

существие ряда рефлексов, характерных для поликристаллического металла (таблица) и существенное изменение интенсивности имеющихся рефлексов при вращении образцов. При конденсации атомов металла на расплав ПЭТФ и ПХТФЭ даже при достаточно большой эффективной толщине образование кристаллической металлической фазы не обнаружено и в ИК-спектрах полученных композиционных материалов наблюдается некоторое смещение полос и появление новых (полосы 380 см^{-1} для ПХТФЭ), что может быть обусловлено химическим взаимодействием металла с полимером и образованием металлоорганических соединений.

Институт механики
металлополимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Красовский, О. И. Палий, А. В. Рогачев, Механика полимеров, 1977, № 1, 50.
2. В. А. Холмянский, В сб. Диспергированные металлические пленки, Изд-во ин-та проблем материаловедения АН УССР, 1976, стр. 17.
3. А. Т. Мельниченко, Приборы и техника эксперимента, 1976, № 4, 252.
4. Л. Н. Александров, В сб. Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, т. 2, «Наука», 1977, стр. 5.

УДК 541(64+14):539.3

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ ФОТООКИСЛЕНИЯ

*Слободецкая Е. М., Карпухин О. Н., Мардалейшвили И. Р.,
Неверов А. Н., Мусаелян И. Н.*

В последнее время появились работы [1—3], в которых показано, что кинетика и механизм термо- и фотоокисления высокоориентированного ($\lambda > 4$) полипропилена (ОПП) качественно отличаются от механизма окисления изотропного полипропилена (ИПП). Показано, что в ОПП образуются меньшие концентрации гидроперекисей [1, 2] и с большим выходом при фотораспаде карбонильных соединений образуются свободные радикалы [3]. Причины такого значительного изменения механизма процесса в настоящее время не установлены, однако некоторые его детали выяснены. Так, установлено, что обрыв цепи в ОПП так же, как в ИПП, остается квадратичным [2, 3]; источником свободных радикалов, по-видимому, остаются гидроперекиси, но при фотоокислении появляется новый источник радикалов — фотораспад карбонильных соединений [3]; в ходе окисления происходит химическая разориентация аморфной части полимера; наблюдается уменьшение усадочных напряжений [2] и снижение выхода радикалов при фотораспаде карбонильных соединений [3].

Настоящая работа посвящена изучению изменения физико-механических характеристик ОПП при фотоокислении.

Исследовали пленочные образцы ПП различной степени вытяжки. Образцы готовили ориентационной вытяжкой изотропных закаленных нестабилизированных пленок ПП [η]=1,53 дЛ/г при 135° в декалине (степень изотактичности 98%) по методике, описанной в работе [4] (пленки прессовали при 170° , давлении 150 атм; ориентацию осуществляли методом локального прогревания при 130°). Пленки окисляли при облучении светом ртутной лампы низкого давления ($\lambda_{\text{обл}}=254 \text{ нм}$).

На рис. 1 показаны кинетические кривые относительного изменения удлинения при разрыве и прочности ОПП при фотоокислении для образцов разной степени вытяжки ($\lambda=4,5$ и 9,5). Видно, что с увеличением

степени вытяжки светостойкость ОПП увеличивается. Так, например, при интенсивности $I=2 \cdot 10^{15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$ для изменения в 2 раза относительного удлинения при разрыве пленок с $\lambda=4,5$ и 9,5 требуется доза падающего света 130 и 200 кв/см^2 соответственно. Кроме того, степень изменения фи-

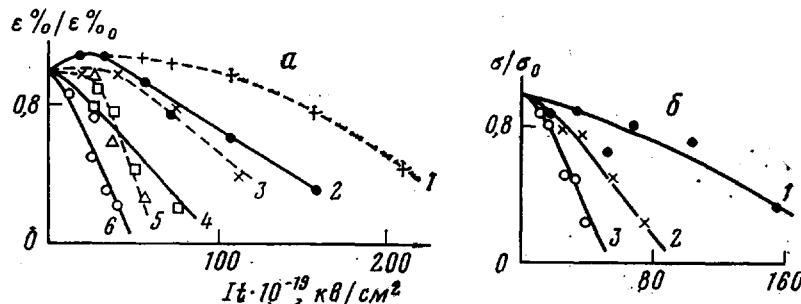


Рис. 1. Кинетические кривые относительного изменения удлинения при разрыве (а) и прочности (б) при фотоокислении ОПП:

