

УДК 541.64:539.2:542.943

СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА¹

© 2003 г. Л. С. Шибряева*, О. В. Шаталова*, А. В. Кривандин*,
О. Б. Петров**, Н. Н. Корж*, А. А. Попов*

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Общество с ограниченной ответственностью "ТЭМ-РТИ"
127254 Москва, ул. Добролюбова, 16, корп. 2

Поступила в редакцию 07.05.2002 г.

Принята в печать 30.10.2002 г.

Исследованы структурные перестройки, сопровождающие термоокисление изотактического ПП с разной ММ и ММР. Структура исходных и окисленных образцов ПП изучена с помощью рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии. Показано, что в результате термоокисления полимеров происходит отжиг кристаллов и релаксационные (конформационные) переходы в межламельярных проходных цепях аморфных областей. Вклад обоих процессов зависит от исходной молекулярной структуры и связан с кинетикой поглощения кислорода и накопления продуктов окисления полимеров. Образец ПП, в котором преобладают конформационные $G \rightarrow T$ -переходы в межламельярных проходных цепях и наблюдается их обогащение выпрямленными конформерами, окисляется с меньшей скоростью, чем образец, в котором преобладает отжиг кристаллитов. В свою очередь термоокислительная деструкция проходных цепей способствует протеканию отжига и утолщению кристаллитов.

Термоокислительная стабильность полимера определяется его способностью сохранять потребительские свойства в условиях воздействия высоких температур и кислородной среды. Сохранение этих свойств зависит от изменения структурных параметров полимеров под действием кислорода. Известно, что окисление полимера, локализуясь в аморфных областях, в одних случаях ведет к росту степени кристалличности, в других кристалличность не изменяется [1–7]. Кроме того, при термоокислении в результате воздействия высокой температуры могут иметь место релаксационные переходы [8]. Однако до сих пор нет четких представлений о закономерностях структурных перестроек, сопровождающих термоокисление полимера. Установление этих закономерностей позволяет более точно оценивать работоспособность полимерного материала без утраты его качеств в конкретных условиях.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32947).

E-mail:shibr@pochta.mt.ru (Шибряева Людмила Сергеевна).

Цель настоящей работы – установление закономерностей изменения структуры, происходящих при окислении изотактического ПП, в зависимости от молекулярно-массовых характеристик полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили образцы изотактического ПП итальянского производства марки "Moplen" с $M_w = 3.45 \times 10^5$, $M_n = 3.85 \times 10^4$, $M_w/M_n = 8.96$, степень изотактичности 96% (ПП-1) и отечественного производства с $M_w = 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.6$ (ПП-2).

Полимеры исследовали в виде пленок, полученных прессованием в атмосфере азота при 90°C и давлении 10 МПа в режиме закаливания с охлаждением до комнатной температуры со скоростью ~1000 град/мин. Толщину пленок варьировали от 40 до 80 мкм. Микрофотографии поверхностей пленок ПП-1 и ПП-2 снимали с помощью оптического микроскопа "Полар Р-112".

Структуру исходных и окисленных полимеров исследовали методом РСА. Измерения проводили

на автоматизированном рентгеновском дифрактометре с $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучением ($\lambda = 0.154$ нм) с линейным координатным детектором производства Объединенного института ядерных исследований [9]. Анализ структуры кристаллитов, расчет средних размеров толщины кристаллитов a , аморфных прослоек l , “больших периодов” ($L = a + l$) и индекса кристалличности ($K = (a/L) \times 100\%$) проводили по значениям положения и ширины малоуглового рефлекса методом Цванкина [10].

Теплофизические параметры полимеров устанавливали с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСМ-2М, скорость сканирования составила 16 град/мин, навеску варировали от 10 до 50 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индию с $T_{\text{пл}} = 156.6^{\circ}\text{C}$. Степень кристалличности рассчитывали по теплоте плавления, принимая удельную теплоту плавления ПП кристаллитов равной 135.9 Дж/г [11].

Строение полимерных цепей исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе “Specord M-80”. Количество проходных цепей в предельно выпрямленной спиральной конформации 3_1 , состоящей из чередующихся T - и G -конформеров типа $(TG)_n$, определяли по интенсивности полосы при 973 ($n > 4$), содержание аналогичных конформеров в кристаллических областях полимера – по полосе 840 см^{-1} ($n > 10$) [12–16], содержание свернутых конформеров – по полосе при 1155 см^{-1} [16–18], а проходных межламеллярных цепей, имеющих свернутую конформацию, – по полосе при 460 см^{-1} [17, 18]. В качестве эталона толщины выбрали пик при 1300 см^{-1} (деформационные колебания CH, CH_2 [13]), интенсивность которого зависит от толщины образца.

Пленочные образцы окисляли в кинетическом режиме на манометрической установке с поглощением летучих продуктов окисления твердой KOH .

Анализ нелетучих продуктов окисления проводили методом ИК-спектроскопии. Содержание кетонов и альдегидов устанавливали по приведенным к эталону оптическим плотностям полос при 1710 и 1740 см^{-1} соответственно. Содержание гидроксилсодержащих продуктов окисления определяли по полосе 3420 см^{-1} . Состав нелетучих продуктов характеризовали соотношением оптических плотностей полос при $1710, 1740$ и 3420 см^{-1} .

