

УДК 541.(64+127):542.943

© 1989 С. Г. Карпова, Н. Н. Блинов, А. А. Попов,  
Г. Е. Заиков

## КИНЕТИКА ОЗОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА. РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

Установлена взаимосвязь скорости озонного окисления ориентированных образцов ПП со структурными процессами в области релаксационного перехода при 50–70°. В указанном температурном интервале отжиг приводит к значительным изменениям структуры; при этом наблюдаются изломы на температурной зависимости скорости озонного окисления. Предварительный химический и температурный отжиг вызывает уменьшение скорости окисления. После химического отжига при 96° температурная зависимость скорости окисления становится арениусовской.

Исследования изотропных образцов ПП релаксационными методами показали, что в области 60–70° происходит релаксационный переход. Существует несколько точек зрения на природу этого перехода. Мы склоняемся к мнению, что переход связан с размораживанием подвижности в переходных областях между аморфными слоями и кристаллитами [1–4]. Для ориентированных полимеров имеются косвенные данные, указывающие на наличие такого перехода. Например, в температурном интервале –150–+50° высокоориентированные образцы ПП характеризуются высокой стабильностью структуры (полимер имеет низкий отрицательный коэффициент линейного теплового расширения  $B$ ) и при  $T > 50^\circ$  коэффициент  $B$  начинает стремительно возрастать [5, 6]. О возникновении подвижности в плотных участках аморфных областей свидетельствуют данные ЯМР-спектроскопии [7]. Начиная с 70° все цепи аморфной фазы находятся в высокоэластическом состоянии. Этим же методом было показано, что характер зависимости молекулярной подвижности от деформации при 50° резко меняется [8]. Результаты более ранних исследований также указывают на наличие релаксационного перехода в приведенном выше температурном интервале [9, 10]. Наблюдается излом на температурных зависимостях модуля упругости, времени корреляции вращения зонда, характеризующего молекулярную подвижность в аморфных областях.

Химический отжиг, как показали результаты ряда работ [11, 12], также заметно влияет на структуру ориентированных образцов. Небольшие степени окисления, например, приводят к значительному улучшению механических свойств, резко уменьшается молекулярная подвижность. Известно, что структура аморфных областей существенно влияет на скорость химических процессов, поэтому цель настоящей работы – изучение влияния химического и температурного отжига на скорость реакции с озоном ориентированных образцов ПП, а также на характер температурной зависимости скорости окисления.

Объектами исследования служили неингибированные полимеры ПП с  $M_w \approx 3 \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n \approx 2$ . Пленки ПП готовили из порошка прессованием при 180° и давлении 150 атм на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде при 0°. Ориентацию пленок проводили методом локального нагрева при 125°. Степень растяжения характеризовали кратностью вытяжки  $\lambda$ . Толщина пленок равнялась 12±2 мкм, что соответствует проведению опытов в кинетическом режиме [13]. Скорость взаимодействия ПП с  $O_3$   $v_{O_3}$  измеряли по поглощению озона, концентрацию которого определяли методом УФ-спектроскопии на приборе АДС-2. Выражение для скорости реакции имеет вид

