

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1980

УДК 541(64+127):546.214

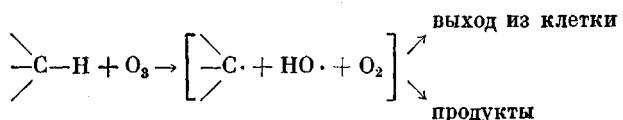
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА КИНЕТИКУ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ВОЗДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА ПОЛИПРОПИЛЕН

Крисюк Б.Э., Попов А.А., Заиков Г.Е.

Экспериментально исследовано влияние напряжений на скорость озонного окисления изотактического полипропилена. Реакцию проводили с пленками, имеющими на поверхности различную долю перенапряженных связей. За реакцией отрыва атома водорода следили по убыванию длинноволнового крыла полосы 972 см⁻¹ в ИК-спектрах, снятых методом нарушенного полного внутреннего отражения. Глубину реакции определяли по поглощению карбопильных групп в области 1700 см⁻¹. Установлено, что скорость реакции отрыва атома водорода наибольшая у перенапряженных цепей. В процессе реакции доля деформированных связей падает, приближаясь к значению, характерному для отожженного образца. Дальнейшее окисление к изменению крыла не приводит. Показано существенное влияние надмолекулярной структуры на скорость окисления. Как и в случае термоокислительной деструкции, увеличение степени кристалличности и размера сферолитов повышает стабильность изотактического полипропилена к озона-кислородному воздействию.

Изучение влияния различного рода напряжений в полимерных материалах на их реакционную способность имеет важное научное и практическое значение, в частности для прогнозирования долговечности полимеров, подвергаемых в процессе эксплуатации одновременному воздействию нагрузок и агрессивных сред. Одним из наиболее активных реагентов, постоянно присутствующих в атмосфере в оптимальных количествах и воздействующих на полимерные материалы, является озон.

На примере реакции напряженных циклопарафинов с озоном, сопровождаемой перегибридизацией углеродного атома из sp^3 - в sp^2 -состояние



была экспериментально обнаружена связь реакционной способности цикла с его избыточной энергией напряжения [1, 2].

Исходя из представлений теории переходного состояния для полимеров была предсказана возможность ускорения любого химического процесса, в лимитирующей стадии которого происходит аналогичный переход атома углерода основной цепи — из sp^3 - в sp^2 -состояние [3].

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование влияния перенапряжения макромолекул изотактического полипропилена (ИПП) на скорость их взаимодействия с озоном.

При изучении ненагруженных изотропных полимеров, в том числе ИПП, на их поверхности было обнаружено существование перенапряженных связей [4], которые фиксируются методом ИК-спектроскопии по смещению максимума и искажению контура определенных полос поглоще-

ния [5]. На основании методов, развитых в работах [6, 7], были сделаны расчеты функции распределения напряжений по межатомным связям для различных полимеров [8, 9].

В данной работе исследования проводили с пленками ИПП, имевшими на поверхности различную долю перенапряженных связей.

В качестве объекта исследования использовали неингибиционный ИПП с характеристической вязкостью при 135° $[\eta]_0 = 2,44 \text{ дL/g}$ и $M_w = 3 \cdot 10^6$.

Полимерные пленки получали прессованием под давлением 150 ат и при температуре 180° из предварительно очищенного порошка на целлофановой подложке. Чтобы предохранить пленки от окисления, плавление порошка и прессование проводили в атмосфере азота. Закалка пленок достигалась быстрым охлаждением расплава в воде при 0° или в ацетоне с сухим льдом при -95° . Часть закаленных в воде образцов подвергали отжигу при 90° в течение 6 час.

О величинах поверхностных напряжений судили по длинноволновому крылу полосы при 972 см^{-1} в спектрах нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Съемку спектров НПВО производили с помощью специальных ячеек с кристаллом KRS-5 на ИК-спектрометрах DS-403G и Specord 71 ИК в неполяризованном свете. Оптимальную спектральную ширину щели и скорость сканирования определяли по известным формулам

$$s \leq 0,2\Delta v_{1/2} \quad (1) \quad v \leq \frac{\Delta v_{1/2}}{10\tau}, \quad (2)$$

где s — ширина щели, v — скорость сканирования, $\Delta v_{1/2}$ — полуширина исследуемой полосы, τ — постоянная времени прибора.