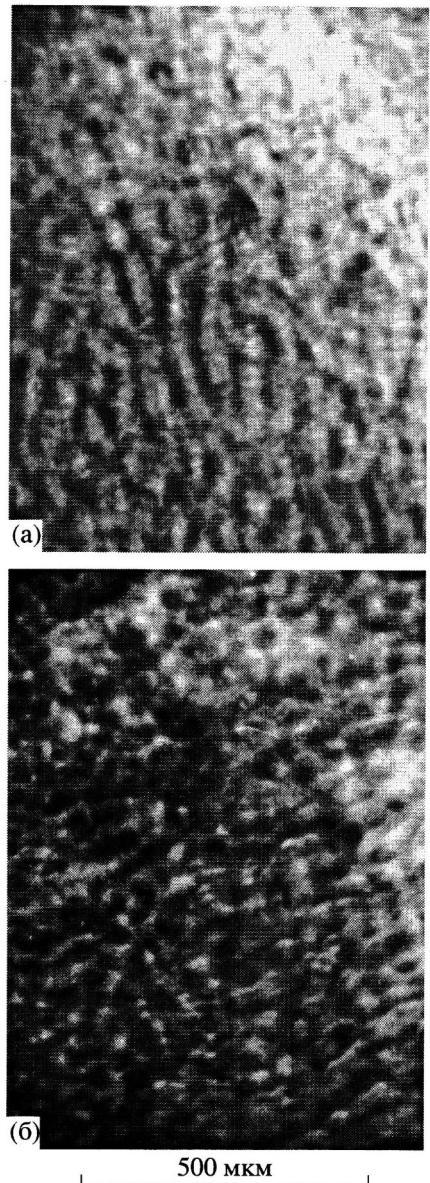


Рис. 1. Микрофотографии поверхностей пленок ПП-1 (а) и ПП-2 (б).

Ошибки в расчете структурных и кинетических параметров не превышали 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные параметры исходных образцов изотактического ПП

Условия приготовления образцов ПП-1 и ПП-2 обеспечивают одинаковую мелкосферолитную морфологию (рис. 1). Однако вследствие различий молекулярно-массовых параметров они имеют раз-

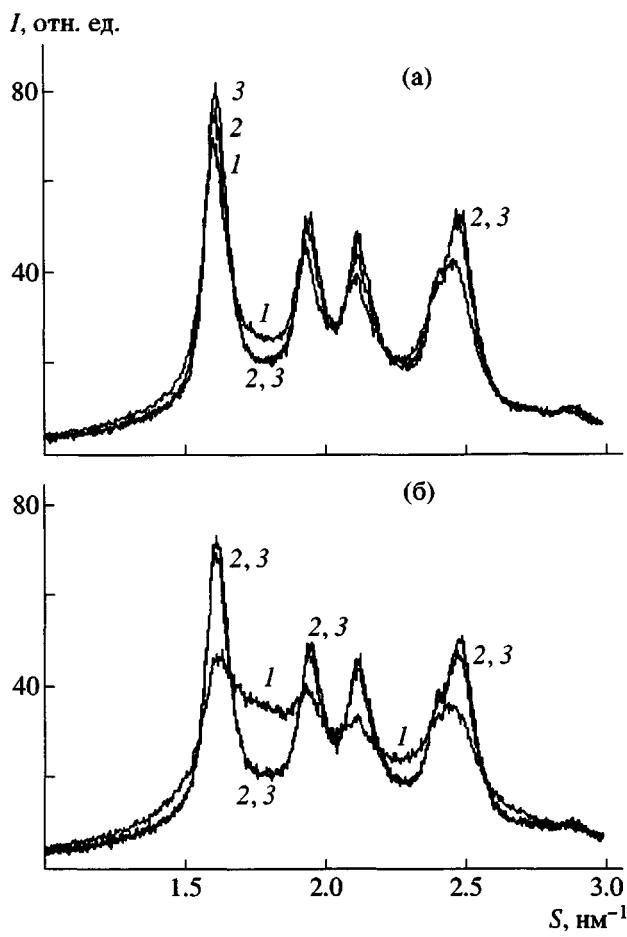


Рис. 2. Большеугловые дифрактограммы образцов ПП-1 (а) и ПП-2 (б) исходных (1) и окисленных в течение 30 (2) и 160 мин (3) при 130°C и $p_{O_2} = 150$ мм рт. ст.

ную структуру. Картинам дифракции рентгеновских лучей в больших углах показывают, что у образца ПП-1 с более высокой ММ изначально формируются кристаллиты α -модификации. Его дифрактограмма имеет четыре максимума с характерными для α -формы значениями углов 2θ (рис. 2). У ПП-2 на фоне рефлексов α -модификации обнаруживаются рефлексы мезоформы или “квенчет” формы кристаллитов [19] (рис. 2).

Интенсивности малоугловых рефлексов у ПП-1 выше, чем у ПП-2 (рис. 3). Средние величины большого периода у ПП-1 и ПП-2 близки, а толщина кристаллитов у ПП-1 немного больше, чем у ПП-2 (табл. 1). В то же время индексы кристалличности ПП-1 и ПП-2 равны (табл. 1).