$$v_{O_3} = \gamma k [O_3] [RH],$$

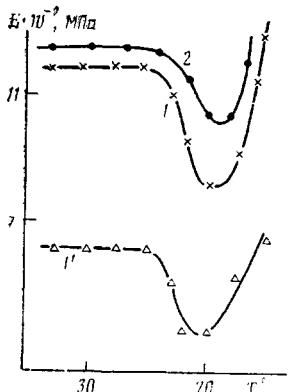


Рис. 1

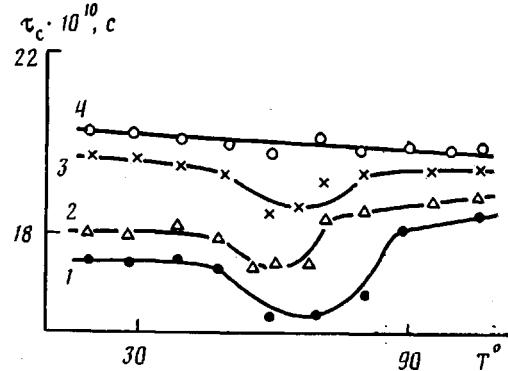


Рис. 3

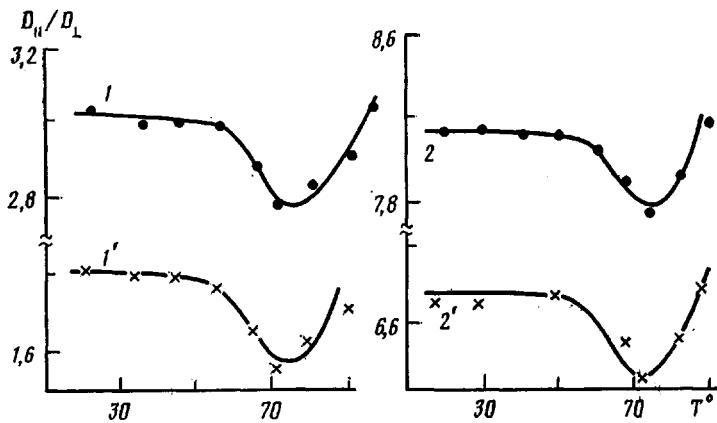


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости  $E$  от температуры предварительного отжига для образцов с  $\lambda=10$  (1, 2) и 7 (1', 2'). 1, 1' – исходный образец, 2 – образец после отжига при  $96^\circ$

Рис. 2. Зависимость параметра  $D_{\parallel}/D_{\perp}$  от температуры отжига для образцов с  $\lambda=10$  (1, 2) и 7 (1', 2'). 1, 1' – по полосе  $1155 \text{ см}^{-1}$ , 2, 2' – по полосе  $975 \text{ см}^{-1}$

Рис. 3. Зависимость параметра  $\tau_c$  от температуры отжига для образцов с  $\lambda=10$ . 1 – исходный образец, 2 – образец после отжига при  $96^\circ$ ; 3, 4 – образец после озонирования при  $30$  (3) и  $96^\circ$  (4)

где  $k$  – константа скорости реакции в расчете на весь полимер,  $\gamma$  – коэффициент растворимости озона в полимере,  $[O_3]$  – концентрация озона в газовой фазе,  $[PH]$  – мольная концентрация полимера в расчете на фрагмент  $CH_2$ , равная 23,26 моль/кг. Физико-механические испытания проводили на универсальной машине «Инстрон-1122». Модуль упругости  $E$  рассчитывали по линейному участку зависимости деформации  $\varepsilon$  от напряжения  $\sigma$  до  $\varepsilon \approx 1-2\%$ . Образцы с базой 1 см испытывали при скорости растяжения 0,2 мм/мин.

Молекулярную подвижность макропептидов исследовали с помощью стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида методом ЭПР-спектроскопии. Радикал-зонд вводили из паров до концентрации  $10^{-3}$  моль/л. Подробно этот метод описан в работах [9, 10].

Об ориентации в образцах и ее изменениях при внешних воздействиях судили по дихроизму полос  $975$  и  $1155 \text{ см}^{-1}$ . Спектры снимали на ИК-спектрометре «Spectord IR-71».

На рис. 1 представлены зависимости модуля упругости  $E$  от температуры отжига (значения модуля получены при комнатной температуре) для образцов с  $\lambda=7$  и  $10$ . Видно, что отжиг при  $\leq 50^\circ$  заметно не изменяет модуль. Отжиг при более высоких температурах оказывает сильное влияние на механические свойства. Уменьшение модуля при отжиге в интервале  $50-70^\circ$ , вероятно, обусловлено разориентацией в аморфных областях, о чем свидетельствуют данные по изменению дихроизма ряда полос при отжиге (рис. 2). Увеличение модуля при более высоких температурах, по-видимому, связано с доориентацией в образцах.

