

УДК 541.64:542.943:539.3

МОДИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ОЗОННЫМ ОКИСЛЕНИЕМ

Попов А. А., Руссак А. В., Попова Е. С., Комова Н. Н.,
Заиков Г. Е.

Исследовано изменение механических, структурных и динамических параметров, а также ММР ориентированного ПП в процессе озонного окисления. Предполагается, что улучшение механических свойств на начальном этапе окисления связано с кристаллизацией макромолекул, получивших возможность после своего разрыва к дополнительному структурированию. Определенный вклад в улучшение механических свойств вносит усиление межмолекулярного взаимодействия вследствие накопления кислородсодержащих функциональных групп. При более глубоких степенях окисления факторы, способствующие упрочнению полимера, перекрываются накоплением разрывов макромолекул, что приводит к снижению механических параметров.

Перспективным способом модификации полимерных материалов может являться окислительное воздействие. Окислительная деструкция, как правило, приводит к ухудшению эксплуатационных свойств полимеров. Поэтому основные усилия исследователей в настоящее время направлены на создание устойчивых к окислению композиций за счет введения различных добавок, химической и структурной модификации полимера. Однако в последнее время все больший интерес вызывает возможность придания новых ценных свойств полимерным материалам путем целенаправленной окислительной деструкции. Переход от эмпирического поиска к созданию научных основ данного направления требует комплексного подхода, включающего помимо контроля изменений эксплуатационных свойств, еще и сведений, характеризующих изменение структурных, динамических и молекулярных параметров в процессе окислительного воздействия. Именно такой комплексный подход по существу отсутствует в работах, посвященных модификации полимеров под влиянием деструкции. Для восполнения пробела в этой области была поставлена настоящая работа.

В работе использовали неингибированный изотактический ПП ($M_w=2,86 \cdot 10^5$ и $M_w/M_n=4,6$). Пленки готовили из порошка прессованием при 190° и давлении 15 МПа на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде со льдом. Ориентацию проводили методом локального нагревания при 132° до степени вытяжки, равной 10. Толщина испытуемых пленок составляла 15 ± 1 мкм, что не превышает толщины, в пределах которой окисление протекает в кинетическом режиме [1, 2]. Окисление озоно-кислородной смесью осуществляли в термостатируемом боксе при 25° и концентрации озона $0,5$ моль/м³. Степень окисления $D_{\text{отн}}$ определяли с помощью метода ИК-спектрометрии (по карбонильной полосе 1710 см^{-1} и полосе сравнения 1375 см^{-1} в поляризованном свете). Сегментальную подвижность изучали с помощью метода ЭПР-спектроскопии с использованием парамагнитного зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида, который вводили в полимерную пленку диффузией из паров до концентрации 10^{-3} моль/л. Время корреляции τ_c , характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали по способу, описанному в работе [3]. ММР определяли методом температурного фракционирования из разбавленного раствора с $[\text{ПП}] = 5 \cdot 10^{-4}$ г/см³ в дифенилоксиде (б-растворитель) [4].

Калориметрические испытания проводили на приборе ДСМ-2М (скорость сканирования 16 град/мин, навеска $(3 \pm 0,1)$ мг, калибровка по индию с $T_{\text{пл}}=156,6^\circ$). При определении степени кристалличности использовали теплоту плавления кристаллического ПП, равную 146 Дж/г. Точность определения $T_{\text{пл}}$ полимера не хуже $\pm 0,2^\circ$.

