

ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 7, с. 976.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
20.VII.1983

УДК 541(64+75):542.943

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННОГО И ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Горелик Б. А., Григорьев А. Г., Рапопорт Н. Я.,
Привалова Л. Г., Иванов Ю. М., Семененко Э. И.*

Вопросу влияния ориентации полиолефинов на их радиационное и термическое окисление посвящены исследования ряда авторов [1—4]. Обнаружено, что вытяжка ПЭ и ПП приводит к изменению скорости накопления карбонильных групп при радиационном окислении [1, 2] и существенно влияет на период индукции автоокисления этих полимеров. Так, считается, что период индукции автоокисления ПП экспоненциально увеличивается с ростом степени вытяжки λ [4, 5], а при радиационном окислении ПЭ увеличение значений λ приводит к уменьшению скорости накопления карбонильных групп [1, 2].

Хорошо известно [6], что при вытяжке полиолефинов их первоначально сферолитная кристаллическая структура разрушается и переходит в фибрillлярную, качественно отличающуюся от первой. Разрушение одной и появление другой надмолекулярной структуры в полимере влияет на радикальные процессы, происходящие в полимерной матрице. Особый интерес представляют небольшие степени вытяжки ($\lambda \leq 5$), когда фибрillлярная структура полиолефина еще недостаточно развита. Именно с таким случаем сталкиваются на практике при получении изделий методом литья под давлением или экструзии [7].

Цель настоящей работы — изучение радиационного и автоокисления изотактического ПП в широком интервале степеней вытяжки.

Эксперименты проводили с использованием изотактического ПП марки «Moplen» ($M_w=3,3 \cdot 10^5$, $M_n=4 \cdot 10^4$, степень кристалличности (по ИК-измерениям) ~50%). Исходные изотропные пленки готовили из порошка прессованием при 453 К и давлении 10 МПа в течение 3 мин с последующим охлаждением в воде при 280 К. Пленки ориентировали методом точечного нагревания под нагрузкой при 403 К с быстрым выходом из зоны нагревания. Ориентированные образцы с разной степенью вытяжки получали из изотропных, варьируя напряжение вытяжки. Облучение образцов проводили на γ -установке с источником ^{60}Co (мощность дозы 5,3 Гр/с) в атмосфере воздуха при комнатной температуре.

Автоокисление полимеров изучали методом термогравиметрии по увеличению веса образца (температура окисления 403 К, давление кислорода $2,45 \cdot 10^4$ Па). Измерения проводили на термогравиметрической системе TGS-2 («Perkin - Elmer»). Считая, что увеличение веса связано с поглощением кислорода, за период индукции принимали время, в течение которого концентрация поглощенного O_2 в полимере достигает $4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Период индукции газовыделения при автоокислении ПП получали из кинетических зависимостей выделения ацетона на хроматографе «Becker - Packard-420». Условия эксперимента те же, что и при термогравиметрии. За период индукции принимали время, в течение которого выделяется $2,6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ацетона.

Измерение накопления карбонильных групп и степени ориентации кристаллической фазы проводили с помощью ИК-спектрофотометра «Perkin - Elmer-577» с системой обработки данных «Data-100».

Для устранения влияния толщины образца использовали метод внутреннего стандарта (полоса 2720 см⁻¹). Данные по измерению концентрации CO-групп представляли в виде отношения оптических плотностей полос 1720 и 2720 см⁻¹, причем учитывали поляризацию полосы 2720 см⁻¹ [8].

Степень ориентации кристаллической фазы P_y вдоль оси вытяжки определяли по известной методике [9]. Время корреляции спин-зонда τ_k вычисляли из спектров ЭПР [10], концентрацию гидроперекисей в окисленных образцах ПП определяли иодометрическим способом [11]. В качестве спин-зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который вводили в ориентированный полимер из газовой фазы при 333 К.

На рис. 1 и 2 представлены графики зависимостей P_y и времени корреляции спин-зонда от степени вытяжки ПП. Из рис. 1, а можно сделать вывод о том, что при значениях $\lambda > 6$ степень ориентации кристаллитов практически не изменяется, а дальнейшая вытяжка осуществляется за