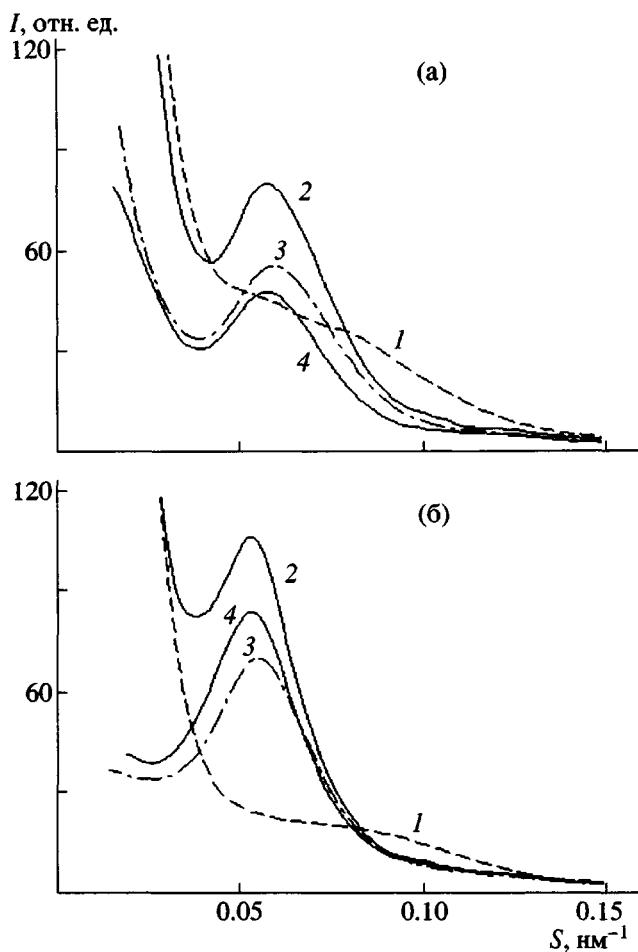


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы образцов ПП-1 (а) и ПП-2 (б) исходных (1), отожженных в вакууме при 130°C в течение 30 мин (2) и окисленных 30 (3) и 160 мин (4) при 130°C и $p_{O_2} = 150$ мм рт.ст.

ПП-1 и ПП-2 имеют различную структуру не только кристаллитов, но и аморфных областей. Как следует из данных ИК-спектроскопии, полимеры отличаются строением проходных цепей, их конформационным составом (табл. 1). Аморфные области ПП-1 характеризуются более высоким содержанием свернутых конформеров, в ПП-2 наблюдается более высокое содержание цепей в выпрямленной конформации. Первое выражается из интенсивности полосы при 1155 cm^{-1} , последнее – из интенсивностей полос при 975 cm^{-1} (табл. 1).

Важно отметить, что оба полимера характеризуются сильным центральным малоугловым рассеянием (рис. 3). Такое рассеяние вызвано неоднородностями электронной плотности [20]. Аппроксимируя начальный участок кривой рассея-

Таблица 1. Структурные параметры исходных, отожженных в вакууме и окисленных образцов ПП-1 и ПП-2

Образец	Интенсивность малоуглового рефлекса f , усл. ед.	Большой период L , нм	Размер аморфных прослоек l , нм	Размер кристаллитов a , нм	Индекс кристалличности K , % (PCA)	Степень кристалличности α , % (ДСК)	Содержание выпрямленных цепей*		Содержание свернутых цепей*
							$\frac{D_{840}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{975}}{D_{1300}}$	
ПП-1									
Исходный	22	12.9	5.4	7.5	58	45–58	1.6–1.8	2.1–2.5	1.7–2.0
Отжиг 30 мин	62	16.6	6.3	10.3	62	61	4.0–4.6	3.8–4.2	0.9–1.4
Окисление 30 мин	35	15.8	5.2	10.6	67	59	–	–	–
Окисление 160 мин	33	16.5	5.0	11.6	67	63	–	–	–
ПП-2									
Исходный	10	12.1	5.2	6.9	57	50–54	2.9–3.1	4.9–5.4	0.9–1.3
Отжиг 30 мин	84	18.4	6.4	12.0	65	60–62	5.0	4.5	1.5
Окисление 30 мин	44	17.7	5.8	11.9	67	58–61	–	–	–
Окисление 160 мин	54	18.4	6.1	12.3	67	53–64	–	–	–

* Данные ИК-спектроскопии.

ния формулой Гинье, мы оценили радиус инерции R_g этих неоднородностей, считая, что они имеют форму шара и $R_g^2 = 3/5R^2$ [20]. При этом размер (радиус) неоднородностей составил ~15–18 нм.

Сравнение индекса кристалличности из PCA со степенью кристалличности, полученной методом ДСК, и учитывающей все аморфные области (табл. 1), позволяет предположить, что часть аморфной фазы локализована в межсферолитных областях, и именно эти области содержат флуктуации плотности размером 15–18 нм. Такие участки аморфной фазы могут быть образованы, например, проходными межламелярными макроцепями, связывающими соседние сферолиты.

Изменение структурных параметров в процессе окисления

Уже в самом начале окисления происходят молекулярные перестройки, приводящие к усовершенствованию структуры кристаллитов (рис. 2). У ПП-1 кристаллические рефлексы становятся более узкими и четкими, уменьшается аморфное гало. У ПП-2 мезоформа кристаллитов исчезает, ей на смену приходит α -модификация. Изменение структуры кристаллитов ПП-1 и ПП-2 сопровождается увеличением индекса кристалличности полимеров, ростом большого периода. При этом у обоих полимеров наблюдается увеличение толщины кри-

сталлитов на фоне незначительного уменьшения толщины аморфной прослойки у ПП-1 и ее возрастания у ПП-2 (табл. 1). Центральное малоугловое рассеяние, отнесенное к межсферолитным областям, при окислении ПП-1 уменьшается, а ПП-2 исчезает вовсе (рис. 3). При более продолжительном окислении при практически неизменных размерах кристаллитов и аморфных прослоек, у ПП-2 наблюдается тенденция к увеличению интенсивности малоуглового рефлекса, а у ПП-1 – к уменьшению. Так как интенсивность этого рефлекса зависит от разности между плотностями кристаллитов и межкристаллитных аморфных прослоек $\Delta\rho^2 = (\rho_k - \rho_a)^2$, увеличение рефлекса на начальном этапе окисления может быть обусловлено ростом количества и плотности кристаллитов. Однако сопоставление интенсивностей указанных рефлексов слабо окисленных и глубоко окисленных образцов ПП-1 и ПП-2, а также их кристаллических параметров, которые не изменяются с глубиной окисления, демонстрирует, что при окислении полимеров изменение интенсивности малоугловых рефлексов обусловлено изменением плотности аморфных областей.

