

УДК 541.64:539(2+3)

**О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ЦЕПЕЙ
В АМОРФНЫХ ОБЛАСТЯХ ПОЛИПРОПИЛЕНА
В НАГРУЖЕННОМ СОСТОЯНИИ**

**Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В.,
Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е.**

Методом электронного парамагнитного резонанса с использованием стабильного нитроксильного радикала-зонда — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила — исследована сегментальная подвижность аморфной части изотактического ПП, подвергаемого механическому нагружению. Обнаружена сложная зависимость времени корреляции радикала-зонда τ от величины напряжения. Значение τ , снижаясь на начальном этапе нагружения и достигая максимальной величины при деформациях $\sim 11\%$, постепенно возрастает. Предполагается, что экспериментально наблюдаемая зависимость определяется дополнительной ориентацией образца и повышением сегментальной подвижности макромолекул ПП по мере роста напряжения.

В настоящее время уделяется большое внимание изучению влияния внешних напряжений на структуру аморфно-кристаллических полимеров [1, 2]. Установлено, что приложение напряжений вдоль направления оси ориентации полимерных материалов приводит к увеличению большого периода в основном за счет деформации аморфных участков полимера, в которых возникают значительные перенапряжения [3]. Наблюдали также уменьшение плотности аморфных участков [4], искажение кристаллической решетки с частичной аморфизацией полимера [5] и торможение сегментальной подвижности цепей в аморфных прослойках [6].

Цель данной работы — изучение влияния внешнего механического поля на молекулярную подвижность в аморфных областях ориентированного изотактического ПП с помощью метода парамагнитного зонда [7, 8]. Эта задача представляется важной не только для выяснения механизма деформации ориентированных полимеров, но и для решения проблемы деструкции и стабилизации высокомолекулярных соединений, работающих в условиях воздействия механических напряжений и агрессивных сред, так как известно, что скорость химических реакций в твердом полимере в значительной степени зависит от интенсивности молекулярного движения [9]. Известно [7], что степень ориентации полимера влияет на частоту вращения находящегося в нем радикала-зонда. Этот эффект в случае ПП был отмечен в работе [10].

В качестве объекта исследования использовался неингибированный изотактический ПП с характеристической вязкостью в декалине при 135° $[\eta]_0 = 2,44$, $M_v = 3 \cdot 10^5$ и степенью кристалличности $\kappa = 0,64$.

Пленки ПП готовили из предварительно очищенного порошка прессованием при 180° и давлении 150 кг/см^2 на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением холодной водой. Ориентацию пленок проводили методом локального нагревания при 125° [11]. Толщина ориентированных образцов составляла $20-40 \text{ мкм}$, степень вытяжки — от 3,5 до 10. Величину ориентации оценивали методом двойного лучепреломления с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 и поворотного кальцитового компенсатора КПК-2, а также по ИК-дихроизму в поляризованном

свете по полосе поглощения $\nu=842 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрофотометре ТР-71. Степень кристалличности определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения ИК-спектра в области длин волн $\nu=842$ и 1171 см^{-1} D_{842}/D_{1171} [12]. Величину оптической плотности для ориентированных образцов определяли по формуле

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3}.$$

Степень ориентации рассчитывали из соотношения

$$f = \frac{R_{842}-1}{R_{842}+2},$$

где $R_{842} = (D_{842})_{\parallel}/(D_{842})_{\perp}$.

В качестве парамагнитного зонда использовали стабильный нитроксильный радикал — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, который вводили из паров в полимерные пленки преимущественно после ориентации. В отдельных случаях радикал-зонд вводили в исходный порошок ПП до прессования или же в изотропный пленочный материал до ориентации. Концентрация радикала в полимере составляла $\sim 10^{-3}$ моль/л. Время корреляции τ , характеризующее вращательную подвижность зонда, определяли из спектров ЭПР, снятых при температуре 20° . Спектры регистрировали спектрометром ЭПР-2-ИХФ. Величину τ в диапазоне $2 \cdot 10^{-7} > \tau > 10^{-10} \text{ с}$ рассчитывали по формуле [7, 8, 13]

$$\tau = 6,65 \Delta H_+ \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) \cdot 10^{-10},$$

где ΔH_+ — ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле, I_{+1} , I_{-1} — интенсивности крайних компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно. Ошибка определения составляла $\pm 3\%$. В тех случаях, когда величина τ превышала значение $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, вносили поправку, учитывающую отклонение времени корреляции от истинного значения [13].

