

УДК 541.64:542.943

О ПРИРОДЕ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 1994 г. Н. М. Ливанова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 26.02.93 г.

Изучены макрокинетические закономерности окисления изотропных и ориентированных пленок полипропилена, рассмотрена локализация окисления в очагах первичного инициирования и проведена хронометрия роста очагов разрушения в напряженном ингибионном полимере. Даётся новая трактовка периода индукции как времени локализации реакции окисления в очагах первичного инициирования на каталитических примесях. Конец периода индукции связан с выходом реакции окисления из очагов и с распространением ее по матрице со сменой механизма инициирования кинетических цепей при распаде гидропероксида. Рост периода индукции при ориентационной вытяжке объясняется усилением структурной локализации окисления в очагах при изменении морфологии образца и увеличении жесткости полимерной матрицы.

В работе [1] при исследовании долговечности ориентированного ПП, полученного на различных каталитических системах, подтверждено предположение [2 - 4], что инициирование реакции окисления полиолефинов происходит с участием ионов металлов переменной валентности, принадлежащих катализатору полимеризации [5]. Комплексоны, связывающие ионы металлов в хелаты, в смеси с ингибитором, обрывающим кинетические цепи, дают сильный синергический эффект в торможении реакции окисления [1]. Предполагалось [1], что это связано со снижением скорости первичного инициирования. Однако расчет скорости инициирования на каталитических центрах в очагах разрушения с учетом их числа по величине долговечности ингибионных пленок ПП с комплексонами [6] не подтвердил это. Было показано, что скорость зарождения кинетических цепей на металлокомплексах не снижается, а уменьшается число центров инициирования. При этом значительно увеличивается долговечность и меняются макрокинетические параметры окисления полимера.

Относительно природы периода индукции в работе [7] сделано предположение, что его существование обусловлено сменой механизма инициирования: первичное инициирование на начальном этапе сменяется на участке автокатализа инициированием гидропероксидом. Мы полагаем, что наличие периода индукции связано с локализацией не только актов первичного инициирования, но и структурной и химической (в случае ингибионного окисления) локализацией реакции окисления в очагах первичного инициирования на каталитических примесях, а степень локализации определяет величину периода индукции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили изотропные и ориентированные пленки ПП марки "Moplen" (плотность порошка 0.92 г/см³), отечественного с индексом расплава 2.2 г/мин и венгерского производства PP-2, полимеризованного газофазным способом по технологии "Sumitomo", содержащего 0.1 мас. % ингибитора "Irganox-1010" (эфир 3,5-ди-трем-бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты и пентаэритрита) с синергистом дилауриловым эфиром β,β' -тиодипропионовой кислоты (ДЛГДП). Прессование изотропных пленок производили при 230°C и $p = 150$ атм на лабораторном прессе. Ориентационную вытяжку пленок осуществляли методом локального нагревания при 130°C [8]. Долговечность измеряли на приборе, описанном в работе [8]. Кинетику окисления исследовали манометрически на статической установке с циркуляционным насосом или сорбентом воды [9] по поглощению кислорода образцом массой 0.05 г. За период индукции принято время поглощения 0.07 моля O₂/кг полимера, отмеченное на кинетических кривых горизонтальной пунктирной линией. Ориентированные пленки окисляли в изометрических условиях. Отжиг ориентированных образцов производили при 150 и 163°C также в изометрических условиях. Ориентацию регулярных конформеров молекулярных цепей характеризовали величиной дихроизма полосы 840 см⁻¹ (D_{\parallel}/D_{\perp}), измеренной методом поляризационной ИК-спектроскопии. С помощью оптической микроскопии в проходящем свете на микроскопе МИН-8 при увеличении 6.3 × 16 исследовали кинетику роста очагов разрушения в ингибионных ориентированных пленках ПП венгерского производства PP-2.