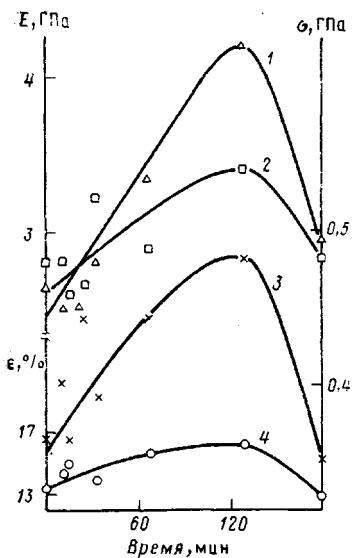


Рис. 1

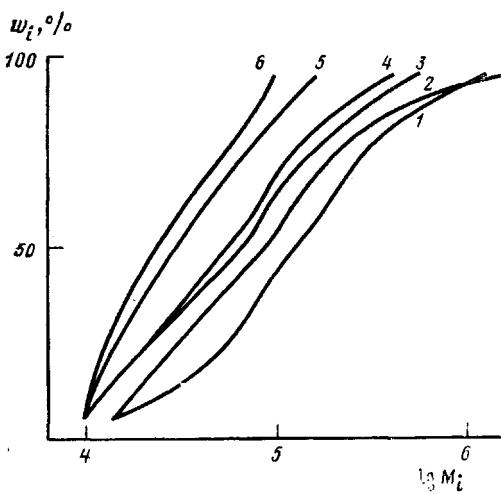


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости E_1 (1), E_2 (2), σ (3) и ϵ (4) от продолжительности окисления ориентированного ПП с $\lambda=10$, $[O_3]=0,5$ моль/м³, 25°

Рис. 2. Интегральные кривые ММР исходного ПП (1) и образцов, обработанных озонокислородной смесью в течение 12 (2), 34 (3), 69 (4), 130 (5) и 180 мин (6)

Физико-механические испытания проводили на универсальной разрывной машине «Инстрон-1122» при 20°. Полимерные образцы имели форму прямоугольных полосок шириной 3,5 мм с длиной рабочей части 15 мм. Скорость растяжения составляла 10 мм/мин. Из начального участка зависимости $\sigma-\epsilon$ (по деформации 3±1%) рассчитывали начальный модуль E_1 , модуль вязкоупругости E_2 определяли из прямолинейного участка этой зависимости до $\epsilon=12\pm2\%$. Были получены также предел прочности σ и относительное удлинение при разрыве ϵ . Для получения каждой точки проводили 13–15 единичных измерений.

На рис. 1 представлена зависимость физико-механических параметров (σ , ϵ , E_1 и E_2) от продолжительности окисления образцов ПП. На начальном этапе озонирования (<2 ч) наблюдается заметное улучшение механических свойств: σ и E_2 увеличиваются на ~30%, E_1 на ~70%. Несколько увеличивается и ϵ (на ~20%). Но более длительное воздействие приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств — при окислении в течение 3 ч значительно уменьшаются рассматриваемые параметры.

Хорошо известно [5], что с помощью радиационного облучения можно повышать физико-механические показатели изотропного ПЭ вследствие возникновения межмолекулярных сшивок. При этом на начальном этапе облучения увеличивается ММ полимера, а дальнейшее радиационное воздействие приводит к образованию сшитой пространственной структуры. Параллельно со сшивкой протекает деструкция. Конкуренция двух процессов является причиной появления максимума на кривых зависимости прочности при разрыве и относительного удлинения от поглощенной дозы (чаще всего при дозах 50–250 кГр) [5]. Интересно отметить, что ориентация ПЭВП заметно меняет соотношение скоростей деструкции и сшивания β/α , которое для изотропного ПЭ колеблется в диапазоне от 0,18 до 0,30, линейно увеличивая его со степенью вытяжки и доводя до четырех при $\lambda=12$ [6]. Это означает, что ПЭ из преимущественно сшивающегося под действием излучения высокой энергии под влиянием ориентационной вытяжки становится деструктирующим полимером.

Относительно ПП известно [5], что скорость деструкции макроцепей в изотропных образцах близка к скорости сшивки ($\beta/\alpha=0,75–1,0$).

Фотохимическая модификация полиолефинов во многом сходна с радиационной обработкой, в частности, изменения теплостойкости и основ-

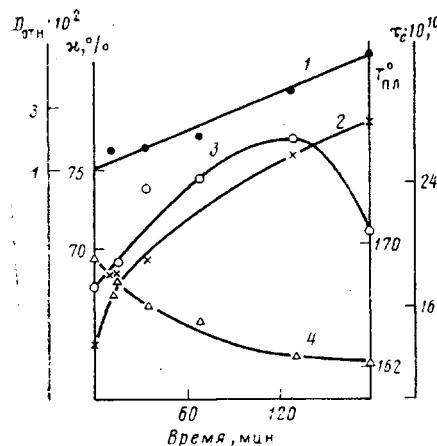


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости степени окисления $D_{\text{отн}}$ (1), времени корреляции τ_c (2), степени кристалличности ξ (3) и температуры плавления $T_{\text{пл}}$ (4) от продолжительности окисления ПП