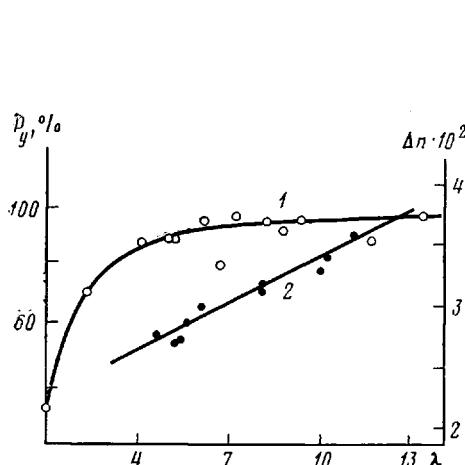


Рис. 1

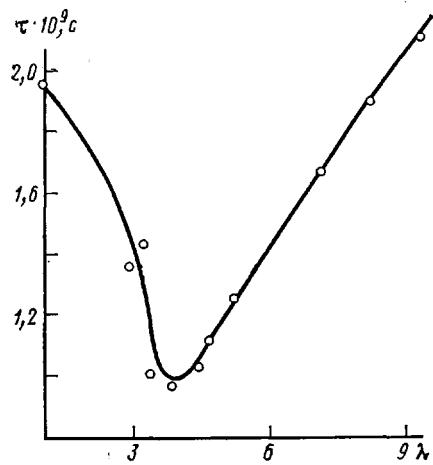


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени ориентации кристаллической фазы ПП (1) и двулучепреломления (2) от степени вытяжки

Рис. 2. Зависимость времени корреляции спин-зонда от степени вытяжки ПП

счет распрямления цепей проходных молекул аморфной фазы, скольжения и частичного их разрыва, о чем свидетельствует рост двулучепреломления образцов на рис. 1 (кривая 2). Наиболее существенное увеличение P_y наблюдается при $1 \leq \lambda \leq 5$. Именно в этих пределах значений степени вытяжки следует ожидать изменений структуры, связанных с разрушением сферолитов. Переход из одного структурного состояния (сферолит) в другое (фибриллы) должен осуществляться через промежуточное состояние с достаточно большой подвижностью макромолекул. Увеличение подвижности макромолекул, связанное с перестройкой структуры, можно проследить из экспериментальных данных, представленных на рис. 2. Наиболее существенное размораживание подвижности в аморфной фазе ПП наблюдается при значениях $\lambda \approx 4$.

Принимая во внимание значительное влияние подвижности макромолекул на химическую реакцию в полимерной матрице [12, 13], следует ожидать отражения зависимости, представленной на рис. 2, в радикальных реакциях инициированного (радиационного) и автоокисления ПП с различной степенью вытяжки.

Действительно, при окислении ПП с различной степенью вытяжки периоды индукции окисления на воздухе, определенные как термогравиметрически, так и по газовыделению (рис. 3, кривые 1, 2), имеют минимальное значение при $\lambda \approx 4$. Это может быть связано с увеличением проницаемости полимера по кислороду при вытяжке до значений $\lambda \leq 4$ из-за

образования микропустот [14, 15]. Увеличение проницаемости полимера по кислороду должно приводить к росту выхода гидроперекиси на 1 моль поглощенного O_2 [4], а значит в конечном итоге к уменьшению значений $\tau_{\text{инд}}$, что и наблюдается экспериментально для $\lambda \leq 4$. Дальнейшее изменение полимерной матрицы при больших λ приводит к снижению выхода ROOH на 1 моль поглощенного O_2 , период индукции возрастает.

В случае радиационного окисления образцов ПП с различной степенью вытяжки также наблюдались экстремальные зависимости накопления продуктов окисления. На рис. 4 (кривая 1) показано влияние ориентации ПП на накопление в нем карбонильных групп. Поскольку CO-группы при облучении ПП образуются как цепным, так и нецепным путем [16], была

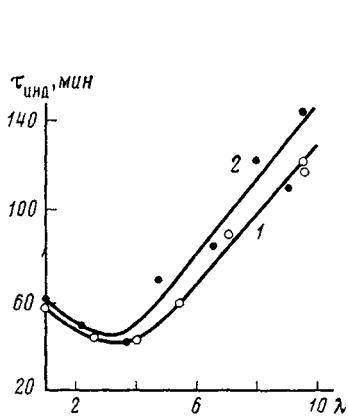


Рис. 3

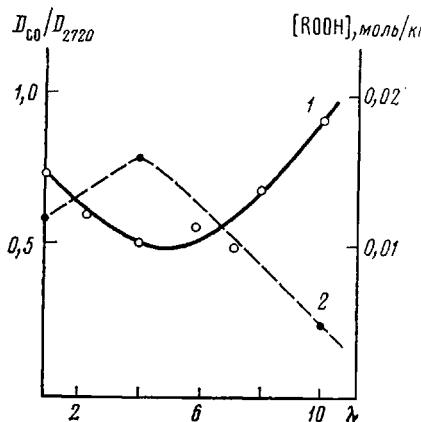


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость периода индукции автоокисления ПП из данных термогравиметрии (1) и по газовыделению (2) от степени вытяжки полимера ($T=403$ К, $P_{O_2}=2,45 \cdot 10^4$ Па)