В спектрах ИПП полоса при 940 см^{-1} искажает форму длинноволнового крыла полосы при 972 см^{-1} . Для учета этого искажения дополнительно снимали спектры пропускания этих же образцов. При этом толщина исследуемых пленок должна быть в точности равна эквивалентной оптической толщине слоя для данного кристалла, которая в нашем случае равнялась 20 мкм .

Длинноволновое крыло полосы при 972 см^{-1} в чистом виде получалось в дифференциальном спектре

$$D_{\text{диф}} = D_{\text{НПВО}} - D_{\text{проп}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{диф}}$ — дифференциальный спектр, $D_{\text{НПВО}}$ и $D_{\text{проп}}$ — оптические плотности в спектрах НПВО и пропускания соответственно.

Контур полосы 972 см^{-1} без крыла хорошо описывается формулой Лоренца [9]

$$D_{\text{л}}(v) = D_0 / \left(1 + \frac{(v - v_0)^2}{\Delta v_{1/2}^2} \right), \quad (4)$$

где D_0 и v_0 — оптическая плотность и частота максимума полосы, $\Delta v_{1/2}$ — ее полуширина. Тогда истинный контур полосы с длинноволновым крылом можно получить следующим образом:

$$D(v) = D_{\text{диф}}(v) + D_{\text{л}}(v) \quad (5)$$

Для исследования структурных особенностей полученных пленок использовали световую микроскопию на приборе МБИ-6 с увеличением в 360 раз. Оценку степени кристалличности образцов ИПП проводили с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 в режиме 30/30, анод $\text{Cu } K$, фильтр — Ni. Величину степени кристалличности изотропных пленок ИПП оценивали из отношения интенсивностей кристаллических рефлексов I_c к общей интенсивности, включая аморфное гало ($I_c + I_a$). Дополнительную градуировку для получения абсолютного значения степени кристалличности не проводили, так как в работе ставили цель сравнительной оценки кристалличности у образцов, приготовленных в различных условиях.

Образцы подвергали воздействию озона в термостатируемом боксе, в который подавали озоно-кислородную смесь. За концентрацией озона следили на выходе из бокса по УФ-поглощению на длине волн $\lambda = 254 \text{ нм}$ с помощью спектрофотометра СФ-16. Реакцию проводили при 20° .

Степень окисления образцов определяли ИК НПВО-спектральным методом по оптической плотности полос поглощения карбонильных групп в области 1700 см^{-1} .

На рис. 1 представлены спектры образцов ИПП различной степени закалки, полученные с помощью формул (3) — (5). На этом рисунке отчетливо видно длинноволновое крыло, ответственное за деформирование связи. У образцов различной степени закалки это крыло имеет различную протяженность. Если интерпретировать его аналогичным с работой [4] образом, то можно заключить, что величины максимальных напряжений и доля деформированных связей на поверхности полимера зависят от спо-

себя приготовления пленки. Наибольшее количество деформированных связей на поверхности наблюдается у образца, закаленного в ацетоне, наименьшее — у отожженного, т. е., чем резче режим закалки, тем более неравновесна поверхность.

Как видно из рис. 2, в процессе окисления закаленного в ацетоне образца доля деформированных связей и величина максимального напряже-

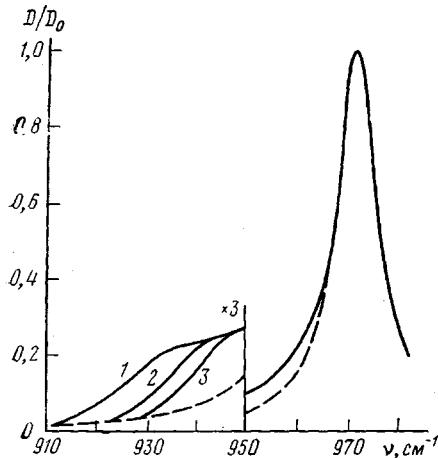


Рис. 1

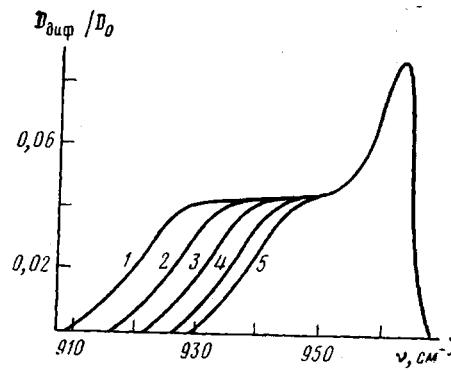


Рис. 2

Рис. 1. Оптическая полоса поглощения ИПП при 972 см^{-1} , полученная методом НПВО:

1 — образец закален в ацетоне с сухим льдом при -95° , 2 — в воде при 0° , 3 — отожжен при 90° в течение 6 час.; D — оптическая плотность, D_0 — оптическая плотность в максимуме полосы; пунктиром показан контур невозмущенной полосы

Рис. 2. Изменение длинноволнового крыла полосы поглощения при 972 см^{-1} , закаленного в ацетоне со льдом образца ИПП в процессе воздействия озоно-кислородной смесью при 20° : 1 — исходный; 2—5 — окислявшийся в течение 1, 2, 3 и 5 час. соответственно; $D_{\text{диф}}$ — дифференциальный спектр

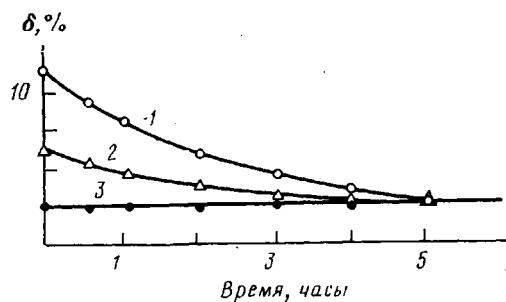


Рис. 3. Изменение процентного содержания деформированных связей δ в процессе окисления ИПП: 1 — образец, закаленный при -95° , 2 — при 0° , 3 — отожженный

ния на поверхности постоянно падают вплоть до некоторого значения (для закаленного в воде образца наблюдали аналогичную закономерность). Дальнейшее озонирование уже практически не приводит к изменению в спектре. Окисление отожженного образца вообще никак не сказывается на его длинноволновом крыле. Надо отметить, что экспериментально наблюдалось изменение формы длинноволнового крыла, видимо, обусловлено разрывом макромолекул в реакции с озоном, так как известно [10], что при инициированном окислении деструкция цепей с самого начала сопровождает этот процесс. Кроме того, обнаружен распад макромолекул при озонном воздействии на ПЭ [11].

Из рис. 3 видно, что процентное содержание деформированных связей у отожженного образца не меняется, тогда как у закаленных пленок оно постепенно уменьшается и в конце концов становится равным его значению для отожженной пленки.

На рис. 4 представлены данные по изменению интенсивности длинноволнового крыла на различных частотах в процессе окисления для закаленного в ацетоне образца ИПП. Согласно [8], величина смещения относительно максимума полосы пропорциональна нагрузке на межатомных связях. Из рис. 4 видно, что чем больше это смещение, тем быстрее убывает интенсивность крыла, что указывает на влияние величины перенапряже-

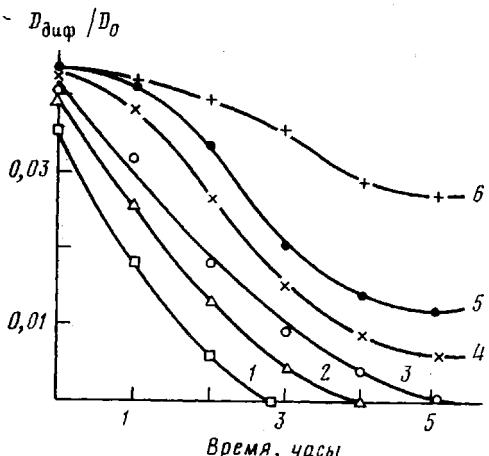


Рис. 4

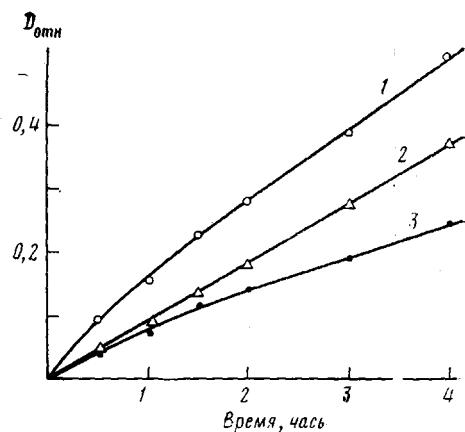


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика изменения интенсивности длинноволнового крыла полосы при 972 см^{-1} в дифференциальному спектре на различных частотах при окислении образца, закаленного при -95° : 1 – на частоте 925 см^{-1} , 2 – 928 , 3 – 930 , 4 – 933 , 5 – 935 , 6 – 940 см^{-1}