Образцы ПП длиной 100 и шириной 5–7 мм помещали в ЭПР-спектрометр и одновременно нагружали в режиме постоянного напряжения с помощью устройства, описанного в работе [14].

Одновременно с записью спектра ЭПР автоматически регистрировали величину деформации образца ε . Точность измерения деформации составляла $\pm 0,5$ абс. %.

Изменение времени корреляции τ радикала-зонда в образцах ПП различной степени вытяжки свидетельствует о замедлении вращения нитроксильного радикала с увеличением степени вытяжки, при этом данная зависимость в исследуемом диапазоне вытяжек ($\lambda=3,5-10$) имеет линейный характер (рис. 1, кривая 1).

Аналогичная зависимость имеет место между степенью вытяжки полимера и величиной его двойного лучепреломления (рис. 1, кривая 2), характеризующего степень ориентации полимера. Однако метод двойного лучепреломления (а для ПП и метод ИК-спектрометрии) не позволяет измерить степень ориентации цепей раздельно в кристаллической и аморфной областях полимера. В то же время с помощью метода парамагнитного зонда можно оценить упорядоченность аморфных участков цепей, в которых и находится нитроксильный радикал, по изменению частот вращения

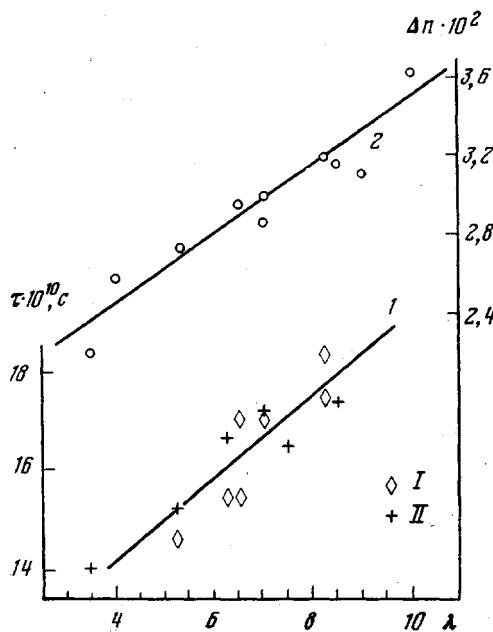


Рис. 1. Зависимость времени корреляции радикала-зонда τ (1) и показателя двойного лучепреломления Δn (2) от степени вытяжки ПП (радикал-зонд введен в образец до (I) и после ориентации (II))

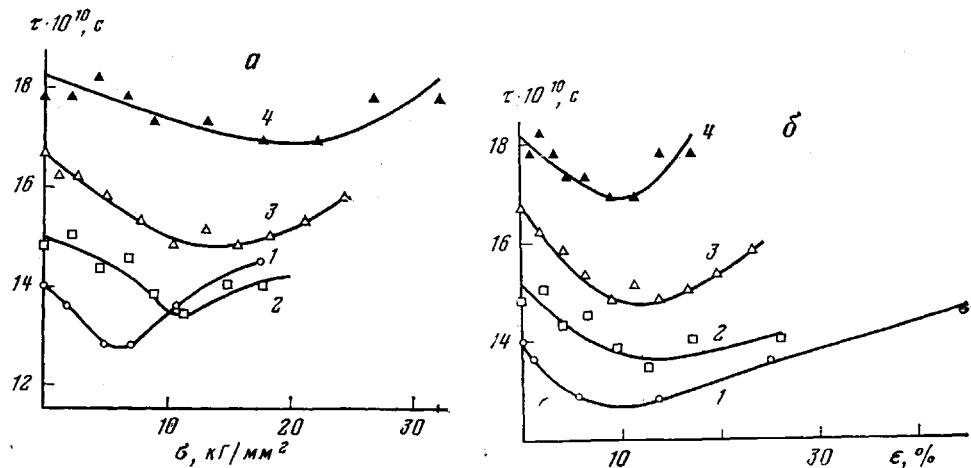


Рис. 2. Зависимость τ от напряжения σ (а) и от степени деформации ε (б) образцов ПП; $\lambda=3,5$ (1), 5 (2), 6 (3) и 8,5 (4)

последнего. Причем способ введения зонда в образец (до или после ориентации) практически не влияет на величину τ (рис. 1).

