

УДК 541(14+64):542.943

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ ВОЛОКОН

Дюрчова О., Дьячик И., Миттерпахова М., Штефаник П.

Изучены фотоокислительные деструктивные процессы ПП-волокон с разной степенью вытяжки. Методом ИК-спектроскопии обнаружено увеличение индукционного периода окисления и замедление скорости накопления карбонильных групп для ПП-волокон в присутствии светостабилизатора. У волокон с высокой степенью вытяжки установлено стабилизирующее действие пониженной подвижности сегментов в аморфных областях после перехода сферолитной морфологической структуры в фибрillярную.

Одним из наиболее существенных недостатков ПП-волокон является их низкая светостойкость вследствие протекающих фотохимических окислительных процессов. Для предотвращения деструкции ПП-волокон под влиянием УФ-света, присущего в солнечном излучении, применяются различные добавки — светостабилизаторы. Кроме светостабилизирующих добавок интересно использование метода структурной стабилизации, который, изменяя надмолекулярную структуру, влияет на скорость реакций фотодеструкции [1, 2]. Было показано, что степень вытяжки приводит к изменению периода индукции автоокисления ПП-пленок и влияет на скорость накопления карбонильных групп при радиационном окислении [3]. Установлено, что ингибирование реакций окисления аниэтроцных ПП-пленок связано со снижением выхода гидроперекиси — продукта, разветвляющего кинетические цепи [1]. Далее была обнаружена качественная разница в характере и скорости накопления карбонильных групп ориентированных ПП-пленок и волокон [4]. Проведенное в работе [5] детальное исследование кинетики окисления ориентированных ПП-волокон параллельно с изучением их механической прочности позволило прийти к заключению об отсутствии линейной связи между химическими фотодеструктивными изменениями материала и ухудшением его механических свойств.

По вопросу взаимосвязи между светостойкостью ПП-волокон и их надмолекулярной структурой в литературе отсутствуют количественные данные. Это связано с экспериментальными трудностями изучения кинетики окисления ПП-волокон. И до сих пор многие исследователи считают, что эффективность действия светостабилизирующих добавок в волокнах зависит только от их толщины.

Цель настоящей работы — изучение фотоокислительных процессов в ПП-волокнах в интервале практически важных степеней вытяжки и рассмотрение связи между кинетикой окисления, изменениями морфологии поверхности и некоторыми физико-механическими свойствами волокон.

Эксперименты проводили с использованием изотактического ПП марки «Татрен ХПФ» с $[\eta]=158,7$ мл/г в декалине при 135° . В качестве светостабилизатора применяли известный продукт «Хемосорб 944» (Сиба Гейги, Швейцария) из класса пространственно затрудненных аминов в количестве 0,3 вес.%, в присутствии антиоксидантов фенольного типа АО-4К (0,1 вес.%), «Goodrite 3114» (0,1 вес.%) и стеарата кальция (0,15 вес.%). Формование неориентированных волокон осуществляли в условиях опытно-промышленного производства при температуре расплава 300° и скорости намотки 400 м/мин. Ориентационной вытяжке при 130° подвергали волокна толщиной 50–60 мкм. Степень вытяжки λ ориентированных образцов составляла 150–450%. В качестве контрольных образцов волокна готовили тем же способом,

но без светостабилизатора. Светоокислительную деструкцию волокон проводили в «Ксенотесте 150» и ее кинетику оценивали по накоплению карбонильных групп при длине волны 1715 см^{-1} .

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с помощью приставки для спектров отражения – поглощения [6]. Для устранения влияния толщины волокон при расчете спектров использовали метод внутреннего стандарта (полоса 2730 см^{-1}). Данные по измерению концентрации карбонильных групп представляли в виде карбонильного индекса x – отношения оптических плотностей полос 1715 и 2730 см^{-1} . Степень ориентации волокон оценивали величиной двулучепреломления Δn . Релаксационные процессы в волокнах с различной степенью вытяжки исследовали методом вынужденных колебаний с помощью прибора «Rheovibron DDV-II-C» (при частоте 110 Гц). Сферолитную морфологическую структуру волокон оценивали методом малоуглового рассеяния поляризованного света. Изменения морфологии поверхности волокон после окисления изучали методом сканирующей электронной микроскопии.