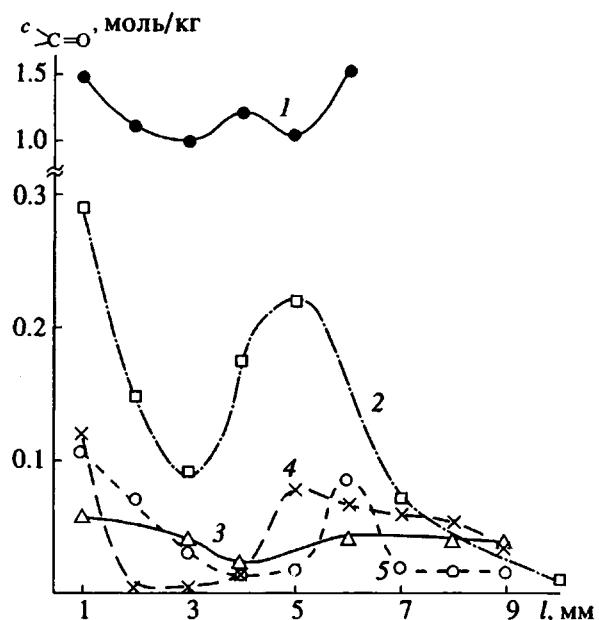


Рис. 1. Распределение концентрации карбонильных групп вдоль пленки ПП марки "Moplen": 1 – изотропная ($T = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст., $t = 63$ мин); 2 – ориентированная, $\lambda = 4 - 2$ ($\sigma = 4.8$ МПа, $t = 305$ мин); 3 – отожженная, $\lambda = 4$ ($\sigma = 6.3$ МПа, $t = 250$ мин), 4 – неотожженная, $\lambda = 8$ ($\sigma = 17$ МПа, $t = 223$ мин), $T = 120^\circ\text{C}$; 5 – та же ($\sigma = 30$ МПа, $t = 123$ мин), $T = 130^\circ\text{C}$.

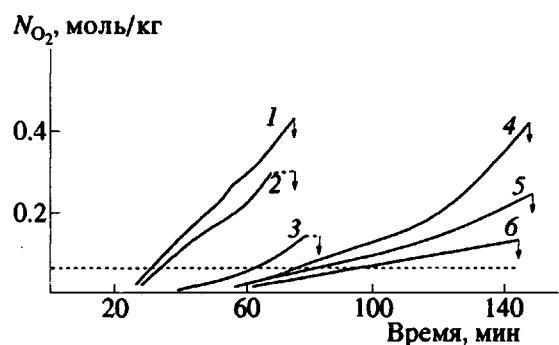


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода напряженными пленками ПП ("Moplen", $\lambda = 8$) в процессе окисления до разрушения (момент разрушения показан стрелкой). $T = 130^\circ\text{C}$. $p_{\text{O}_2} = 80$ (1 - 3) и 40 кПа (4 - 6). $\sigma = 5.5$ (1, 4), 7.3 (2, 5) и 10 МПа (3, 6).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Неоднородность термоокисления полимера, проявляющаяся в локальном характере разрушения напряженных пленок ПП, установлена в работах [10 - 12]. Топография окисления напряженных, изотропных и ориентированных пленок ПП в этих работах исследована методом ИК-спектроскопии с фокусировкой ИК-луча на участке образца 1 и 3 мм^2 с помощью микроконденсора

или ИК-микроскопа путем смещения луча вдоль образца. Локальную степень окисления характеризовали по накоплению карбонильных групп к моменту разрушения напряженных пленок ПП, которое происходит при временах, близких к периоду индукции, когда окисление матрицы в среднем незначительно (область упругих деформаций – участок I изотермы долговечности [8]).

Результаты этих исследований, представленные на рис. 1, наглядно демонстрируют неоднородность окисления полимера, наличие отдельных очагов высокой скорости первичного инициирования и разницу глубины окисления в очагах и матрице изотропных и ориентированных пленок различной структуры (степени вытяжки и термической предыстории). В работе [11] аналогичные данные представлены для образцов одной степени вытяжки ($\lambda = 8.5$) в зависимости от величины приложенного механического напряжения.

Из распределения продуктов окисления по длине образца (рис. 1) следует, что конверсия полимерного вещества в очагах и матрице изотропной пленки при меньшей продолжительности окисления значительно выше, чем в ориентированной и падает с ростом степени вытяжки (рис. 1) и напряжения (рис. 3 в работе [11]). Очевидно, при одинаковой природе центров инициирования и, следовательно, скорости первичного инициирования различия в степени окисления матрицы исследованных образцов являются следствием неодинаковой структурной локализации процесса в очагах. От степени локализации окисления зависит скорость распространения реакции по матрице. Поскольку суммарный объем всех очагов составляет незначительную долю от объема всего образца, окисление полимера в них практически не влияет на брутто-поглощение кислорода, определяемое манометрическим методом при измерении периода индукции. Скорость поглощения значительно возрастает тогда, когда реакция окисления из очагов распространяется на окружающий объем полимера.