Наблюдаемое увеличение τ , свидетельствующее об уменьшении сегментальной подвижности в аморфной фазе более ориентированных образцов, хорошо согласуется с выводом, сделанным на основе ЯМР-исследований ориентированных полимеров [15] об ослаблении молекулярного движения с вытяжкой.

В общем случае причиной наблюдаемого явления, на наш взгляд, может быть увеличение плотности аморфной фазы полимеров с ростом их ориентации и уменьшение конформационного набора за счет гош-транс-перехода. Эти факты хорошо известны и описаны в литературе (см., например, работу [2]).

Естественно, что рост плотности должен снижать сегментальную подвижность цепей за счет увеличения межмолекулярных стерических препятствий. Вклад же, обусловленный уменьшением конформационного набора за счет гош-транс-перехода именно для ПП, весьма проблематичен: он либо незначителен, либо вообще не имеет места. Действительно, в отличие, например, от неупорядоченной части ПЭ, содержащей набор транс-и гош-звеньев [2], характерной конформацией ПП является спираль Z_1 .

Образцы ПП различной степени ориентации подвергали воздействию нагрузки. На рис. 2 представлены зависимости времени корреляции τ от величины приложенной нагрузки σ и деформации образца ε , вызванной действием этой нагрузки. Каждая точка на кривых рис. 2 получена усреднением семи—девяти значений τ , определенных в условиях действия постоянной нагрузки в течение 25—30 мин, после чего σ ступенчато увеличивалась вплоть до разрыва.

Величина τ с ростом приложенного напряжения и деформации вначале уменьшается, а затем, пройдя через минимум, возрастает. Причем для ориентированных образцов независимо от степени вытяжки минимум на кривых $\tau=f(\varepsilon)$ достигается при $\varepsilon=11\pm 2\%$, указывая на максимальную сегментальную подвижность макромолекул в этом диапазоне деформаций. Но при росте λ линейно увеличивается как напряжение, необходимое для достижения указанного диапазона (рис. 3, кривая 1), так и минимальная величина времени корреляции радикала-зонда τ_{\min} (кривая 2).

Линейное снижение значения τ с увеличением деформации образца (рис. 2) происходит в области упругой деформации, в пределах которой наблюдали линейную зависимость σ от ε в условиях проведения опытов (до $\varepsilon \approx 7\%$).

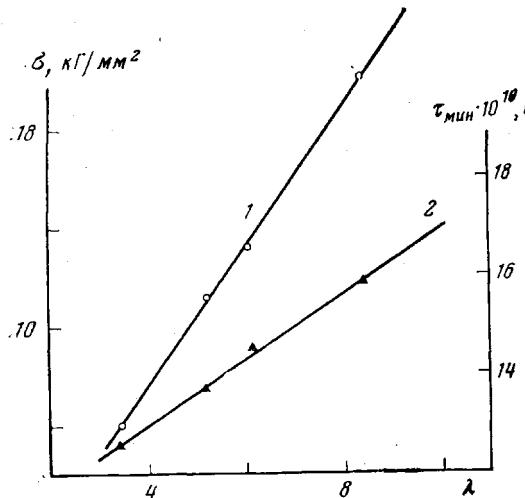


Рис. 3

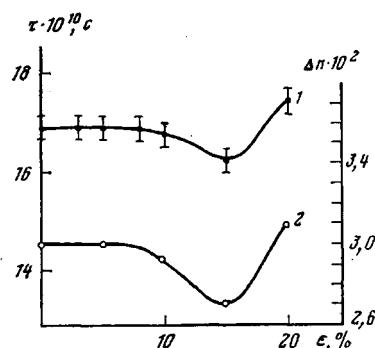


Рис. 4

Рис. 3. Влияние степени вытяжки на величину напряжения, при которой наблюдается максимальная подвижность звеньев ПП в аморфной фазе (1), и на минимальное значение времени корреляции радикала-зонда (2)

Рис. 4. Зависимость τ (1) и Δn (2) от деформации пленок ПП (время выдержки при $\varepsilon = \text{const} \sim 30 \text{ мин}, T = 20^\circ$)

На рис. 2 не указана величина τ , измеренная у образца ПП сразу после его разрыва. Она во всех случаях скачкообразно увеличивалась по сравнению со значением, полученным непосредственно до разрыва полимера, и превышала исходную величину, что наглядно представлено ниже ($T = 20^\circ$).