Рис. 4. Зависимость индекса CO-групп (1) и концентрации гидроперекиси (2) от степени вытяжки ПП при мощности дозы 5,3 Гр/с и дозе излучения 200 кГр

использована достаточно большая мощность дозы излучения, чтобы основной вклад в образование карбонильных групп давала реакция обрыва цепей окисления. Действительно, мощность дозы 5,3 Гр/с приводит к очень низкому значению выхода основного цепного продукта — гидроперекиси (рис. 4, кривая 2). Длина цепи окисления при этом очень мала ($\sim 0,1$), но абсолютное значение ее также зависит от степени вытяжки и имеет при $\lambda \approx 4$ максимальную величину $\sim 0,15$.

Рассчитанный нами радиационно-химический выход G CO-групп для неориентированного ПП оказался равным 3,5 молекул/100 эВ, что близко к G радикалов при облучении этого полимера [17], т. е. CO-группы образуются в этом случае в реакции обрыва цепей окисления. По нашему мнению, объяснением зависимости, представленной на рис. 4 (кривая 1), могло бы быть различие в выходе алкильных радикалов при значениях $\lambda=1$ и 10. Однако проведенные эксперименты по определению радиационно-химического выхода радикалов при облучении ПП с различной степенью вытяжки не показали существенного различия в выходе алкильных радикалов для образцов, отличающихся величиной λ . Для объяснения полученной зависимости требуются дополнительные эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akay G., Tincer T., Aydin E. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 6, p. 597.
2. Akay G., Tincer T. Polymer Engng Sci., 1981, v. 21, № 1, p. 8.
3. Panoporg H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.

4. Panoport H. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
5. Panoport H. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
6. Peterlin A. Internat. J. Polymeric Mater., 1980, v. 8, p. 285.
7. Moy F. H., Kamal M. R. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 14, p. 957.
8. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868.
9. Киссин Ю. В., Лекас И. А., Чернова Е. А., Давыдова Н. А., Чирков Н. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 677.
10. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 349.
11. Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.
12. Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2114.
13. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
14. Owen A. J. Colloid and Polymer Sci., 1981, v. 259, p. 252.
15. Ефимов А. В., Лапшин В. П., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 882.
16. Decker C., Mayo F. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2847.
17. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 408.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9.VIII.1983

УДК 541.64:539.199

ОРИЕНТАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ПОЛИМЕРА С ДРУГОЙ ФАЗОЙ

Саркисян В. А., Айрапетян Г. А., Дадиванян А. К.

На поверхности раздела полимерных пленок с другой фазой наблюдается спонтанное двойное лучепреломление [1–6]. Исследования этого эффекта, проведенные рядом авторов, показали, что величина спонтанного двойного лучепреломления пропорциональна величине оптической анизотропии статистического сегмента макромолекулы, а толщина ориентированного слоя доходит до десятых долей миллиметра. Однако до настоящего времени причина ориентации макромолекул в слоях, превосходящих размеры макромолекул на несколько порядков, не выявлена.

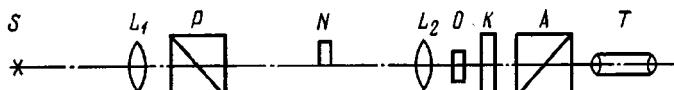


Рис. 1. Оптическая схема установки для исследования двойного лучепреломления. Пояснение в тексте

В настоящей работе проведено детальное исследование спонтанного двойного лучепреломления, возникающего на поверхности раздела полимера с другой фазой, и сделана попытка объяснения ориентации макромолекул в слоях, превосходящих размеры макромолекулярных клубков на несколько порядков.

Двойное лучепреломление образцов исследовали на установке, принципиальная оптическая схема которой приведена на рис. 1. Скрещенные поляризатор *P* и анализатор *A* расположены таким образом, что плоскость поляризации проходящего через образец *O* светового пучка составляет 45° с осью, относительно которой вращается образец. Был использован компенсатор типа Брейса, который состоит из тонкой стеклянной пластинки *K* (пами использованы пластины с разностью хода $0,01\text{--}0,1 \lambda$ при длине волны $\lambda=5,46\cdot10^{-5}$ см) и очень тонкой полутеневой пластиинки *N* (несколько тысячных долей λ), покрывающей половину поля зрения.