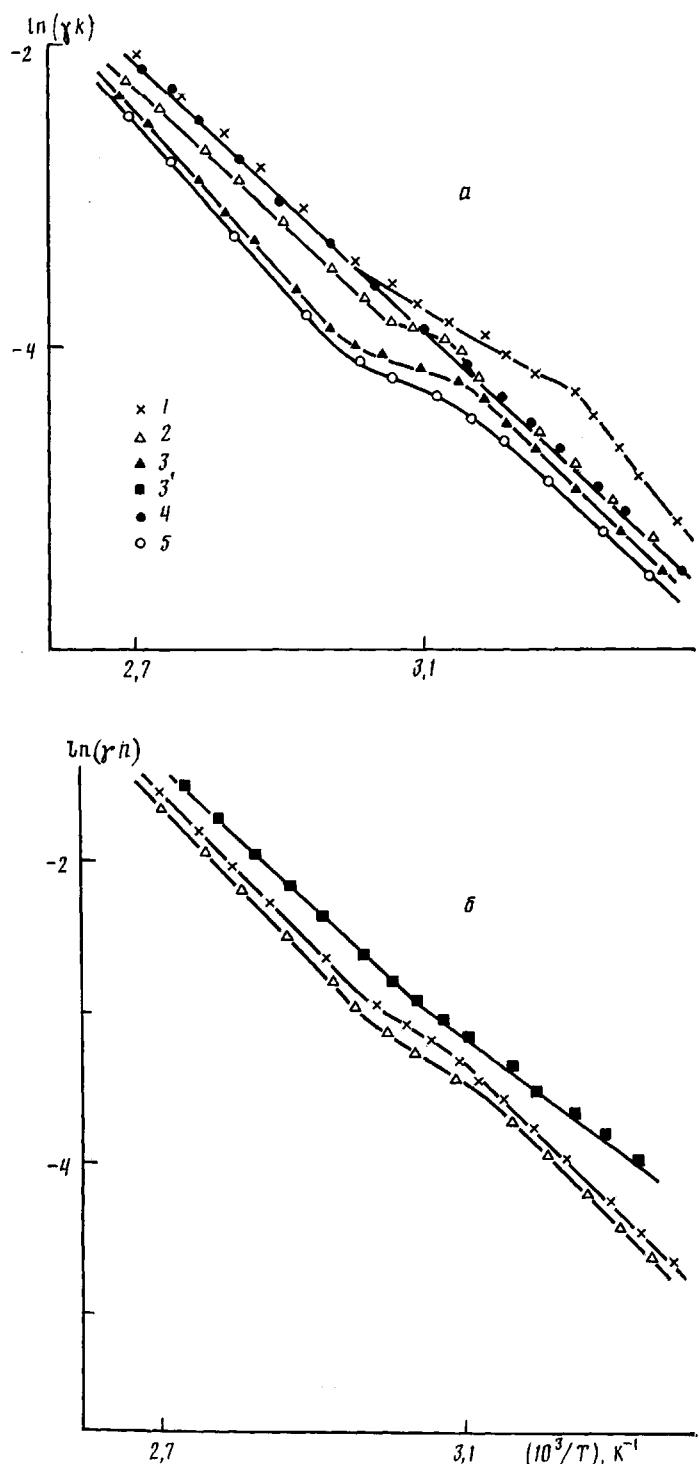


Рис. 4. Температурная зависимость параметра  $\gamma k$  для образцов с  $\lambda=10$  (а) и 7 (б). 1 – исходный образец, 2 – образец после отжига при  $96^\circ$ , 3–5 – образец после озонирования при  $30$  (3),  $96$  (4) и  $60^\circ$  (5); 3 – после озонирования образцов в нагруженном состоянии и последующего отжига при  $60^\circ$

Данные по молекулярной подвижности, полученные методом спинового зонда, также указывают на то, что отжиг при  $\leqslant 50^\circ$  слабо влияет на подвижность макроцепей, а следовательно, и на структуру аморфных областей и только в области  $50–70^\circ$  отжиг существенно изменяет молеку-

лярную подвижность (рис. 3). Рост молекулярной подвижности также свидетельствует о процессах разупорядочения, и соответственно снижение подвижности — о процессах упорядочения в аморфных областях. Дальнейшие исследования показали, что структурные перестройки в области 50–70° влияют и на окислительные свойства полимеров.