В табл. 1 приведены данные по кинетике накопления карбонильных групп для ПП-волокон с различной степенью вытяжки. Эти данные позволили сделать вывод о том, что степень ориентации в значительной мере влияет на скорость протекания фотоокислительных реакций. Период индукции, характерный для пленочных ПП-материалов [3], можно обнаружить только для неориентированных изотропных волокон. Различия в начальных стадиях окисления волокон с разной степенью вытяжки (при экспозиции $<200 \text{ ч}$) исчезают при длительном старении. Можно предположить, что увеличение количества карбонильных групп в начале окислительного процесса с ростом λ является следствием увеличения их удельной поверхности. В дальнейшем при продолжающемся старении тех же самых волокон получается обратный результат, и с ростом λ уменьшается количество карбонильных групп. Видно, что различия в кинетике окисления волокон с разной степенью вытяжки не связаны лишь с увеличением поверхности, но важное значение, вероятно, имеет уровень падмолекулярной и морфологической структур волокон, влияющий на проницаемость полимера для кислорода. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по кинетике окисления ПП-волокон, содержащих стабилизирующую добавку.

Присутствие светостабилизатора в неориентированных ПП-волокнах способствует увеличению периода индукции с ~ 400 (табл. 1) до 1082 ч (табл. 2). На начальных стадиях окисления волокон с разной степенью

Таблица 1

Кинетика накопления карбонильных групп в ПП-волокнах
без светостабилизатора

$d, \text{ мкм}$	$\lambda, \%$	x (т. е. $[\text{CO}]/d$) при старении в течение, ч					
		157	315	403	498	578	887
62,1	0	–	–	–	16,50	22,70	Хрупкие волокна
51,4	150	1,31	5,47	20,67	56,50	Хрупкие волокна	
46,5	250	1,59	7,66	19,89	40,37	То же	
35,7	350	2,62	8,44	19,10	29,30	»	
33,3	450	3,55	8,21	11,03	11,9	20,50	Хрупкие волокна

Таблица 2

Кинетика накопления карбонильных групп в ПП-волокнах
с присутствием стабилизатора

$d, \text{ мкм}$	$\lambda, \%$	x при старении в течение, ч					
		200	416	645	887	1082	1525
71,1	0	–	–	–	–	1,87	6,37
54,9	150	3,85	8,52	11,70	13,40	14,89	22,90
39,7	250	2,89	11,56	14,31	19,41	30,04	46,40
38,6	350	3,63	12,70	17,70	29,40	37,20	92,20
31,2	450	3,56	9,93	12,41	13,72	20,60	47,90