Сопоставление малоугловых рентгенограмм окисленных образцов (рис. 3, кривые 3 и 4) с рентгенограммами отожженных образцов полимеров (кривая 2) показывает, что хотя рост большого периода и размера кристаллитов у обоих полимеров обусловлены процессом отжига, происходящего

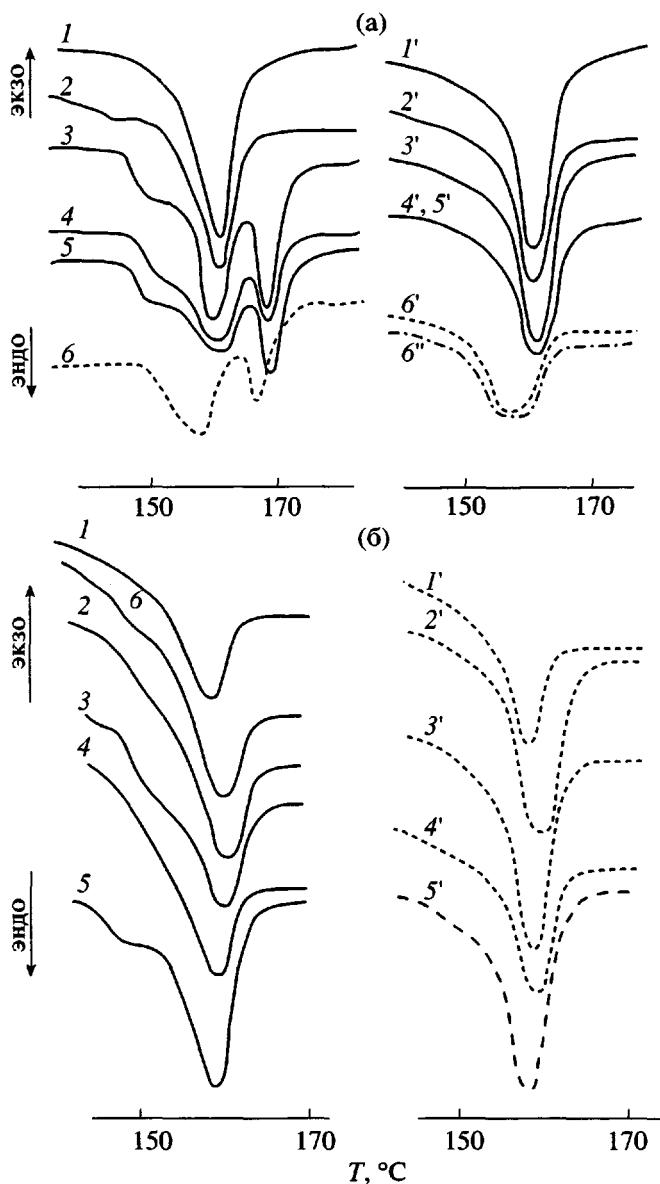


Рис. 4. а: эндотермы плавления образцов исходного ($1, 1'$) и окисленного ПП-1 в течение 5 (2, 2'), 30 (3, 3'), 60 (4, 4'), 85 (5, 5') и 160 мин (6, 6', 6'') при 130°C , $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст. $1-6$ – первичное плавление, $1'-6'$ – вторичное и $6''$ – тройное плавление после перекристаллизации; б: эндотермы плавления образцов исходного ($1, 1'$) и окисленного ПП-2 в течение 5 (2, 2'), 30 (3, 3'), 85 (4, 4') и 160 мин (5, 5') при 130°C , $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст. $1-5$ – первичное плавление, $1'-5'$ – вторичное плавление после перекристаллизации, $б$ – отожжен в вакууме при 130°C в течение 30 мин.

при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$, окисление существенно влияет на структуру полимера. Именно с окислением связано исчезновение у ПП-2 или уменьшение у ПП-1 центрального малоуглового рассеяния, более низкая у окисленных образцов (по

сравнению с отожженными) интенсивность малоуглового рефлекса и, наконец, увеличение плотности межкристаллитных аморфных областей у глубоко окисленных образцов ПП-2 и ее уменьшение у ПП-1.

Структурные перестройки, происходящие при окислении ПП-1 и ПП-2, и различия в их характере обнаруживаются методом ДСК. Эндотермы плавления образцов изначально идентичные, представляющие собой один пик, в результате окисления изменяются по-разному (рис. 4). У окисленных образцов ПП-1 уже на начальной стадии процесса появляется низкотемпературное плечо (рис. 4а). С ростом продолжительности окисления увеличивается его интенсивность и возникает еще один высокотемпературный максимум. Таким образом, на термограмме окисленного ПП имеются три пика, один из которых более чем на 10°C ниже, другой выше $T_{\text{пл}}$ кристаллитов неокисленного ПП. При глубоком окислении, когда в образце накапливаются заметные концентрации карбонил- и гидроксилсодержащих продуктов, происходит значительный рост интенсивности низкотемпературного пика, а также уменьшение интенсивности и $T_{\text{пл}}$ в максимуме высокотемпературного пика. Повторное плавление окисленного ПП-1 после перекристаллизации приводит к исчезновению как низкотемпературного плеча, так и высокотемпературного пика (рис. 4а). Один пик плавления сохраняется и после многократной перекристаллизации образца. При этом изменение формы эндотермы сопровождается значительным падением величины энталпии плавления (табл. 2).