На рис. 4 представлены температурные зависимости параметра  $\gamma k$ , характеризующего скорость окисления. Видно, что зависимость (кривая 1) имеет сложный характер с изломами при 50–70°.

Если образцы предварительно отжечь при 96°, структура аморфных областей становится более упорядоченной, на что указывает рост модуля (рис. 1) и снижение молекулярной подвижности (рис. 3). Такие изменения структуры приводят к уменьшению скорости озонного окисления, как это видно из данных, приведенных ниже.

Образец	1	2	3	4
$v_{O_3} \cdot 10^5$ , моль/с (30°/96°)	0,32/3,14	0,17/2,30	0,16/2,2	0,17/3,14

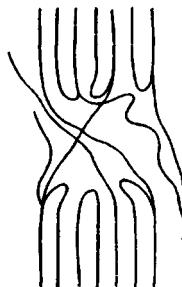
Важно отметить, что после такого отжига характер температурной зависимости скорости озонного окисления практически не изменился (рис. 4, кривая 2).

Если же образцы окислить озонно-кислородной смесью при сравнительно низких температурах 30 и 60° (рис. 4, кривые 5 и 3), закономерности остаются прежними. Уменьшается скорость озонного окисления, характер температурной зависимости скорости по-прежнему имеет сложный характер. Уменьшение скорости, вероятно, связано с тем, что структура аморфных областей становится более жесткой. Модуль после такой обработки возрастает на 10%, параметр  $\tau_c$  на ~30%.

И наконец, если образцы подвергнуть одновременному воздействию химического и температурного отжига при 96°, характер температурной зависимости скорости окисления меняется, а именно зависимость имеет линейный характер без изломов (рис. 4, кривая 4).

Вкратце изложим один из возможных вариантов объяснения полученных в работе закономерностей. Увеличение жесткости аморфных областей, а следовательно, и уменьшение скорости озонного окисления после химического отжига можно объяснить, основываясь на результатах работ [11, 12], прежде всего процессами самопроизвольной доориентации и усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие накопления полярных кислородсодержащих групп. Следует отметить, что степень окисления во всех случаях была невелика и составляла около 10 моль/кг (или 0,14%).

Мы придерживаемся мнения, что релаксационный переход в области 50–70° связан с размораживанием торцевых поверхностей кристаллитов и наиболее плотных областей в аморфных слоях, как в изотропных, так и в ориентированных полимерах. В таком случае уменьшение предэкспоненциального множителя на аррениусских зависимостях при >70° можно объяснить тем, что при высоких температурах начинают окисляться более плотные и регулярные структурные образования. Сравнительно низкая температура размораживания таких областей, вероятно, обусловлена содержанием большого числа дефектов, причем дефекты, по нашему мнению, в торцевые поверхности кристаллитов в значительной степени вносят проходные цепи, как это схематически представлено ниже.



В общем случае кристаллиты и аморфные области не отвечают минимуму свободной энергии. Кристаллиты стремятся к минимуму энергии посредством изменения размеров, и в первую очередь продольных размеров. Поэтому следует ожидать, во-первых, увеличения периода складывания и, во-вторых, совершенствования структуры торцевых поверхностей кристаллитов всякий раз, когда молекулы получают достаточную подвижность, в частности при  $50-70^\circ$ .