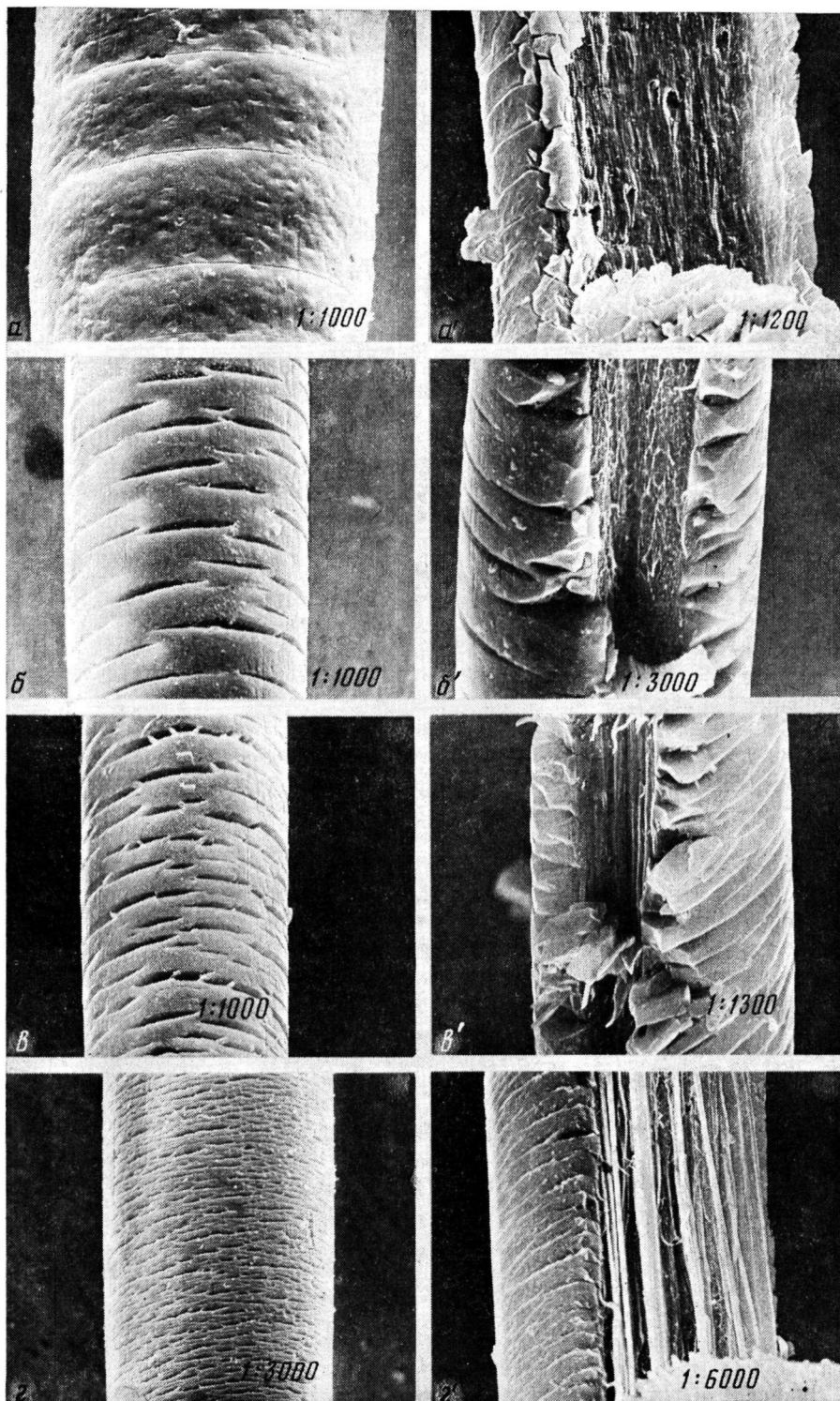


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии ПП-волокон, содержащих светостабилизатор, после окисления в «Ксенотесте 150» в течение 1525 ч. $\lambda=150$ (а, а'), 250 (б, б'), 350 (в, в') и 450 % (г, г')

вытяжки светостабилизирующий эффект нивелирует влияние большей поверхности волокон с высокой степенью вытяжки. Различия в скорости окисления волокон становятся более наглядными при дальнейшем старении. Скорость окисления максимальна для волокон с $\lambda=350\%$. Увеличение λ до 450 % оказалось ингибирующее действие.