В отличие от ПП-1, у окисленных образцов ПП-2 сохраняется один пик (рис. 4б). Только после 40 мин окисления у него появляется малоинтенсивное низкоплавкое плечо. Переплавка ПП-2 незначительно изменяет форму пика и практически не изменяет $\Delta H_{\text{пл}}$ (табл. 2).

По мере развития окисления полимеров происходит сначала рост теплоты кристаллизации и плавления перекристаллизованных образцов (табл. 2), а затем их падение. Первое указывает на увеличение степени кристалличности на начальном этапе окисления (это подтверждается данными РСА). Последнее свидетельствует о разрушении кристаллитов и уменьшении их размеров при длительном окислении. В результате – падение максимальных $T_{\text{пл}}$ (рис. 4) и $T_{\text{кр}}$ (табл. 2).

Появление низкотемпературных максимумов на эндотермах плавления слабо окисленного ПП-1 указывает на наличие кристаллитов низкотемпературной модификации или уменьшение их размеров в результате аморфизации под действием окислительной деструкции макромолекул. Однако этому противоречат данные РСА. Они показывают, что изменения модификации ПП кристаллитов не происходит, а размеры кристаллитов с окислением на этой стадии процесса увеличиваются.

Известно, что отжиг кристаллов, ведущий к утолщению их ламелей, включает процесс дополнительного вхождения в кристаллиты выпрямленных участков цепей из неупорядоченных межкристаллитных областей. Изменение формы эндотермических пиков после окисления, особенно у ПП-1, появление у него нескольких пиков изначально и их исчезновение, сопровождающееся значительным падением ΔH плавления, после переплавки показывает, что наблюдаемые эффекты могут быть не связаны с изменением строения кристаллитов. Скорее всего, они обусловлены изменением термодинамических параметров, либо вызваны конформационными переходами в проходных межламелярных цепях [21], которые предшествуют плавлению кристаллитов или сопровождают их внутрицепное кооперативное плавление.

В соответствии с общепринятой схемой [22] межламелярные прослойки в изотактическом ПП имеют строение, представленное на рис. 5. Между кристаллическими сердечниками ламелей и регулярными складками с подавленной подвижностью содержатся макромолекулярные элементы с различной конформационной подвижностью ниже $T_{\text{пл}}$: длинные нерегулярные петли, свернутые проходные цепи и длинные концы молекул, выходящие из кристаллов; слабоизогнутые проходные цепи и складки, движение в которых ограничено кристаллами тем больше, чем меньше степень их свернутости ($y = s/h$, где h – расстояние между концами молекул, s – их контурная длина; выпрямленные проходные цепи, концы которых зажаты в ламелях. Очевидно, что релаксационные процессы в длинных нерегулярных петлях и свернутых проходных цепях осуществляются много ниже $T_{\text{пл}}$ кристаллитов и не могут оказывать влияния на их плавление. Размораживание движения в выпрямленных проходных цепях, фиксированных кристаллами, осуществляется за счет измене-

Таблица 2. Термофизические параметры окисленных при 130°C и $p_{O_2} = 150$ мм рт. ст. образцов ПП-1 и ПП-2, полученные с помощью ДСК

Образец	Время окисления, мин	$\frac{\Delta H_{\text{пл1}}}{\Delta H_{\text{пл2}}}$, Дж/г	$\frac{T_{\text{кр1}}}{T_{\text{кр2}}}$, °C	$\frac{\Delta Q_{\text{кр1}}}{\Delta Q_{\text{кр2}}}$, Дж/г	$\alpha_{(\Delta H)}$, %	$\alpha_{(\Delta Q)}$, %
ПП-1	0	79.1 80.9	106.8 108.4	77.0 87.1	58.2 59.5	56.7 64.1
	5	71.4 77.4	107.4 107.2	81.4 89.4	52.5 57.0	60.0 65.8
	23	89.0 73.0	106.0 106.0	83.5 84.5	65.5 53.7	61.4 62.2
	30	106.3 78.5	107.4 107.4	82.5 73.6	78.2 57.8	60.7 54.2
	40	105.6 75.5	107.2 107.0	82.5 80.0	77.7 55.5	60.7 58.9
	85	97.3 74.9	106.8 106.8	94.7 87.2	71.6 55.1	69.7 64.2
	120	81.0 64.4	104.2 104.0	95.6 98.8	59.6 47.4	70.3 72.7
	160	94.8 78.8	104.0 104.5	96.0 84.7	69.8 57.9	70.6 62.3
	0	74.4 70.7	109.4 109.2	85.8 90.0	54.7 52.0	63.0 66.2
	25	85.6 86.0	105.8 106.0	90.0 97.9	63.0 63.3	66.2 72.0
ПП-2	30	65.0 68.0	103.0 103.0	92.0 93.0	47.8 50.0	67.7 68.0
	45	74.5 78.8	103.2 –	82.2 –	54.8 58.0	60.5 –
	60	77.8 65.2	104.2 –	66.8 –	57.2 48.0	49.2 –
	100	69.7 68.8	102.4 –	77.2 –	51.3 50.6	56.8 –
	120	70.0 71.0	102.0 –	68.9 –	51.5 52.2	50.7 –
	160	75.5 –	102.3 –	68.5 –	55.6 –	50.4 –

Примечание. $\Delta H_{\text{пл1}}$, $\Delta H_{\text{пл2}}$ и $T_{\text{кр1}}$, $T_{\text{кр2}}$ – первичные и вторичные (после перекристаллизации) теплоты и температуры в максимуме пиков плавления соответственно; $\Delta Q_{\text{кр1}}$ и $\Delta Q_{\text{кр2}}$ – теплота первичной и вторичной кристаллизации; $\alpha_{(\Delta H)}$ и $\alpha_{(\Delta Q)}$ – степень кристалличности, определенная по теплоте плавления и теплоте кристаллизации соответственно.