λ	3,5	5,0	5,5	7,0	7,0	8,5
$\tau \cdot 10^{10}, \text{с}$	14,0	14,6	14,9	16,6	16,6	18,2
до нагружения						
сразу после раз- рыва	16,6	16,6	17,0	17,7	17,9	20,0
через 20 час	18,3	—	—	18,4	—	21,3
после разрыва						

Особого внимания заслуживает увеличение τ после «отдыха» разрушенных образцов.

Для более полного понимания наблюдаемых закономерностей были проведены дополнительные опыты, позволяющие судить об обратимости процессов, протекающих при нагружении. С этой целью образцы ПП с определенной λ подвергали деформации на различную величину и выдерживали в данных условиях в течение одного и того же времени (~ 30 мин). После освобождения образцов определяли времена корреляции зонда и величины двойного лучепреломления. Как следует из полученных данных (рис. 4), при относительно небольших величинах деформации образца (до $\varepsilon \leq 7\%$) значения Δn и τ , определенные после разгрузки образцов, практически не изменялись по сравнению с теми же параметрами ПП до нагружения. Это свидетельствует о практически полной обратимости процессов, происходящих при нагружении ориентированных образцов ПП в области упругих деформаций до $\varepsilon \leq 7\%$. Однако дальнейшее повышение приводит к необратимым при данных условиях изменениям в образцах. При $\varepsilon > 7\%$ сначала наблюдается уменьшение величин τ и Δn , достигающих минимального значения при $\varepsilon \approx 15\%$, после чего происходит их увеличение.

Иная картина имеет место при кратковременном деформировании. Так, у образцов ПП, растянутых до 15% и сразу же освобожденных, никакого

снижения величины τ не наблюдалось, а наоборот, время корреляции всегда несколько превышало значение τ в образцах до деформации.

Полученные данные свидетельствуют о сложном характере описываемого явления и об одновременном протекании нескольких независимых процессов. Прежде всего остановимся на рассмотрении тех факторов, которые могут быть причиной увеличения времени корреляции радикала-зонда при больших нагрузках и деформациях (рис. 2, а и б).

Это может быть связано, во-первых, с хорошо известным «замерзанием» полимера при его нагружении (так называемым «механическим стеклование»).

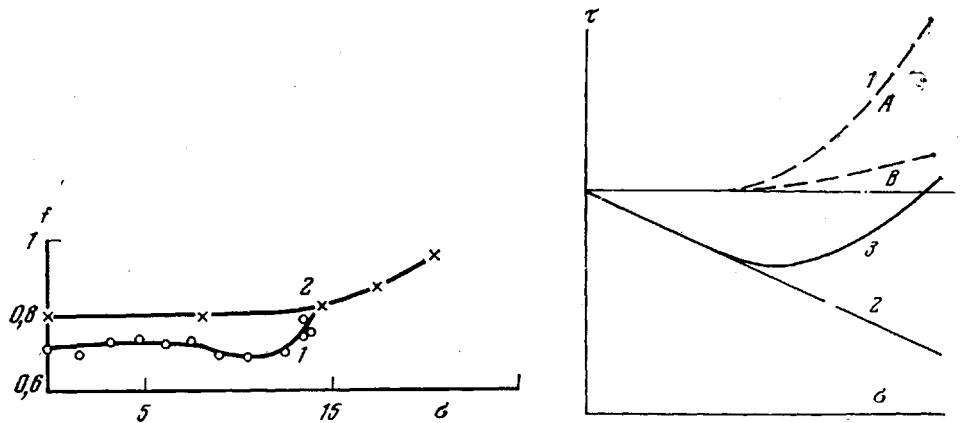


Рис. 5

Рис. 5. Изменение степени ориентации образцов ПП непосредственно в момент нагружения ($T=20^\circ\text{C}$); $\lambda=4$ (1) и 5 (2)

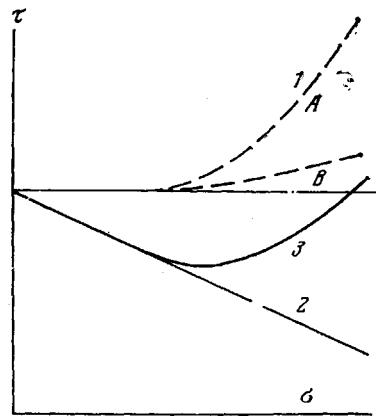


Рис. 6

Рис. 6. Схема изменения времени корреляции нитроксильного радикала при нагружении ориентированного ПП:

1 — вклад дополнительной ориентации образца (A — обратимая, B — необратимая составляющая); 2 — вклад процесса, способствующего увеличению сегментальной подвижности макромолекул; 3 — результирующая кривая

лованием» аморфных областей), когда напряжение полимера вызывает распрямление молекул, снижение конформационного набора и уменьшает возможность участия в интенсивном тепловом движении [1, 6]. Отметим лишь, что распрямление молекул и уменьшение конформационного набора в данном конкретном случае с ПП нужно, на наш взгляд, понимать не как конформационное изменение, определяемое гош-транс-переходами, а как распрямление макромолекул вдоль оси растяжения без радикального изменения спирали З₁. Как известно [1], «механическое стеклование» носит обратимый характер и полностью исчезает при разгрузении.