Это положение хорошо объясняет данные по изменению соотношения между величиной периода индукции и долговечности при изменении механического напряжения в области упругих деформаций (рис. 2). Долговечность, определяющаяся скоростью первичного инициирования в очагах на катализитических примесях, постоянна, а период индукции меняется в довольно широких пределах. При низких напряжениях (ниже "замороженных") в условиях частичной релаксации внутренних напряжений и увеличения сегментальной подвижности период индукции ниже долговечности (рис. 2). С ростом напряжения скорость окисления матрицы снижается и при достаточно больших нагрузках период индукции становится больше долговечности (для отечественного ПП при $\sigma = 15$ МПа $\tau_{\text{инд}} = 120$ мин, $\tau_{\text{долг}} = 68$ мин, для ингибиированного ПП – 560 и 440 мин соответ-

ственno при $T = 140^\circ\text{C}$ и $p_{O_2} = 20 \text{ кПа}$). Это свидетельствует об изоляции процесса окисления в очагах с увеличением механического напряжения. С повышением жесткости полимерной матрицы, снижением сегментальной подвижности и увеличением содержания в аморфных областях нереакционноспособных регулярных конформеров макроцепей затрудняется диффузия переносчиков свободной валентности низкомолекулярных радикалов и снижается скорость эстафетной передачи кинетических цепей [7].

Таким образом, конец периода индукции и переход к участку автоускорения означает выход реакции из очагов первичного инициирования в окружающий объем полимера. Локализация реакции на начальном этапе в немногочисленных по сравнению с числом аморфных прослоек статистически (или иным образом) распределенных по матрице очагах, содержащих частицы катализатора, сменяется этапом развития реакции и ее автоускорения в матрице при распаде гидропропоксида, образовавшегося при диффузии низкомолекулярных радикалов, проникших в матрицу из очагов. В работе [7] отмечали высокую скорость первичного инициирования в ориентированном ПП, которая практически не отличается от скорости инициирования в изотропном полимере ($\dot{W}_0 = 10^{-8} \text{ моль}/\text{кг}$ при 130°C).

Это легко объяснимо с предложенными позициями. В обоих случаях механизм первичного инициирования один и тот же с участием частиц катализатора полимеризации. Как показано в работе [5], в процессе полимеризации частицы катализатора дробятся до размера субчастиц (сотни Å) и переходят в глобулы полимера, статистически распределяясь в дальнейшем по изотропной полимерной матрице. При ориентационной вытяжке изотропной пленки происходит изменение топографии распределения частиц с возникновением среднемасштабной анизотропии [13]: расстояние между очагами вдоль направления вытяжки увеличивается в l/l_0 раз (где l и l_0 – конечная и первоначальная длина образца), а в поперечном направлении уменьшается при $l/l_0 = 6 - 8$ в ~2 раза. Подтверждением существования анизотропии является максимальный размер образца, при котором проявляется масштабный эффект: при уменьшении длины образца – 14 мм, ширины – 4 мм [12, 13]. В процессе кристаллизации пленки и ориентационной вытяжки частицы катализатора вытесняются в наименее упорядоченные и наиболее реакционноспособные участки аморфных областей. Эти участки составляют ядро очага. Микрогетерогенность структуры и заторможенность молекулярных движений способствуют локализации окисления в очагах. Степень локализации зависит от морфологии образца, различна для изотропных и ориентированных пленок, растет с увеличением

степени вытяжки и падает при отжиге образцов (рис. 3 и 4).

С ростом ориентации проходных цепей (рис. 3), снижением сегментальной подвижности (последняя в работе [17] охарактеризована временем корреляции нитроксильного радикала), усиливением конформационных запретов [7] увеличивается локализация реакции в очаге, падает проницаемость полимерной матрицы для низкомолекулярных радикалов и растет период индукции (рис. 4). Отжиг при низкой температуре (150°C), практически не меняя большой период [15], приводит к релаксации напряжений на проходных цепях. Результатом является облегчение транспорта низкомолекулярных радикалов по матрице и снижение степени локализации реакции. При высокотемпературном отжиге (163°C) диффузационное перемещение радикалов облегчается также образованием слоистых структур [15]. Это ведет к значительному уменьшению периода индукции.