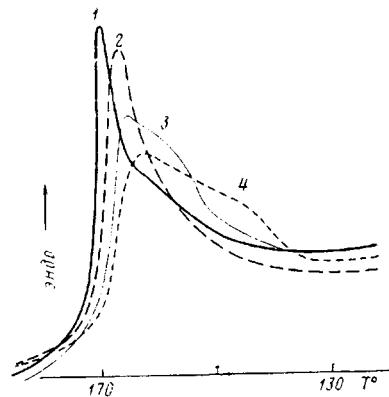


Рис. 4

Рис. 4. Калориметрические кривые теплонаглощения исходного ПП (1) и образцов, окисленных в течение 34 (2), 69 (3) и 180 мин (4)

ных физико-механических характеристик в результате воздействия обоими способами весьма близки [5].

Приведенные литературные данные позволяли допустить возможность спшивания макроцепей ориентированного ПП в процессе озона воздействия. С этой целью исследовали изменения ММР при окислении (рис. 2). Однако полученные результаты не позволяют сделать такой вывод. По мере озона воздействия интегральная кривая ММР все в большей степени смещается в область низких ММ. Возможно, что спивка и имеет место, но она протекает с меньшей скоростью по сравнению с деструкцией и $\beta/\alpha > 1$. Следовательно, упрочнение полимерных образцов в процессе озонирования не удается объяснить с позиций пространственного структурирования за счет образования межмолекулярных спивок.

Для выяснения причин наблюдаемой на рис. 1 картины были рассмотрены зависимости молекулярной подвижности, степени кристалличности и температуры плавления от степени окисления образцов ориентированного ПП (рис. 3). Видно, что кинетика накопления кислородсодержащих групп С=О имеет линейный характер (кривая 1). Монотонно увеличивается время корреляции вращения радикала-зонда (кривая 2), что свидетельствует о снижении молекулярной подвижности макроцепей в аморфной фазе. Повышение жесткости полимерной матрицы, видимо, связано с накоплением полярных групп, увеличивающих межмолекулярное взаимодействие. Сходным по характеру с изменением τ_c , но с противоположным знаком, имеет вид зависимости $T_{\text{пл}}$ от продолжительности окисления. Это указывает на взаимосвязь τ_c и $T_{\text{пл}}$.

Возможно, что немалую роль в повышении прочностных параметров образцов ПП играет рост межмолекулярного взаимодействия за счет полярных групп. Однако данный фактор, видимо, не может оставаться преобладающим по мере того, как накапливаются разрывы макромолекул. Это означает, что одним из вариантов объяснения наблюдаемой экстремальной зависимости на рис. 1 является результат конкуренции двух процессов — роста жесткости полимерной матрицы и накопления разрывов.

В некотором противоречии с такой трактовкой находится зависимость изменения ε от времени окисления (рис. 1, кривая 4). Представляется, что и рост жесткости полимерной матрицы и числа разрывов должны приводить к снижению ε с самого начала озона воздействия. Однако экспериментально наблюдается обратная картина — хоть и незначительно, но все же происходит увеличение ε при продолжительности окисления < 2 ч.

Обращает на себя внимание характер изменения степени кристалличности χ (рис. 3, кривая 3), который, по существу, совпадает с характером изменения физико-механических параметров (рис. 1). Вряд ли такое совпадение является случайным. Недостаточно ясен механизм роста χ при озонном воздействии на полимер. В случае радиационного облучения ПЭ увеличения кристалличности не наблюдается [5], наоборот, зафиксировано уменьшение χ . Видимо, эта разница в двух рассматриваемых способах модификации обусловлена процессом сшивания макроцепей. Наличие последней при радиационной обработке препятствует докристаллизации. Действительно, разрыв макроцепей в аморфной фазе дает дополнительную степень свободы вновь образующимся концевым фрагментам и, вероятно, создает возможность для их дополнительного структурирования, что можно было бы назвать «химическим отжигом».

Но в отличие от температурного «химический отжиг» не совершенствует ранее существовавшую кристаллическую фазу, а лишь добавляет к последней новую, причем более дефектную часть. На это указывает изменение формы пика поглощения тепла окисленными образцами — по данным ДСК (рис. 4). Видно, что по мере окисления уменьшается интенсивность пика теплопоглощения на фоне его значительного уширения и смещения в низкотемпературную область, т. е. интегральное увеличение χ происходит за счет легко плавящейся дефектной части кристаллической фазы.