а: $I=2$ (1, 2), $0,7$ (3, 4) и $0,24$ (5, 6) $\cdot 10^{-15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$; $\lambda=9,5$ (1, 3, 5), $4,5$ (2, 4, 6); б: $I=2$ (1), $0,7$ (2) и $0,24$ (3) $\cdot 10^{-15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$ при $\lambda=4,5$

зико-механических свойств ОПП при фотоокислении определяется не только дозой падающего на полимер света, но зависит также от его интенсивности (кривые 1, 3, 5), при больших интенсивностях света изменение физико-механических свойств происходит менее эффективно. Это можно объяснить тем, что обрыв цепей окисления в ОПП происходит по реакции второго порядка, и поэтому длина цепи образования разветвляющего активного продукта увеличивается при уменьшении интенсивности падающего света.

В работах [4, 5] было показано, что изменение физико-механических характеристик ИПП при фотоокислении определяется количеством радикалов Ω , образующихся в полимере к данному моменту времени. Величина Ω определяется как общее количество актов образования свободных радикалов при фотораспаде гидроперекисей (ПООН) и карбонильных соединений за все время процесса.

$$\Omega = 2 \int_0^\infty \alpha [\text{ПООН}] dt + f \int_0^\infty \alpha [\text{C=O}] dt, \quad (1)$$

где α и α' — вероятности фотораспада в единицу времени гидроперекисей и карбонильных соединений со спектром поглощения $\varepsilon(\lambda)$ и $\varepsilon'(\lambda)$ под действием света с интенсивностью и спектральным составом $I(\lambda)$; f — квантовый выход фотолиза, f — выход в объем радикалов при фотолизе карбонильных соединений $\alpha = \varphi \int_{\lambda} \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda$.

Для ИПП величина f была невелика ($f \approx 0,15$) [6], поэтому вкладом фотолиза карбонильных соединений в общую скорость инициирования можно было пренебречь [6]. При фотоокислении ОПП образуется гораздо меньше гидроперекисей по сравнению с ИПП, в то же время скорость накопления карбонильных соединений в ОПП практически не отличается от ИПП [3]. Этот факт был объяснен в работе [3] в предположении, что в ОПП выход в объем радикалов при фотолизе карбонильных соединений увеличивается по сравнению с ИПП, т. е. карбонильные соединения в ОПП являются одним из основных разветвляющих агентов и количество образующихся из них свободных радикалов существенно при расчете Ω в ОПП.

Для расчета дозы радикалов Ω необходимо определить эффективный выход радикалов в объем f при распаде карбонильных соединений.

Данные о величине f можно получить, сопоставляя скорость накопления карбонильных соединений с наличной концентрацией гидроперекиси.

Учет стехиометрии приводит к такому выражению для скорости накопления ($C=O$).

$$\frac{d[C=O]}{dt} = 2\alpha[\text{ПООН}] - \left(\theta - \frac{f}{2}\right) \alpha [C=O], \quad (2)$$

где θ — эффективный стехиометрический коэффициент, характеризующий

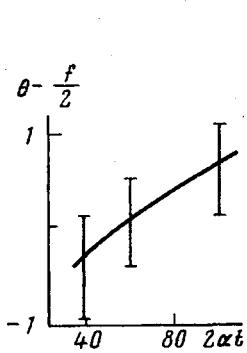


Рис. 2

Рис. 2. Изменение параметра $\theta - f/2$ при фотоокислении ОПП ($\lambda=4,5$)

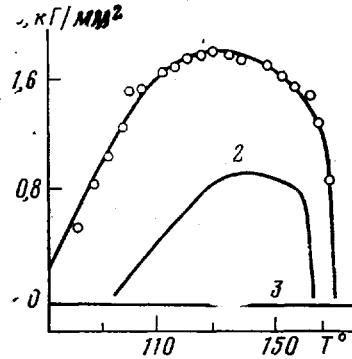


Рис. 3

Рис. 3. Изменение усадочных напряжений при фотоокислении ОПП со степенью вытяжки $\lambda=9,5$:

1 — исходный образец; 2 — окисленный в течение 130 час (длина волны облучения 254 нм, $I=2 \cdot 10^{15}$ кэ/см²·с); 3 — окисленный в течение 360 час

среднее количество карбонильных соединений, гибнущих в акте их фотораспада на радикалы.