При ориентационной вытяжке меняется не только период индукции, но и другие макрокинетические параметры окисления образцов (рис. 5). С ростом степени вытяжки увеличивается также протяженность участка автоускорения (участка после окончания периода индукции до выхода на стационарную скорость окисления).

Отношение количества поглощенного на участке автоускорения кислорода ΔN_{O_2} к временной протяженности этого участка $t_{уск}$ практически не зависит от степени вытяжки (таблица). По-видимому, это объясняется тем, что диффузия низкомолекулярных радикалов и эстафетная передача кинетической цепи возможны в неупорядоченных аморфных областях. В таком случае зависимость протяженности участка ускорения от λ (таблица) может быть объяснена изменением топографии каталитических центров, т.е. увеличением расстояния между ними с ростом степени вытяжки. Чем дальше друг от друга расположены центры, тем больше времени требуется для распространения фронта свободнорадикального процесса по объему полимера. По достижении

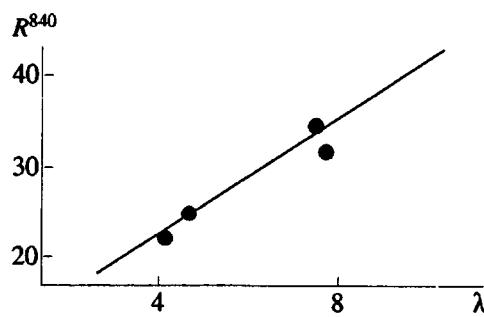


Рис. 3. Зависимость дихроизма полосы регулярных конформеров ПП при 840 см^{-1} от степени вытяжки.

постоянной концентрации пероксирадикалов в объеме полимера наблюдается выход на стационарный участок скорости окисления. Максимальная скорость практически одинакова для всех образцов независимо от степени вытяжки и морфологии. Это объясняется разрывом окисляющихся в изометрических условиях ориентированных пленок по очагам под действием внутренних напряжений и релаксационными процессами, ведущими к сглаживанию кинетических различий между образцами.

В ингибируемых пленках степень локализации окисления в очагах значительно выше, чем в неингибируемых. В работе [16] наблюдали образование сквозных дефектов (дыр) в стабилизированных пленках ПП, окисленных до разрушения. В то время как в очаге происходит полное "выгорание" полимерного вещества, в окружающей очаги матрице явных признаков окисления не наблюдается. Такое явление возможно только благодаря высокой локализации процесса в очагах в присутствии стабилизаторов (Irganox, ДЛТПК). В неингибируемых пленках, окисленных до разрушения, сквозные дефекты никогда не обнаруживаются. Вследствие низкой локализации окисления в них происходит быстрое распространение свободнорадикального процесса по матрице, и образец разрушается прежде, чем в очагах произойдет полная деструкция полимера.

Изложенное выше подтверждается микроскопическим хронометрированием роста очагов в стабилизированных пленках РР-2 вплоть до разрушения образца (рис. 6). Это исследование позволило также уточнить некоторые детали механизма разрушения ориентированного полимера.

Разрушение окисляющихся напряженных пленок ПП происходит путем соединения очагов высокой скорости термоокислительной деструкции [13]. В работе [16] смоделировано разрушение образца при непосредственном слиянии очагов и соединении их по межфибрильным прослойкам. Продолжительность окисления до разрушения зависит от скорости деструкционных процессов в очагах (т.е. скорости первичного инициирования в них [1, 16]) и расстояния между очагами или их числа [13]. Время соединения очагов по низкопрочным межфибрильным прослойкам невелико и для неингибируемых пленок составляет 10 - 20 мин [17]. В случае ингиби-

рованного окисления оно составляет, вероятно, незначительную долю от времени разрастания очагов до размеров, когда их проекция на поперечное сечение образца образует переколяционный кластер [16].