Рис. 5. Кинетика накопления карбонильных групп при озоно-кислородном окислении образцов ИПП: 1 – закален при 0° ; 2 – отожжен, 3 – закален в ацетоне; $D_{\text{отн}} = D_{1710}/D_{1170}$

ния цепи на скорость отрыва третичного атома водорода этой макроцепи. И чем значительней это перенапряжение, тем скорее протекает реакция отрыва атома H, причем наряду с озонным воздействием, видимо, возможен вклад и других реакций, сопровождаемых переходом атома углерода напряженного фрагмента из sp^3 - в sp^2 -состояние, например с гидроксильным 'OH и перекисным ROO' радикалами, с алкильным радикалом макромолекулы R' с передачей свободной валентности на более напряженную цепь R'H: $R' + R'H \rightarrow R' + RH$ и т. д.

Обращает на себя внимание то, что, начиная со смещения в $\sim 40 \text{ см}^{-1}$ и менее, кривые на рис. 4 приобретают S-образный характер, спадая при этом не к нулю, а стремясь к своему определенному значению, т. е. на начальной стадии окисления озоном менее деформированные связи деструктируют в гораздо меньшей степени, чем перенапряженные, что, видимо, связано с передачей свободной валентности на более напряженную цепь. Стремление этих кривых к определенному значению вместе с результатами, отраженными на рис. 3, указывает на наличие некоторого равновесного распределения деформированных связей, характерного для поверхности полимерной пленки при разных условиях и имеющегося в отожженном образце. Отсутствие заметных изменений в длинноволновой части крыла после некоторого времени окисления указывает на достижение этого равновесного распределения, после чего уже принципиально невозможно фиксировать убыль перенапряженных связей, хотя окислительный процесс,

видимо, и в дальнейшем затрагивает прежде всего наиболее деформированные фрагменты цепи. Но это может быть доказано лишь с помощью независимого метода исследования, поэтому не исключается возможность и такой трактовки, что после достижения равновесного распределения реакционная способность всех макромолекул практически одинакова.

Рассмотрим теперь кинетику накопления карбонильных групп на поверхности изучаемых образцов при озона-кислородном воздействии. Как видно из рис. 5, с наибольшей скоростью группы $>\text{C}=\text{O}$ образуются на поверхности закаленной в воде пленки ИПП, а с наименьшей — на поверх-

Параметры пленок ИПП, приготовленных в различных условиях

Параметры	Значения параметров при способе приготовления образцов		
	закалкой в воде	отжигом	закалкой в ацетоне с сухим льдом
$I_{\text{K}}/(I_{\text{K}}+I_{\text{A}})$, %	6,7	13,1	23,5
Средний размер сферолитов, мкм	0	8,8	12,8

ности закаленной в ацетоне. На первый взгляд такая последовательность может вызвать удивление. Действительно, несмотря на наибольшую долю перенапряженных связей у закаленного в ацетоне образца, именно у него зафиксирована наименьшая скорость образования карбонильных групп, характеризующих интенсивность процесса окисления. Этот факт невозможно объяснить без учета различия в надмолекулярной структуре пленок, полученных в различных условиях.

В таблице приведены результаты рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии: величина $I_{\text{K}}/(I_{\text{K}}+I_{\text{A}})$, пропорциональная степени кристалличности, и средний диаметр сферолитов. Как следует из этих данных, происходит симбатное изменение рассматриваемых параметров — с ростом сферолитов увеличивается кристалличность.

Наименьшая степень кристалличности наблюдается у закаленного в воде образца, для которого не удалось зафиксировать сферолитную структуру. При отжиге происходит заметное увеличение кристалличности и появление ощутимых по размеру сферолитов. Наблюдаемые изменения не вызывают удивления, хорошо согласуясь с данными работы [12].

Наибольшие значения степени кристалличности и размера сферолитов обнаружены у образца, закаленного в ацетоне с сухим льдом. Именно для него и наблюдается наибольшая стабильность к окислению (рис. 5).