Во-вторых, рост τ может быть связан с «холодной вытяжкой», которая при значительных деформациях способна приводить к дополнительной ориентации образцов ПП. О росте степени ориентации образцов, подвергнутых высоким деформациям, включая и разрывные, свидетельствуют данные, приведенные выше, и рис. 4 (величины τ и Δn у исходных образцов меньше, чем у тех же образцов после значительного нагружения). Эти же данные указывают на необратимость «доориентации», по крайней мере в условиях проводившихся исследований. Немалый вклад при этом могут вносить разрывы макромолекул.

Эти представления хорошо согласуются с данными ИК-спектрального изучения средней степени ориентации ПП f при нагружении образцов. На рис. 5 показано изменение величины f непосредственно в момент нагружения. Действительно, на начальных стадиях нагружения (деформирования) изменения степени ориентации ПП не наблюдается. И лишь при более высоких напряжениях степень ориентации увеличивается, при этом рост ориентации не является полностью обратимым после снятия нагрузки. Это наглядно видно из данных измерения степени ориентации полимера,

полученных до нагружения образцов ($f_{исх}$), в процессе нагружения (f_o) и после снятия нагрузки ($f_{кон}$).

$f_{исх}$	0,795	0,814	0,860
f_o^*	0,868	0,885	0,925
$f_{кон}$	0,803	0,852	0,867

Эти величины располагаются по убыванию в следующий ряд: $f_o > f_{кон} > f_{исх}$, т. е. наибольшая степень ориентации цепей наблюдается именно во время действия нагрузок. Спиральные цепи, находящиеся в аморфной фазе, в данный момент наиболее вытянуты вдоль оси растяжения. А так как рассматриваемый процесс обратим, то после снятия нагрузки эти цепи снова стремятся принять форму, статистически близкую к исходной, что выражается в уменьшении ориентации ($f_{кон} < f_o$). Но после снятия напряжения степень ориентации ПП полностью не возвращается к исходному значению ($f_{кон} > f_{исх}$), что указывает на доориентацию образцов, обусловленную «холодной вытяжкой».

Остановимся теперь на факте увеличения сегментальной подвижности молекул ПП на начальной стадии деформации. Если ориентационная вытяжка приводит к увеличению времени корреляции радикала-зонда (рис. 1), то при упругой деформации наблюдается обратная картина — рост кинетической гибкости цепей в аморфных областях. Аналогичное явление наблюдали авторы работы [16], обнаружившие в температурном интервале от -30 до -50° необычное в таких случаях уменьшение второго момента линий ЯМР при деформировании ориентированного ПП, что указывает на увеличение сегментальной подвижности макромолекул в аморфных областях. В цитируемой работе [16] усиление молекулярного движения в ПП объяснено понижением энергии активации поворотно-изомерных переходов при растяжении спиральных макромолекул в результате перекрытий вандерваальсовых радиусов боковых метильных групп. Видимо, снижение торсионного барьера в данном случае может иметь место, однако для более строгого доказательства этого необходим, на наш взгляд, детальный расчет с позиций атом-атом-потенциалов или квантовой химии.

Останавливаясь на зависимости рассматриваемого фактора от деформации, отметим, что в области упругих деформаций ($\varepsilon \leq 7\%$) она имеет линейный характер (рис. 2, б). На обратимое проявление этого фактора при высоких нагрузках (вплоть до разрывных) указывает скачкообразное увеличение времени корреляции τ после разрушения образца ПП. Причем вклад указанного фактора в уменьшение величины τ более значителен, чем вклад обратимого выпрямления цепей под нагрузкой в увеличение τ . Поэтому у других полимеров, не имеющих аналогичной особенности, выражающейся в увеличении кинетической гибкости цепей при нагрузке, видимо, следует ожидать обратной картины — скачкообразного падения величины τ после разрыва образцов.