При ингибиранном окислении вследствие высокой скорости первичного инициирования в очагах разрушения ингибитор расходуется быстрее, чем в окружающей матрице. В работах [12] и [18] установлено, что разрушение образца происходит задолго до полного израсходования ингибитора в матрице. Неравномерность распределения ингибитора в полимере ведет к тому, что долговечность, по-видимому, определяется скоростью расходования его в наиболее обдененных им очагах. К моменту разрушения в таких очагах ингибитор полностью расходуется и деструкция достигает большой глубины вплоть до полного "выгорания" полимера с образованием сквозного отверстия [16]. На рис. 6 постадийно прослежен процесс зарождения, роста и соединения очагов, ведущий к макроскопическому разрушению образца.

Из хронометрии процесса следует, что наиболее продолжительной стадией является израсходование ингибитора в очаге и развитие реакции окисления до полной конверсии всего полимерного вещества в нем (~80% от долговечности). Очаги различаются по степени окислительной конверсии (рис. 6, кадр 3). Глубина деструкции, по-видимому, зависит от концентрации ингибитора в очаге, возможности его диффузационного поступления в очаг из матрицы и степени структурной и химической локализации процесса окисления в нем, т.е. надмолекулярной структуры полимера, молекулярной структуры аморфных прослоек и концентрации ингибитора в окружающей очаг матрице. Одновременно существуют очаги, в которых стадия окислительной деструкции вышла из периода индукции, но не достигла очень большой глубины (кадр 3, очаг 1) и очаги с полной конверсией полимерного вещества (очаги 2 и 3) с различным ареалом распространения процесса на близлежащие объемы полимера. В зависимости от химической и структурной изоляции окисления в очагах размер последних различен. Вероятно, чем выше степень изолированности очага, тем меньше его размер (очаг 2); чем выше концентрация ингибитора в очаге, тем меньше скорость его роста (очаг 1).

Соединение очагов происходит преимущественно путем термоокислительной и механодеструкции цепей межфибрильных аморфных прослоек. Развитие реакции окисления осуществляется главным образом в поперечном направлении к оси ориентации [19]. Очаги, достигшие некоторой величины, уменьшают "живое" сечение образца, растет число напряженных проходных цепей в нем, что затрудняет продвижение фронта реакции в поперечном направлении и рост очагов

Макрокинетические параметры окисления пленок ПП

λ	$t_{\text{инд}}, \text{мин}$	$t_{\text{уск}}, \text{мин}$	$\Delta N_{O_2}, \text{моль}/\text{кг}$	$(\Delta N_{O_2} / t_{\text{уск}}) \times 10^{-4}, \text{моль}/\text{кг с}$
0	33	29	0.26	1.5
4.5	70	74	0.50	1.1
7.0	90	110	0.85	1.3
9.0	110	105	0.78	1.2

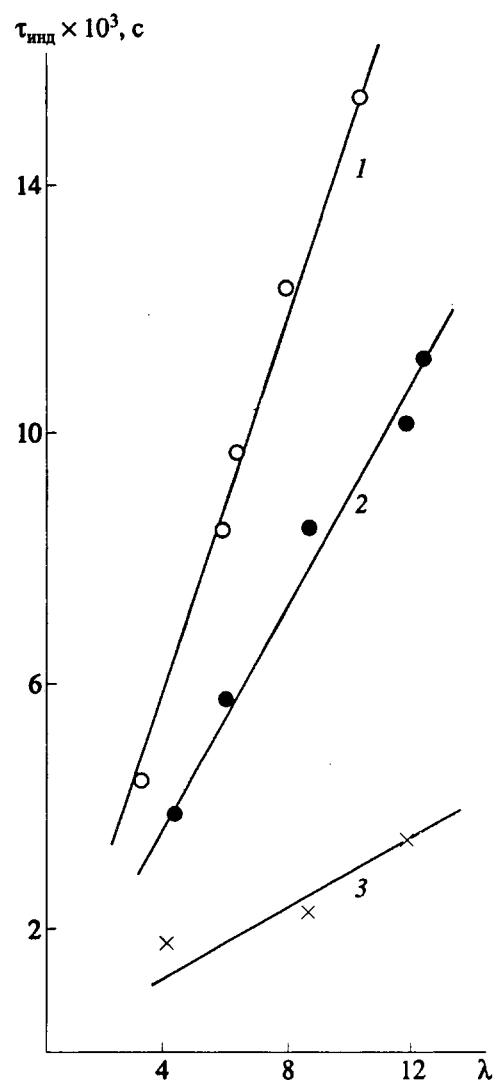


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления ориентированных пленок ПП ("Moplen") от степени вытяжки ($T = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 80$ кПа):
1 – неотожженные образцы (изометрические условия); 2, 3 – отожженные при 150 (2) и 163°С (3) в изометрических условиях.