В работе [3] было показано, что на начальных стадиях фотоокисления ОПП коэффициент $\theta - (f/2)$ достигает -1 . Этот результат можно объяснить, например, тем, что при фотораспаде карбонильного соединения, находящегося на напряженной цепи, могут образоваться алкильный и ацильный радикал. Ацильный радикал, отрывая от матрицы атом водорода, превращается в альдегид и алкильный радикал, а из двух алкильных радикалов в результате превращений также образуется одна молекула карбонильного соединения.

В ИПП величина параметра $\theta - (f/2)$ положительна и равна $\sim 0,75^*$. В ОПП его величина постепенно растет (рис. 2), что можно объяснить увеличением доли карбонильных соединений на ненапряженных полимерных молекулах. Одной из причин этого является постепенная разориентация аморфной части ПП, происходящая в ходе его фотоокисления. Такую разориентацию можно наблюдать по постепенному уменьшению усадочных напряжений в ходе процесса (рис. 3). Величина усадочных напряже-

* Величина параметра определена по данным работы [5]. По тем же данным о кинетике накопления гидроперекисей и карбонильных соединений на глубоких стадиях превращения, когда их концентрация приближается к стационарной, были найдены абсолютные значения f и θ с помощью выражений

$$[\text{ПООН}]_{\text{стак}} = [\text{ПООН}]_{\infty} \frac{2\theta + f}{2\theta - f}$$

$$[C=O]_{\text{стак}} = \frac{2\alpha}{\alpha'} [\text{ПООН}]_{\infty} \frac{2(2\theta + f)}{(2\theta - f)^2},$$

где $\text{ПООН}_{\infty} = 2(k_n/k_o)^2 \cdot [\text{ПН}]^2/\alpha$; k_n , k_o — константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи. Для ИПП $f=0,15$; $\theta=0,82$; $\theta-f/2=0,75$.

ний в ориентированных полимерах характеризует концентрацию в них напряженных проходных молекул в вытянутых конформациях.

Разориентация аморфной части полимера, сопровождающаяся релаксацией напряжений, при фотоокислении ОПП может происходить за счет разрыва основной цепи, обусловленного распадом на радикалы карбонильных соединений в ОПП (химическая релаксация). При этом происходит переход вытянутых *транс*-изомеров в свернутые *гош*-изомеры. Механизм окисления молекул в ОПП, находящихся в свернутых *гош*-конформациях, по-видимому, аналогичен механизму окисления макромолекул в аморфных областях ИПП. Такое изменение аморфной части полимера и приводит к росту параметра $\theta - (f/2)$.

Другим объяснением сделанному предположению могло бы быть образование карбонильных соединений в реакции продолжения цепи. В этом случае скорость их накопления должна быть пропорциональна корню квадратному из скорости инициирования. Для проверки этой возможности образцы ОПП, одинаково окисленные при одной интенсивности света, затем окисляли при разных интенсивностях. Скорость образования карбонильных соединений при этом вначале оставалась пропорциональной интенсивности света, что свидетельствует в пользу того, что уравнение (2) остается справедливым и для ОПП.

Абсолютную величину f в ОПП определяли, исходя из следующей мо-

Рис. 4. Изменение скорости радикалообразования из гидроперекиси (2) и карбонильных соединений (1) при фотоокислении ОПП ($\lambda=4,5$)

Рис. 5. Зависимости величин ε и σ от Ω при фотоокислении ОПП со степенью вытяжки $\lambda=4,5$ (1-3). Интенсивность падающего света: 2 (1), 0,7 (2) и $0,24 \cdot 10^{-15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{с}$