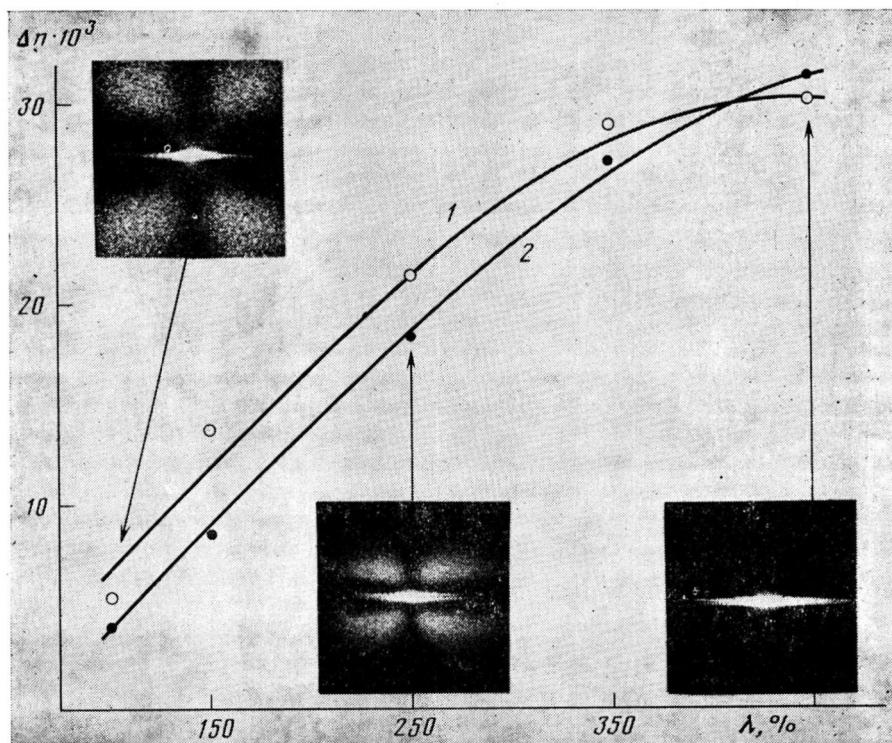


Рис. 2. Двулучепреломление ПП-волокон без (1) и в присутствии светостабилизатора (2). Показаны также характерные H_v -картины рассеяния поляризованного света в зависимости от степени вытяжки

Кроме кинетики окисления главным показателем оценки эксплуатационных свойств ориентированных волокон является снижение их прочности в процессе естественного или искусственного облучения. Ниже приведены результаты испытаний волокон на светостойкость в присутствии светостабилизатора в искусственных условиях. За меру светостойкости волокон было принято время t_{50} , за которое прочность снижается на 50 %.

$\lambda, \%$	150	250	350	450
$t_{50} \cdot 10^{-3}, \text{ч}$	2,05	1,9	2,08	2,2

Эти данные по светостойкости ПП-волокон, характеризуемой снижением прочности, подтверждают результаты изучения кинетики накопления карбонильных групп (табл. 2). Так, светостойкость, оцениваемая как по потери прочности, так и по накоплению карбонильных групп изменяется в зависимости от λ экстремально. Максимальное количество карбонильных групп и минимальная светостойкость были найдены в ПП-волокнах при $\lambda=250-350\%$.

Интересно рассмотреть различия морфологической структуры поверхности ПП-волокон после фотоокислительной деструкции. На рис. 1 приведены электронно-микроскопические фотографии ПП-волокон с разной степенью вытяжки после окисления в течение 1525 ч. Для всех волокон характерно появление поперечных трещин, которые возникают вследствие внутренних напряжений при переходе в хрупкое состояние. Возникшие трещины расширяются во внутренние области волокон и способствуют их самопроизвольному механическому разрушению. У слабоориентированных волокон ($\lambda=150\%$) было обнаружено существование сферолитной морфологии поверхности и самое низкое количество трещин. С постепенным увеличением λ растет частота появления трещин в поверхностном хрупком слое. По поверхности высокоориентированных ПП-волокон после окисления видно огромное количество трещин и микротрещин, а внутренняя фибрillярная морфологическая структура главным образом оп-

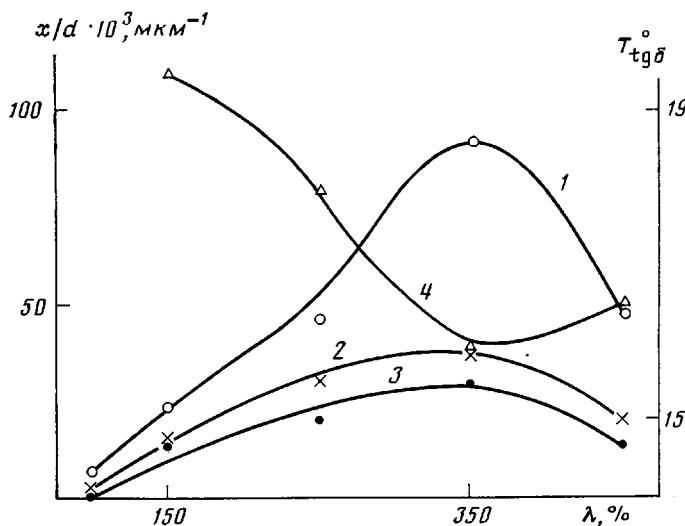


Рис. 3. Зависимости карбонильного индекса x (ПП-волокон после окисления в «Ксенотесте 150» в течение 1525 (1), 1082 (2) и 887 ч (3) и температуры максимума α -процесса перед окислением от степени вытяжки (4)

ределяет механические свойства, т. е. эти волокна обладают самой большой светостойкостью. В частности, можно предполагать, что фибриллярная морфология волокон препятствует расширению процесса окислительной деструкции во внутренние области. На рис. 2 показаны изменения двулучепреломления Δn волокон и H_c -картины рассеяния поляризованного света.