Отметим, что остается открытым вопрос, происходит ли частичная перестройка ранее существовавшей кристаллической фазы за счет поверхностного окисления кристаллитов, разрыва макромолекул и вызванной этим рекристаллизации. Постановка такого вопроса вызвана уменьшением площади высокотемпературной части под кривой теплопоглощения при увеличении степени окисления образцов ПП (рис. 4). Другой причиной смещения всей кривой в низкотемпературную область может являться увеличение поверхностной энергии кристаллитов из-за появления на ней кислородсодержащих функциональных групп. В соответствии с уравнением Гиббса — Томпсона, впервые примененного к полимерам в работе [7] и имеющего вид

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_f^0 l} \right),$$

где σ_e — свободная поверхностная энергия на единицу поверхности, Δh_f^0 — энталпия плавления совершенного кристалла, l — линейный размер ламели, $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ — термодинамически равновесная и наблюдаемая температуры плавления соответственно. Температура плавления кристалла уменьшается при повышении его поверхностной энергии. Нельзя исключить также частичного нарушения самой кристаллической фазы за счет некоторого проникания в нее озона.

Из приведенного выше разброса следует, что экспериментально наблюдаемое изменение характера кривых плавления может быть связано с различными причинами или их комбинацией. Но независимо от того, какие причины обусловливают это изменение, модификация структуры приводит к улучшению механических свойств. Возможно, что рост образования фазы осуществляется путем образования кристаллических участков в аморфной фазе. Такие участки, видимо, являются мостиками, связывающими между собой отдельные кристаллиты. Наличие различных по размеру кристаллов должно уширять кривую теплоты плавления, так как известно [8], что полидисперсность кристаллитов по размерам приводит к такому уширению. Это и наблюдается экспериментально (рис. 4).

То, что образуемые под влиянием начальных разрывов макроцепей кристаллические фрагменты находятся в аморфной фазе, следует из того факта, что более продолжительное озонирование вызывает одновременное снижение кристалличности и механических параметров.

Таким образом, экстремальный характер физико-механических свойств, наблюдаемый в процессе озонации модифицирования ориентированного ПП, возможно, обусловлен возникновением в аморфной фазе

криSTALLИЧеских мостиков, образование которых инициируется разрывами макроцепей в доступной для озона аморфной фазе. Более глубокое окисление приводит к разрушению этих мостиков. Некоторое влияние на начальном этапе озонного воздействия на улучшение механических свойств может оказывать повышение жесткости аморфной фазы из-за усиления межмолекулярного взаимодействия и увеличения ее плотности по мере роста концентрации кислородсодержащих функциональных групп. Но и этот способствующий упрочнению полимера фактор перекрывается накоплением разрывов макромолекул в процессе окисления.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при озонном модифицировании в отличие от радиационного и ультрафиолетового воздействия процесс сшивания не играет существенной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1366.
2. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 266.
3. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М., 1973. 349 с.
4. Комова Н. Н., Гольдберг В. М., Акутин М. С., Лебедева Е. Д. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 654.
5. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л., 1984. 150 с.
6. Сирота А. Г., Верховец А. П., Утевский Л. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 9. С. 661.
7. Hoffman J. D., Weeks J. J. // J. Res. Natl. Bur. Standards. A. 1962. V. 66. P. 13.
8. Тигова Н. М., Попов В. П., Малинский Ю. М., Годовский Ю. К. // Композиционные материалы. 1982. № 12. С. 11.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
24.VII.1986

MODIFICATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF ORIENTED POLYPROPYLENE BY OZONIC OXIDATION

Popov A. A., Russak A. V., Popova Ye. S., Komova N. N.,
Zaikov G. Ye.

Summary

The change of mechanical, structural and dynamic parameters as well as MM of oriented PP in the course of ozonic oxidation has been studied. The improving of mechanical properties on initial stage of oxidation is assumed to be related with crystallization of macromolecules being capable to additional structurization after their rupture. An increase of intermolecular interaction as a result of accumulation of oxygen-containing functional groups also contributes in improving of mechanical properties. For higher degrees of oxidation accumulation of ruptures of macromolecules becomes more important than factors mentioned above and mechanical parameters are decreased.