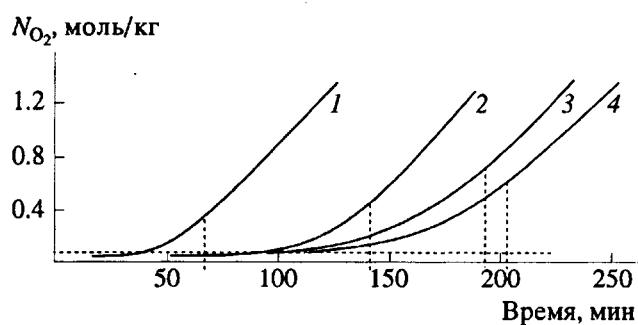


Рис. 5. Кинетика поглощения кислорода пленками ПП ($T = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 20$ кПа (окисление ориентированных пленок в изометрических условиях). $\lambda = 0$ (1); 4.5 (2); 7.0 (3) и 9.0 (4).

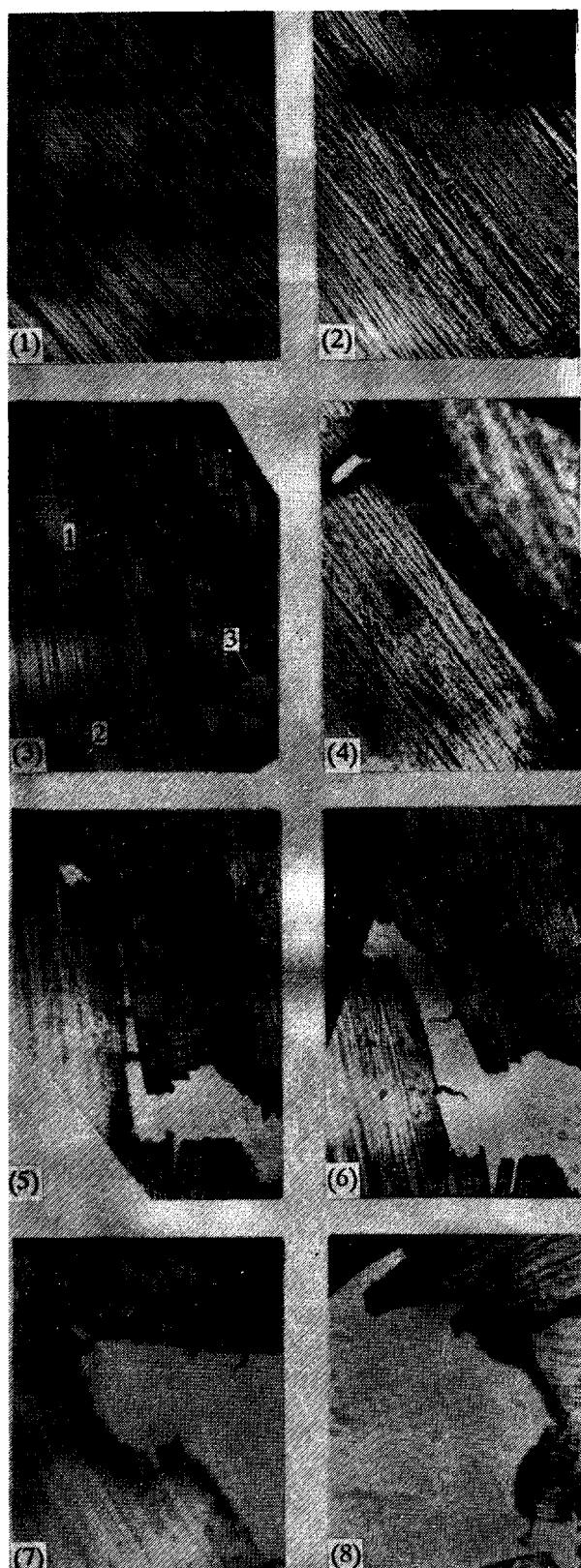


Рис. 6. Микрофотографии напряженной ингибиции пленки ПП ($\lambda = 7.5$) при продолжительности окисления 346 (1), 561 (2), 656 (3), 666 (4), 671 (5), 680 (при снятой нагрузке) (6), 690 (7) и 710 мин (разрушение) (8). $T = 120^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 20$ кПа, $\sigma = 15$ МПа.