Ориентационная вытяжка волокон сопровождается постепенным увеличением Δn и переходом из одного структурного состояния (сферолитного) в другое (фибриллярное). Было показано [7, 8], что превращение сферолитной в фибриллярную морфологию осуществляется через промежуточное состояние, в котором возникает большая подвижность макромолекул. Фибриллярная морфологическая структура была обнаружена у волокон при $\lambda=450\%$, причем как в контрольной серии образцов, так и в волокнах, содержащих светостабилизатор.

Были осуществлены также измерения динамических механических характеристик исследуемых волокон. В табл. 3 приведены данные по тангенсу угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и температуре максимума α -релаксации. С увеличением λ понижается $\operatorname{tg} \delta$ и понижение максимума α -процесса смещается в сторону более низких температур. Это свидетельствует об уменьшении общего количества аморфных областей и одновременном понижении времени релаксации кинетических единиц полимерных сегментов. При этом увеличивается молекулярная подвижность в аморфных областях и в процессе окисления волокон облегчается проницаемость кислорода. Накопление карбонильных групп и температура максимума α -

Таблица 3

Динамические механические характеристики ПП-волокон с различной степенью вытяжки

$\lambda, \%$	$\operatorname{tg} \delta$	$T_{\operatorname{tg}\delta}$	$\lambda, \%$	$\operatorname{tg} \delta$	$T_{\operatorname{tg}\delta}$
Без стабилизатора			Стабилизатор – Хемосорб 944		
150	0,079	19,0	150	0,084	19,5
250	0,080	18,4	250	0,078	18,0
350	0,077	18,5	350	0,069	15,9
450	0,075	18,5	450	0,061	16,5

процесса (т. е. молекулярная подвижность сегментов в аморфных областях) коррелируют между собой (рис. 3).

Результаты измерений, представленные на рис. 3, подтверждают взаимосвязь между увеличением подвижности сегментов макромолекул (отражаемым понижением $T_{tg\delta}$) и увеличением скорости окисления (увеличением x). При $\lambda=450\%$ резко понижается количество продуктов деструкции и одновременно замедляется сегментальная подвижность. Приведенные данные свидетельствуют о роли релаксационных процессов в поглощении кислорода.

Таким образом, экспериментально подтверждается явление «структурного ингибирования» реакций окисления ориентированных ПП-воловокон. Можно считать, что ориентационная вытяжка играет роль «стабилизатора», если переход сферолитной в фибрillярную структуру осуществлен полностью и молекулярная подвижность в аморфных областях замедлена. ПП-воловокна после достижения структурной стабилизации подвергаются фотоокислительным процессам преимущественно в поверхностном слое, причем внутренняя фибрillярная структура остается носителем механических свойств материала в дальнейших стадиях окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panoport H. Я., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1534.
2. Горелик Б. А., Григорьев А. Г., Panoport H. Я., Привалова Л. Г., Иванов Ю. М., Семененко Э. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 857.
3. Panoport H. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2045.
4. Gugumus F. // 4th Europ. Conf. on Plast. and Rubbers. Paris, 1974.
5. Ďurčová O., Rzyman T., Samuhelová Z., Benovič B. // Polymer Degrad. and Stab. 1985. V. 13. P. 201.
6. Ďurčová O., Mitterpachová M., Považancová M. // Appl. a sprac. plastov. 1984. № 5. P. 9.
7. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. А., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 868.
8. Peterlin A. // Intern. J. Polymer Mater. 1980. V. 8. P. 295.

Научно-исследовательский институт
химических воловокон, Свит, ЧССР

Поступила в редакцию
30.IV.1986

STRUCTURAL ASPECTS OF PHOTOOXIDATION OF POLYPROPYLENE FIBERS

Dyurchova O., D'yachik I., Mitterpakhova M.,
Shtefanik P.

Summary

Photooxidative degradation of PP fibers having various degrees of stretching has been studied. An increase of induction time of oxidation and decrease of the rate of carbonyl groups accumulation in the presence of light stabilizer was shown using IR-spectroscopy method. For fibers of the high degree of stretching the stabilizing action on decreased mobility of segments in amorphous regions after transition of the spherulite morphological structure into the fibrillar one was observed.