Таким образом, согласно изложенным представлениям, после отжига при  $50-70^\circ$  структура торцевых поверхностей должна быть близка к структуре кристаллитов и релаксационный переход должен сместиться в более высокотемпературную область. Но экспериментально этого не наблюдалось, по-видимому, проходные цепи препятствуют процессу структурирования. Для подтверждения данной гипотезы был проделан следующий эксперимент. Пленки в нагруженном состоянии окислялись озоном-кислородной смесью. В таких условиях проходные нагруженные цепи окисляются и деструктируют с большими скоростями [13]. Итак, частично убираются проходные цепи и при последующем отжиге при  $\sim 60^\circ$  появляется возможность торцевой поверхности кристаллитов реорганизоваться с минимальным количеством дефектов и соответственно с достаточно высокой температурой размораживания. Действительно, как видно из рис. 4, б (кривая 3'), практически не наблюдается изломов на аррениусовской зависимости, причем экспоненциальный множитель становится больше, чем в исходном образце (во всех предыдущих экспериментах он уменьшался). Этот результат также свидетельствует о том, что окисление не затрагивает плотных и регулярных участков, окисляются наиболее рыхлые и разупорядоченные области.

Не наблюдается изломов на аррениусовской зависимости скорости и после предварительного химического и температурного отжига при  $96^\circ$ . Такой результат можно объяснить следующим образом. Как уже отмечалось выше, кристаллиты стремятся к минимуму свободной энергии, в первую очередь посредством увеличения продольных размеров. Причем материалом для достройки служат проходные цепи в аморфных областях [14]. Известно, что подвижность в кристаллитах возникает именно при  $95^\circ$  [15]. Следовательно, реализуется возможность увеличения периода складывания. Возникающие напряжения на проходных цепях, как и в предыдущем случае, ускоряют процессы окисления и деструкции таких цепей и облегчаются процессы регулярной и плотной укладки торцевых поверхностей кристаллитов.

Несколько слов о сложном характере изменения модуля, ориентации и подвижности в образцах при отжиге. Известно [14], что при отжиге одновременно протекают два процесса: граничное плавление и изотермическое утолщение кристаллитов. При более низких температурах отжига преобладают процессы граничного плавления [14]. Это, вероятно, и обуславливает то, что при  $50-60^\circ$  имеет место уменьшение модуля, ориентации и молекулярной подвижности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турлей С. Г., Кескулла Х. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 96.
2. Бойер Р. Ф. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М., 1968. С. 384.
3. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М., 1974. С. 239.
4. Бартенев Г. М., Алигушиев Р. М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1236.
5. Годовский Ю. К., Павлов В. А., Тарасов С. Г., Грибанов С. А., Молькова Г. Н. // Междунар. симпоз. по хим. волокнам: Препринты. Калинин, 1981. Т. 1 (доп.). С. 66.
6. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголля А. С. // Междунар. симпоз. по хим. волокнам: Препринты. Калинин, 1981. Т. 1 (доп.). С. 53.
7. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 67.
8. Егоров Е. А., Жиженков В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 357.
9. Карпова С. Г., Ионов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 7. С. 529.

10. Карпова С. Г., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2191.
11. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 686.
12. Карпова С. Г., Попов А. А., Чвалун С. Н., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1404.
13. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
14. Озерин А. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Долгопрудный: МФТИ, 1977. С. 186.
15. Slichter W. P. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. P. 2239.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14.07.88

S. G. Karpova, N. N. Blinov, A. A. Popov, G. Ye. Zaikov

KINETICS OF OZONIC OXIDATION OF ORIENTED POLYPROPYLENE.  
THE ROLE OF STRUCTURAL CHANGES

S u m m a r y

The correlation between the rate of ozonic oxidation of oriented PP samples and structural processes in the region of the relaxational transition at 50-70° has been found. Annealing in this temperature range results in essential changes of the structure. The bends on the temperature dependence of the rate of ozonic oxidation are observed. Preliminary chemical or temperature annealing results in decrease of the rate of oxidation. After chemical annealing at 96° the temperature dependence of the rate of oxidation becomes the Arrhenius one.