прекращается (кадры 5, 6, очаг 3). В результате два очага поблизости один от другого в одном поперечном сечении не могут соединиться друг с другом (кадр 3, очаги 2 и 3). Предпочтительнее соединение очагов, находящихся в различных сечениях, по межфибрillным прослойкам (очаги 1 и 3), несмотря на то, что деструкция в одном из них (очаг 1) прошла со значительным опозданием (~100 мин). За оставшиеся 6% времени (~45 мин) происходит прорастание магистральной трещины через очаги в различных сечениях. Этим обусловлена характерная для ориентированных пленок ПП "ступенчатая" форма разрывного сечения [13].

По микрофотографиям (кадр 2) видно, что к моменту, составляющему 80% от долговечности, когда в очагах окислительная деструкция достигла большой глубины, окружающая матрица выглядит совершенно не затронутой окислением. Заметное окисление матрицы даже в зоне прорастания катастрофической трещины наблюдается только по прошествии 92% времени от долговечности (кадр 4). Таким образом, наблюдается сильная локализация процесса окисления в очагах стабилизированных образцов. Этим объясняются высокие значения периода индукции окисления ингибиированного полимера. Химическая локализация в сочетании со структурной наиболее эффективна в снижении скорости окисления полимера. Микроскопические исследования разрушения ингибированных пленок ПП, визуализируя процесс локализации окислительной деструкции в очагах первичного инициирования на катализических примесях, наглядно подтверждают изложенные выше представления о природе периода индукции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М., Николаева Н.Ю., Гаврилов Ю.А., Мухина О.В., Вольева В.Б., Косихина С.А., Лебедева Е.Д., Заиков Г.Е. // Пласт. массы. 1993. № 2. С. 54.
2. Richters P. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 262.
3. Van Sickle D.E. // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 355.
4. Bilingham N.C. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1713.
5. Булатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Крюкова Г.Н., Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
6. Ливанова Н.М., Николаева Н.Ю., Лебедева Е.Д., Заиков Г.Е., Прускова Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1262.
7. Рапопорт Н.Я. // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1986.
8. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Миллер В.Б., Мусаелян И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2260.
9. Едемская В.В., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 1959.
10. Ливанова Н.М., Григорьев А.Г., Заиков Г.Е., Рапопорт Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1742.
11. Рапопорт Н.Я., Ливанова Н.М., Григорьев А.Г., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2188.
12. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1640.
13. Livanova N.M., Zaikov G.E. // Polymer Degradation and Stability. 1992. V. 336. № 2. P. 515.
14. Рапопорт Н.Я., Берулава С.И., Коварский А.Л., Мусаелян И.Н., Ериков Ю.А., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2521.
15. Марихин В.А., Мясникова Л.П. // Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
16. Rapoport N., Livanova N., Balogh L., Kelen T. // Intern. J. Polymer. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 93.
17. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 7. С. 503.
18. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. // Пласт. массы. 1989. № 7. С. 59.
19. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. // Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. С. 320.

On the Nature of the Induction Stage of Polypropylene Oxidation

N. M. Livanova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – The macrokinetics of oxidation of isotropic and oriented polypropylene films was studied. Localization of oxidation in the sites of primary initiation was considered, and time evolution of the deterioration sites in strained inhibitor-containing polymer was studied. The induction period is given a new interpretation as the time of oxidation localized within the sites of primary initiation at catalytic admixtures. The end of the induction stage is marked by the expansion of the reaction from the initiation sites and its propagation over the entire polymer. The mechanism of initiation of the kinetic chain process at this stage becomes controlled by the decomposition of hydroperoxides. An increase in induction time observed for an oriented polymer is explained by enhanced structure-related localization of the reaction within the initiation sites owing to morphological changes and by increased rigidity of the polymeric matrix.