На полностью обратимый характер процесса, увеличивающего гибкость цепей, указывает также тот факт, что после кратковременного деформирования образцов ПП не было зафиксировано снижение τ . Этому не противоречат данные об уменьшении величин τ и Δn у пленок, подвергавшихся более длительной деформации (~ 30 мин) (рис. 4). Это может быть необратимым следствием увеличения кинетической гибкости цепей — частичной разориентации образцов. Надо отметить, что разориентация имеет место лишь в определенном интервале деформаций (~ 8 — 16%). При этом максимальная степень разупорядочения достигается при $\varepsilon \approx 15\%$.

Нельзя также оставить без внимания экспериментально наблюдаемое увеличение времени корреляции радикала-зонда после «отдыха» разрушенных пленок ПП. Значения τ , измеренные сразу после разрыва и через несколько часов свободного выдерживания при комнатной температуре образцов с различной степенью вытяжки, отличались друг от друга. Ви-

* $\sigma = 18,32$ и 46 кГ/мм^2 соответственно.

димо, во время «отдыха» протекают релаксационные процессы, снижающие подвижность радикала-зонда. Для их объяснения необходимы дополнительные исследования по кинетике изменения τ , плотности, ориентации и степени окисления аморфной фазы полимера. Можно лишь сделать предположение о возможном влиянии «затечивания» дефектов, возникающих при нагружении, более плотном формировании структуры, приближающейся со временем к равновесной, а также при накоплении функциональных групп в процессе автоокисления, инициированного механической деструкцией макромолекул.

Схема, позволяющая удовлетворительно интерпретировать результаты проведенных исследований, показана на рис. 6. Кривая 3 является результатирующей двух независимых процессов, протекающих в аморфной фазе ПП при нагружении: дополнительной ориентации образца, включающей обратимую и необратимую составляющие (1), и процесса, способствующего увеличению сегментальной подвижности макромолекул по мере роста напряжения и носящего обратимый характер (2). В аналитическом виде это может быть представлено следующим образом:

$$\tau_2 = \tau_0 - \Delta\tau_0 + \Delta\tau_1,$$

где τ_2 и τ_0 — результатирующее и исходное время корреляции радикала-зонда соответственно, $\Delta\tau_0$ и $\Delta\tau_1$ — вклад процессов 1 и 2 соответственно в изменение величины τ_0 .

Приведенная схема не может, естественно, претендовать на количественную интерпретацию полученных данных, а отражает лишь тенденцию. Особенно это касается кривой 2 (рис. 6), так как на количественном уровне еще не выяснены причины и механизм увеличения сегментальной подвижности ПП при растяжении.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию:
6 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
2. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Структура полимеров, «Химия», 1977.
3. С. Н. Журков, В. И. Веттегрень, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, II, 290, 1969.
4. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
5. М. Шерматов, Н. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Механика полимеров, 516, 1976.
6. С. Н. Журков, Е. А. Егоров, Докл. АН СССР, 152, 1155, 1963.
7. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
8. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», стр. 349, 1973.
9. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 219, 640, 1974.
10. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаэлян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А17, 2521, 1975.
11. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
12. W. Heinen, J. Polymer. Sci., 38, 545, 1959.
13. Л. И. Анициферова, А. М. Вассерман, А. Н. Иванова, В. А. Лившиц, Н. С. Наземец, Атлас спектров ЭПР, «Наука», 1977, стр. 6.
14. Э. Е. Томашевский, А. И. Слуцкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.
15. H. G. Olf, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, A2, 1449, 1971.
16. Е. А. Егоров, В. В. Жиженков, Высокомолек. соед., Б14, 357, 1972.

ON MOLECULAR MOBILITY OF CHAINS WITHIN AMORPHOUS REGIONS OF POLYPROPYLENE IN LOADED STATE

*Popov A. A., Karpova S. G., Podkopayeva Ye. V., Kovarskii A. L.,
Neverov A. N., Zaikov G. Ye.*

Summary

The segmental mobility of amorphous part of isotactic PP subjected to mechanical loading, has been studied by the electron paramagnetic resonance method using the stable nitrooxylic radical sonde — 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl. It was found the complex dependence of time correlation τ of the radical sonde on stress magnitude. The value τ that decreases during the initial stage of loading, gradually increases and reaches the maximum magnitude at strains $\sim 11\%$. It is assumed that the dependence observed experimentally, is determined by an additional orientation of specimen and by rise of segmental mobility of PP macromolecules as stresses grow.