытяжки. При низких температурах времена корреляции для ориентированного и неориентированного образцов практически совпадают. Поэтому при сопоставлении коэффициентов вращательной $D_в$ и поступательной диффузии была детально исследована область высоких температур (таблица и рис. 4).

Существенно, что значения $D_п^{эф}$ и $D_в$ зависят от способа введения радикала в образец.

Для радикала, введенного в изотропные образцы, при ориентации уменьшается как поступательная, так и вращательная подвижность. Однако энергия активации вращательной диффузии уменьшается, а поступательной — растет с увеличением кратности вытяжки.

Для радикала, введенного в предварительно ориентированные образцы, при $\lambda = 4{,}5$ и 7 значения $D_в$ практически не зависят от кратности вытяжки, тогда как значения $D_п^{эф}$ уменьшаются по сравнению с изотропным полимером. Для образца с $\lambda = 10$ значения $D_в$ и $E_в$ меньше, чем в изотропном полимере.

Согласно существующим представлениям [7, 8], при одноосной деформации кристаллических полимеров происходит рекристаллизация, в результате которой сферолитный полимер превращается в фибриллярный. При этом происходит ориентация как кристаллитов, так и макромолекул в аморфных областях, возрастает плотность аморфной фазы и уменьшается интенсивность молекулярных движений. Радикал, введенный в образцы после ориентации, не попадает в тонкие малоподвижные участки аморфной фазы, которые зажаты между фибриллами, а распределяется в относительно доступных и более подвижных участках. Для об-

разцов с $\lambda=4$, 5 и 7 подвижность аморфной фазы в таких участках практически не отличается от подвижности аморфных участков неориентированного полимера. Этим объясняется тот факт, что значения $D_в$ радикала, введенного в ориентированные образцы, не зависят от кратности вытяжки. При высоких степенях ориентации ($\lambda=10$) сегментальная подвижность даже таких доступных участков меньше, чем в изотропном полимере.

Трансляционные перемещения зонда, введенного в ориентированные образцы, происходит по аморфным участкам, подвижность которых при $\lambda\leqslant 7$ практически не отличается от подвижности аморфных участков изотропного образца. Следовательно, различия эффективных коэффициентов поступательной диффузии зонда в изотропном и ориентированном

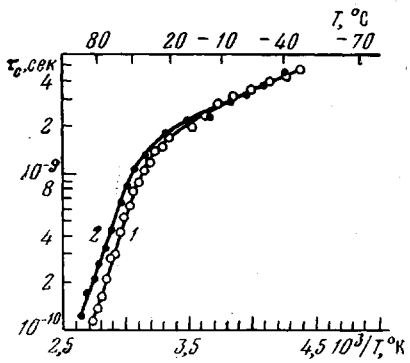

Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости τ_c радикала в образцах при $\lambda=1$ (*1*) и 7 (*2*); радикал введен до вытяжки

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов поступательной (*а*) и вращательной (*б*) диффузии радикала в ПП:

1 — изотропный образец; *2*—*4* — радикал введен до вытяжки; *2'*—*4'* — после вытяжки: $\lambda=4{,}5$ (*2*, *2'*), 7 (*3*, *3'*), 10 (*4*, *4'*)