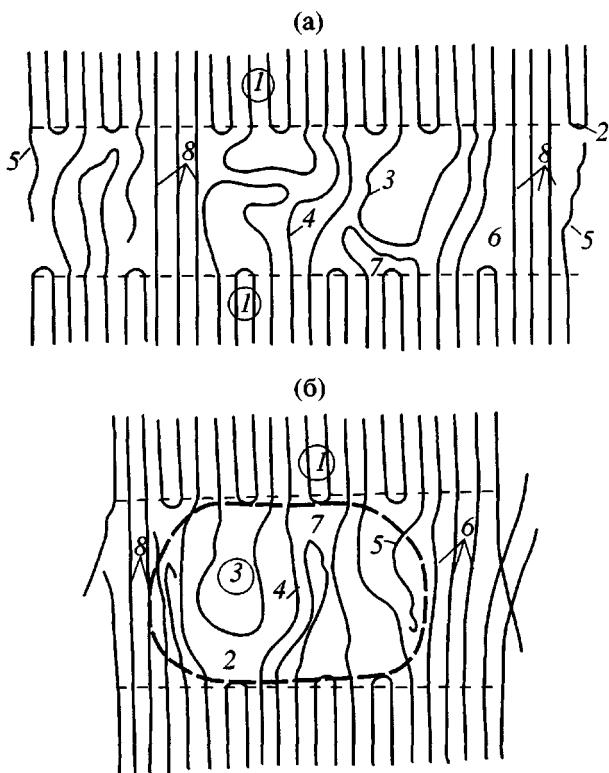


Рис. 5. Схема межкристаллитной аморфной прослойки ПП (а) и отдельной “зоны” в межкристаллитной прослойке ПП (б): 1 – кристаллические сердечники ламелей, 2 – регулярные складки с подавленной подвижностью, 3 – длинные нерегулярные петли, 4 – свернутые проходные цепи, 5 – длинные концы молекул, 6 – слабоизогнутые проходные цепи, 7 – складки, движение в которых ограничено кристаллитами, 8 – полностью выпрямленные проходные цепи, концы которых “зажаты” в ламелях.

ния поворотно-изомерного состава этих цепей путем $T \rightarrow G$ -переходов [23–25]. Оно может происходить с началом плавления наименьших ламелей и будет определять релаксацию при температурах ниже $T_{\text{пл}}$ на 10–15°. Наиболее вероятной причиной появления низкотемпературного плеча на кривой ДСК окисленного ПП-1 является сворачивание проходных межламелярных цепей с наименьшей степенью свернутости при размораживании их подвижности у торцевых поверхностей кристаллитов. Такие цепи в окисленных полимерах могли образоваться в результате проскальзывания межламелярных цепей при утолщении кристаллитов в процессе их отжига при высокой температуре.

Оценка энергии активации эндотермических процессов в окисленных образцах (продолжительность окисления 60 мин) ПП-1 и ПП-2 была

проведена с использованием зависимости температуры в максимумах пиков плавления от скорости нагревания образца по формуле [25] $E_a = (RT_1T_2/T_2 - T_1)\ln(v_2/v_1)$, где универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/моль К; T_1, T_2 – температуры в максимуме пика при скорости нагревания v_1 и v_2 соответственно. Для скоростей сканирования $v_1 = 8$ и $v_2 = 32$ град/мин на эндотермах плавления ПП-1 было получено у первого (низкотемпературного) пика $T_1 = 415.5$, $T_2 = 376.4$ К, у второго пика $T_1 = 433.4$, $T_2 = 428.4$ К. E_a составили –46 для низкотемпературного и –428 кДж/моль для среднего пика плавления. У ПП-2 при $v_1 = 8$ и $v_2 = 32$ град/мин $T_1 = 433.5$, $T_2 = 429.4$ К и E_a плавления 523 кДж/моль. Следует отметить, что величина $E_a = 46$ кДж/моль характерна для релаксационных конформационных переходов, происходящих в ПП и ПЭ [23–26], в то время как $E_a = 428$ и 523 кДж/моль по порядку величины равны энергии активации плавления кристаллитов [23–26]. Различие в этих величинах у ПП-1 и ПП-2, по всей видимости, обусловлено разной исходной структурой кристаллитов.

Высокотемпературный пик плавления ПП-1, с одной стороны, может быть связан с релаксационными процессами в предельно выпрямленных цепях межламелярных областей, способных образовывать тяжи, аналогичные тем, которые появляются в ориентированных образцах ПЭ [22, 25]; с другой – этот пик может принадлежать высокоплавкой фракции кристаллитов, возникших вследствие ускорения кристаллизации под действием окислительной деструкции предельно выпрямленных межламелярных проходных цепей. У ПП-2 конформационные переходы выражены менее явно (рис. 4б).

Увеличение интенсивности низкоплавкого плеча по мере роста продолжительности окисления ПП-1, по-видимому, означает рост содержания выпрямленных проходных цепей в спиральной TG-конформации в межкристаллитных областях. Вероятность конформационных переходов определяется степенью свернутости цепей. Поэтому из-за большего содержания свернутых цепей они имеют возможность более явно реализоваться в ПП-1, чем в ПП-2.