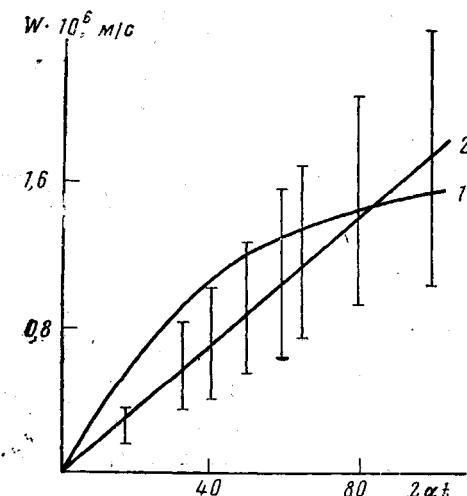


Рис. 4

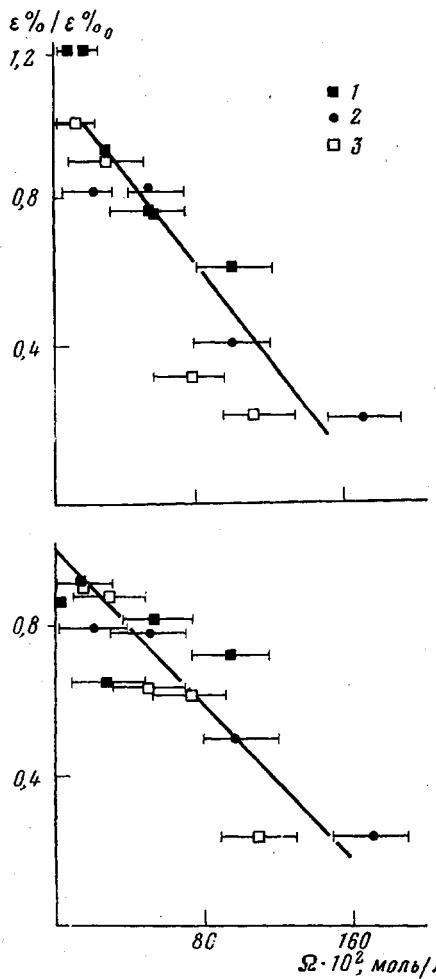


Рис. 5

дели. Положим, что в ОПП имеются два сорта карбонильных соединений, некоторая их часть X расположена на вытянутых полимерных цепях и при их фотораспаде величины $f_0=2$, а $\theta_0=0$. Остальные карбонильные соединения обладают теми же свойствами, что и в ИПП.

Тогда

$$f = X f_0 + (1-X) = 1,85X + 0,15, \quad (3)$$

а

$$\theta - (f/2) = -X + 0,75(1-X) = 0,75 - 1,75X. \quad (4)$$

Следовательно, получаем

$$f = \frac{1,85}{1,75} \left[0,75 - \left(\theta - \frac{f}{2} \right) \right] + 0,15 \quad (5)$$

На рис. 4 представлены рассчитанные с помощью уравнений (3) и (4) кривые изменения скорости радикалообразования из гидроперекиси ПООН и (C=O) при фотоокислении ОПП.

Величину Ω находили графическим интегрированием кривых, приведенных на рис. 4. Обращает на себя внимание следующий факт: несмотря на то что ошибка в определении скорости радикалообразования из ПООН весьма велика (это связано с неточностью в определении малых концентраций ПООН), ошибка в нахождении величины Ω гораздо меньше. Это связано с тем, что до $t=70$ основной вклад в эту величину вносит фотораспад карбонильных соединений, измеряемых довольно точно (ошибка в определении концентрации C=O составляет $\sim 10\%$).

На рис. 5 приведены данные по относительному изменению удлинения $\varepsilon\%$ и прочности σ ОПП от величины Ω для образцов со степенью вытяжки $\lambda=4,5$. Из рисунка видно, что зависимости величин $\varepsilon\%/\varepsilon\%$ и σ/σ_0 от Ω описываются единой кривой для света с разной интенсивностью. В отличие от ИПП, заметные изменения прочностных и деформационных свойств происходят в ОПП при значительно большей дозе радикалов, чем в ИПП.

Таким образом, из полученных данных следует, что кинетика изменения физико-механических характеристик ОПП при фотоокислении определяется кинетикой протекающих в нем радикальных реакций и зависит от количества радикалов, образующихся в полимере за время окисления.

В данной работе впервые изменение механических свойств ОПП использовано для выяснения некоторых деталей механизма фотоокисления полимера. Более эффективное изменение свойств при меньших интенсивностях света говорит о квадратичном обрыве цепей, а возможность описания кинетических кривых изменения физико-механических свойств ОПП единой зависимостью в координатах $(\varepsilon\%/\varepsilon\%; \sigma/\sigma_0/\Omega)$ доказывает правомерность модели, использованной для определения характеристик фотораспада карбонильных соединений в ОПП.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Полипропилен, под ред. И. К. Ярцева, В. И. Пилиповского, «Химия», 1967.
2. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1975.
3. Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, А. Н. Неверов, Докл. АН СССР, 236, 677, 1977.
4. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
5. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., A18, 2700, 1976.
6. В. Л. Боднева, О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., B19, 2977, 1977.