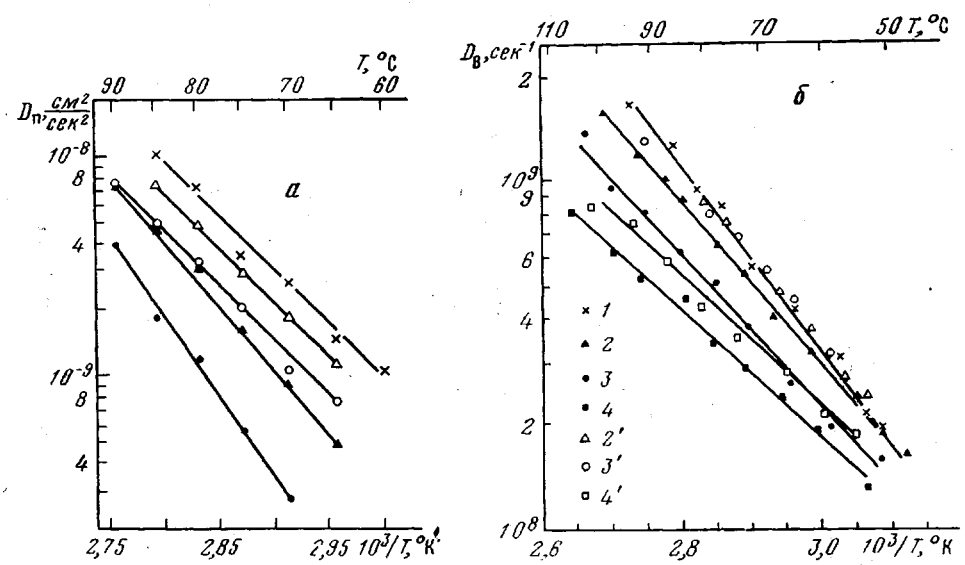

Рис. 4

полимере обусловлены только геометрическими препятствиями, возрастающими при ориентации полимера. Если принять, что в изотропном полимере $\gamma=1$, то по уравнению (3) можно рассчитать значение γ, характеризующее геометрические препятствия, возникающие при ориентации: при $\lambda=4{,}5$ и 7 значение $\gamma=1{,}4$ и 2,1 соответственно и не зависит от температуры.

Спиновый зонд, введенный в изотропные образцы, в результате рекристаллизации попадает в малоподвижные участки аморфной фазы, полностью (или частично) окруженные непроницаемыми для радикала фибриллами. Следствием уменьшения подвижности аморфных участков

в местах локализации зонда является уменьшение коэффициента его вращательной диффузии (рис. 4). Кроме того, аморфные слои между фибриллами могут быть настолько тонкими, что выход радикала-зонда из этих участков значительно затруднен; этими факторами объясняется уменьшение поступательной подвижности зонда.

Для $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$ зонда, введенного до ориентации, так же, как и для зонда, введенного после ориентации, можно записать уравнение (3); следует, однако, иметь в виду, что в данном случае подвижность аморфной фазы уменьшается с ростом кратности вытяжки.

При повышении температуры из-за теплового расширения возрастает толщина аморфной прослойки между фибриллами; это приводит к увеличению числа участков, доступных для движения радикала-зонда. В результате уменьшится эффективный путь переноса (коэффициент γ). Этим объясняется тот факт, что при высоких температурах различия значений $D_{\text{п}}^{\text{эф}}$ в ориентированных и изотропных образцах меньше, чем при низких температурах (рис. 4, таблица).

Таким образом, изучение элементарных движений спинового зонда позволяет разделить вклад в поступательную диффузию подвижности аморфной фазы и структурных факторов.

Ориентационная вытяжка полимера сравнительно слабо сказывается на вращательной подвижности спинового зонда, но оказывает значительное влияние на его трансляционную подвижность. Для радикала-зонда, введенного в образцы после вытяжки, уменьшение поступательной диффузии вызвано главным образом возрастанием геометрических препятствий при ориентации, тогда как для зонда, введенного до вытяжки,— как геометрическими препятствиями, так и подвижностью аморфных участков, в которые он попадает при рекристаллизации.

Из результатов настоящей работы следует, что, во-первых, ориентационная вытяжка должна смещать границы между диффузионным и кинетическим режимом протекания химических реакций, и, во-вторых, изменение молекулярной динамики, вызванное структурными преобразованиями при ориентации, должно приводить к снижению реакционной способности и повышению стабильности полимера.

Авторы выражают благодарность В. С. Пудову и В. А. Точину за обсуждение результатов работы.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. М. Вассерман, И. И. Барашкова,* Высокомолек. соед., *Б19*, 820, 1977.
2. *Г. П. Андрианова,* Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 154.
3. *А. М. Вассерман, И. И. Барашкова, Л. Л. Ясина, В. С. Пудов,* Высокомолек. соед., *А19*, 2083, 1977.
4. *С. А. Рейтлингер,* Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 136.
5. *Б. И. Сажин,* Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970, стр. 31.
6. *С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников,* Докл. АН СССР, *232*, 845, 1977.
7. *Ф. Х. Джейл,* Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 530.
8. *A. Peterlin,* J. Macromolec. Sci., *B11*, 57, 1975.

THE EFFECT OF ORIENTATION ON THE ROTATIONAL AND TRANSLATIONAL DIFFUSION OF SPIN PROBE IN POLYPROPYLENE

Barashkova I. I., Vasserman A. M., Rapoport N. Ya.

Summary

Rotational and translational diffusion of spin probe in isotropic and oriented polypropylene have been studied. It is shown that main factors determining the translational diffusion of radical-probe in a stretched polymer are geometrical obstacles increasing with orientation, whereas in addition to these factors, for a radical induced into the specimens prior to stretching, a mobility of amorphous protions, in which it gets at recrystallization, is also a possibility.