На кинетических кривых изменения содержания предельно выпрямленных цепей в процессе окисления ПП-1, ПП-2, полученных методом ИК-спект-

роскопии (рис. 6), видно, что по мере окисления у первого аморфные области обогащаются выпрямленными конформерами (наблюдается рост приведенной интенсивности полосы при 975 см^{-1}) и увеличивается содержание выпрямленных проходных цепей (рост интенсивности полосы при 460 см^{-1}). При этом повышение содержания выпрямленных цепей в межламельярных областях опережает увеличение содержания регулярных (*TG*-) конформеров в кристаллических областях. Рост интенсивности полос при 975 и 460 см^{-1} начинается раньше увеличения интенсивности кристаллической полосы при 840 см^{-1} (рис. 6а). В то же время у ПП-2 изменение структуры цепей в аморфных областях начинается одновременно с кристаллическими (рис. 6б). Содержание выпрямленных проходных цепей в аморфных областях падает (уменьшается интенсивность полосы при 460 см^{-1}). По-видимому, это может быть связано с их затягиванием из аморфной фазы в кристаллиты или разрывом цепей и $T \rightarrow G$ -переходами.

Таким образом, из совокупности данных ИК-спектроскопии, ДСК и РСА видно, что отжиг ПП при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$, приводит к появлению интенсивных тепловых движений в макромолекулах полимера. Это увеличивает длину складок молекул в кристаллических областях и, следовательно, продольные размеры кристаллитов, а также создает напряжение на проходных межламельярных цепях. Аналогичные явления наблюдали авторы работ [26–29] при отжиге ориентированных полиолефинов. Тепловые движения, возникающие в макроцепях под действием высокой температуры, создают напряжения, которые приводят к конформационным $G \rightarrow T$ -переходам в изогнутых межламельярных цепях ПП-1 и увеличивают долю предельно выпрямленных цепей, что способствует утолщению кристаллитов. В ПП-2 тепловое движение макроцепей приводит к превращению “квенчет” формы кристаллитов в более совершенную структуру, в α -модификацию. При этом вместо конформационных переходов на проходных изначально выпрямленных цепях ПП-2 могут возникать локальные перенапряжения, приводящие к их деструкции. Очевидно, что данный процесс облегчается в кислородной среде. Отсюда возможное увеличение плотности аморфных прослоек за счет роста содержания выпрямленных цепей под действием высокой температуры в глубоко окисленном ПП-1

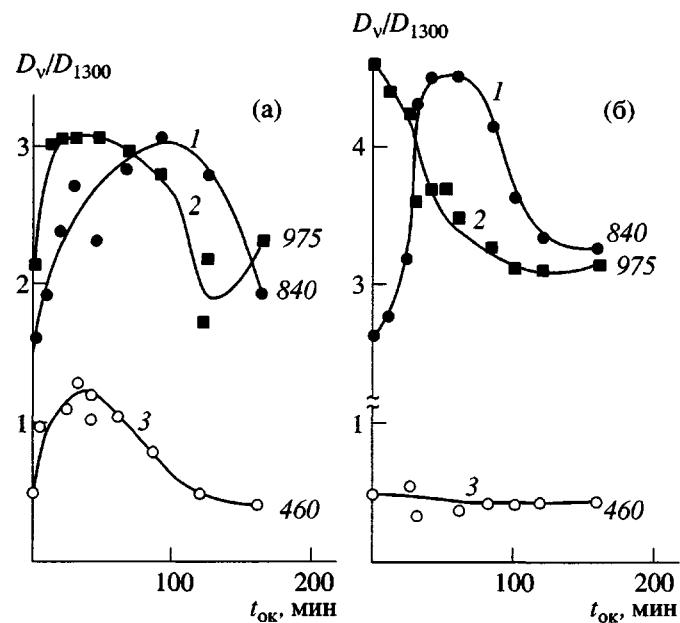


Рис. 6. Изменения относительных интенсивностей ИК-полос при 840 (1), 975 (2) и 460 см^{-1} (3) в зависимости от продолжительности окисления ПП-1 (а) и ПП-2 (б) при 130°C и $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт.ст.}$

и уменьшение плотности этих прослоек за счет окислительной деструкции в ПП-2. Однако не исключено и альтернативное объяснение: различная скорость накопления твердых продуктов окисления ведет к изменению плотности аморфных областей.

Кинетика накопления нелетучих продуктов окисления

Кинетика образования нелетучих продуктов при окислении ПП-1 и ПП-2 различна. В течение первых 30 мин окисления ПП-2 происходит накопление альдегидов и кетонов при очень низкой концентрации гидропероксидных групп (табл. 3), причем концентрация альдегидов выше, чем кетонов. При дальнейшем окислении наблюдается сначала спад накопившихся карбонильных соединений (возможно образование летучих продуктов), затем их накопление одновременно с гидроксилсодержащими; при этом падает соотношение между концентрацией первых и последних. В отличие от ПП-2, у ПП-1 изначально происходит монотонный рост концентрации карбонильных и гидроксильных групп, а также соотношения между ними. В этом полимере содержание альдегидов и кетонов близко (табл. 3). После окисления ПП-1 в течение 30 мин скорость накопления

Таблица 3. Содержание нелетучих продуктов окисления образцов ПП-1 и ПП-2 при 130°C и $p_{O_2} = 150$ мм рт. ст. по данным ИК-спектроскопии

Образец	Время окисления, мин	$\frac{D_{1710}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{1740}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{3420}}{D_{1300}}$	$\frac{D_{1740}}{D_{1710}}$	$\frac{D_{1710}}{D_{3420}}$
ПП-1	0	0	0	0	0	0
	5	0.12	0.05–0.10	0.10–0.17	0.40–0.80	0.70–1.20
	23	0.13	0.05	0.15	0.40	0.90
	30	0.13	0.07	0.15	0.50	0.90
	40	0.15–0.17	0.10–0.15	0.17	0.60–1.0	0.90–1.0
	85	0.20	0.15	0.15	0.80	1.30
	120	0.34	0.25	0.18–0.24	0.70	1.40–1.90
	160	0.54	0.37	0.40	0.70	1.40
ПП-2	0	0	0	0	0	0
	5	0.10–0.17	0.17	0.05	1.0–1.70	2.0–3.40
	25	0.50	0.67	0.10	1.30	5.0
	30	0.50	0.60	0.10–0.15	1.20	3.30–5.0
	45	0.16	0.10	0.10	0.60	1.60
	60	0.13	0.05	0.10	0.40	1.30
	100	0.31	0.14	0.21	0.50	1.50
	120	0.46	0.28	0.28	0.60	1.60
	160	0.64	0.55	0.60	0.90	1.10

всех продуктов снижается, но после 100 мин окисления ускоряется. Следует отметить, что значительных различий между средними концентрациями функциональных групп у обоих полимеров не обнаруживается.