В работах [13–16] уже было показано, что скорость и автоокисления и низкотемпературного инициированного окисления уменьшается с ростом размеров сферолитов. Известно [17], что этот эффект обусловлен уменьшением выхода гидроперекиси — продукта, разветвляющего кинетические цепи, и не связан с изменением скорости инициирования. Кроме того, в работе [18] показано, что скорость высокотемпературного окисления ИПП кислородом падает с увеличением степени кристалличности. Видимо, сходный эффект наблюдается и при низкотемпературном озонном окислении ИПП. Несмотря на наличие наибольшей доли реакционноспособных перенапряженных связей, закаленный в ацетоне образец, имеющий наибольшую степень кристалличности и размеры сферолитов, оказался наиболее стабилен к окислению. Эффект «структурного ингибирования» здесь перекрывает вклад напряженных связей в увеличение скорости процесса. Для закаленного в воде образца оба эти фактора накладываются (значительная доля деформированных связей и минимальное «структурное ингибирование»), и поэтому его степень окисления существенно выше, чем у остальных пленок.

Таким образом, основным результатом настоящей работы является экспериментальное доказательство увеличения реакционной способности С—Н-связи макромолекулы в процессе отрыва атома водорода с ростом растягивающих деформаций. Кроме того, обнаружено достижение равновесного распределения перенапряженных связей на поверхности, характерного для отожженного образца, при окислении закаленных пленок ИПП. Показано также, что «структурное ингибирование» играет важную роль и при озono-кислородном окислении полимеров.

Авторы признательны В. И. Веттегреню за интерес, проявленный к работе, и ценные методические советы.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Попов, С. К. Раковски, Д. М. Шопов, Л. В. Рубан, Изв. АН СССР. серия химич., 1976, 982.
2. A. Попов, С. Раковски, С. Разумовский, Д. Шопов, Г. Заиков, Изв. по химии Болгарской Академии наук, 8, 571, 1975.
3. A. A. Попов, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 244, 1178, 1979.
4. Ф. Джалилов, В. И. Веттегренъ, Труды 2-го Всесоюзного совещания по активной поверхности твердых тел, Тарту, 1977.
5. В. И. Веттегренъ, Кандидатская диссертация, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1970.
6. S. Ergun, J. Appl. Crystal., 1, 19, 1968.
7. В. А. Кособукин, Физика твердого тела, 14, 2595, 1972.
8. В. И. Веттегренъ, И. И. Новак, Физика твердого тела, 15, 1417, 1973.
9. К. Ю. Фридлянд, Кандидатская диссертация, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1975.
10. Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А19, 2513, 1977.
11. A. Keller, F. M. Willmuth, Makromolek. Chem., 121, 42, 1969.
12. E. J. Balta-Colleja, A. Peterlin, Mokromolek. Chem., 141, 91, 1974.
13. H. Я. Рапонорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А17, 2521, 1975.
14. H. Я. Рапонорт, И. М. Лизанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 2045, 1976.
15. H. Я. Рапонорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 2343, 1976.
16. H. Я. Рапонорт, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 911, 1976.
17. H. Я. Рапонорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А19, 1534, 1977.
18. Т. А. Богаевская, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б20, 465, 1978.

THE EFFECT OF SURFACE STRESSES OF POLYMER FILMS
ON THE CHEMICAL REACTION KINETICS.
ACTION OF OZONE ON POLYPROPYLENE

Krisyuk B.E., Popov A.A., Zaikov G.Ye.

Summary

The stress effect on the ozonic oxidation rate of isotactic polypropylene has been tested. The reaction was carried out with the films having at its surface the different fraction of overstressed bonds. The reaction of hydrogenic atom alienation was observed by the decrease of longwave wing of the strip 972 cm^{-1} in the IR spectra obtained by the method of disturbed total internal reflection. The depth of the reaction was determined by carbonyl groups absorption within region 1700 cm^{-1} . It was ascertained that the reaction rate of hydrogenic atom alienation is most high near overstressed chains. During the reaction course the part of deformed bonds decreases, drawing near to the value typical for the annealed specimen. Further oxidation does not lead to change of the wing. It was shown the significant influence of supramolecular structure on the oxidation rate. As in the case of thermal oxidative destruction, the growth of crystallinity and of spherulites size raises the stability of the isotactic polypropylene as regards to the ozonic-oxygenic action.