Как известно, альдегидные группы возникают в полимерной матрице в результате разрыва напряженных цепей. В зоне разрыва наряду с ними образуются кетоны, которые являются продуктами окисления отрелаксировавших проходных цепей [30]. Очевидно, что высокое содержание альдегидов без гидропероксидов в начале окисления ПП-2 указывает на деструкцию проходных перенапряженных цепей.

Сопоставление малоугловых дифрактограмм исходного и окисленного ПП-2 и данных ИК-спектроскопии (кинетики изменения конформационного состава цепей и продуктов окисления) позволяет предположить, что окисление этого полимера начинается с деструкции межсферолитных проходных цепей, имеющих предельно выпрямленную конформацию, в результате чего исчезает центральный рефлекс на малоугловой дифрактограмме. Вероятно, что эти разрывы могут инициировать

дальнейшее окисление полимера. В ПП-1 таких цепей меньше, и их влияние не столь выражено. Однако помимо деструкции межсферолитных цепей возможна деструкция межламельярных. О деформации последних под действием высокой температуры, по-видимому, свидетельствует рост толщины аморфной прослойки (табл. 1).

В ПП-1 большее значение для развития окисления имеет изменение конформационного состава проходных межламельярных цепей. Их обогащение выпрямленными конформерами приводит к замедлению накопления продуктов окисления.

Различие в механизме структурных перестроек, сопровождающих окисление ПП-1 и ПП-2, соответствует не только разной кинетике накопления продуктов окисления, но и разной кинетике поглощения кислорода.

Кинетика поглощения кислорода

Сопоставление кинетических кривых поглощения кислорода ПП-1 и ПП-2 (рис. 7) показывает заметные отличия величин периодов индукции окисления τ и стационарных скоростей поглощения кислорода. Индукционный период τ (продолжи-

тельность начальной стадии окисления, на которой не происходит заметного ускорения реакции) определен как отрезок оси времени, полученный отсечением линейной анаморфозой кинетической кривой в координатах параболы $(\Delta N_{O_2})^{0.5} - t_{ok}$, где t_{ok} – время окисления. При 130°C и $p_{O_2} = 600$ мм рт. ст. $\tau = 70$ и 44 мин у ПП-1 и ПП-2 соответственно. Стационарные скорости поглощения кислорода ($w_{O_2}^{\text{стаци}} = 1.6 \times 10^{-4}$ и 2.2×10^{-4} у ПП-1 и ПП-2), а также величины наклонов линейных анаморфоз ($b = 1.4 \times 10^{-4}$ и 1.8×10^{-4} (моль) $^{0.5}/\text{кг с}$ у ПП-1 и ПП-2), характеризующих реакционную способность полимера, указывают на то, что ПП-1 окисляется медленнее, чем ПП-2.

Из литературы известно, что величина b связана с соотношением констант скорости отдельных стадий процесса окисления следующим образом:

$$\Delta N_{O_2}^{0.5} = (\alpha \sigma k_2^2 k_4 [RH]^3)^{0.5} \tau / (8k_6)^{0.5},$$

где $\Delta N_{O_2}^{0.5}$ – изменение количества поглощенного кислорода на начальной стадии процесса окисления, когда скорость окисления определяется скоростью накопления гидропероксида, а концентрация мономерных звеньев остается неизменной; τ – отрезок, отсекаемый линейной анаморфозой на оси времен; k_2 , k_6 – константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей окисления; k_4 – константа скорости распада гидропероксида; α – выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода; σ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей окисления.

Отличия в кинетических параметрах окисления исследованных образцов ПП могут быть обусловлены различием в величинах параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ (реакционной способности) или отличием в механизме окисления образцов вследствие особенностей их молекулярной структуры. Как показывает анализ литературных данных [30–32], образцы ПП даже с разной структурой, включая ориентированные, при одинаковых условиях окисления имеют один и тот же кинетический параметр окисления. При этом отличия в молекулярной структуре полимера, вызывающие изменения в периодах индукции, обусловлены отличием в механизме окисления. Различие в скоростях окисления ПП-1

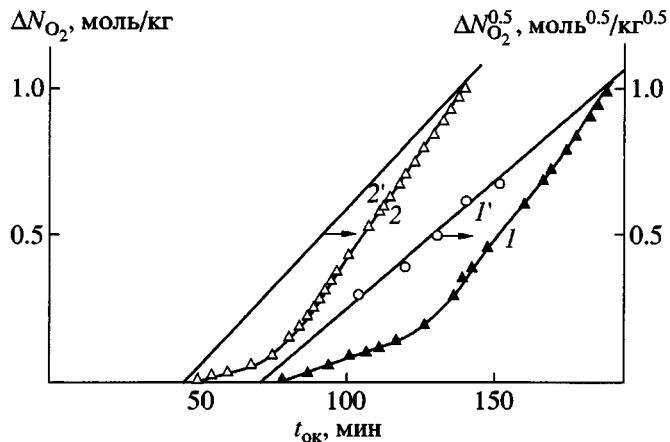


Рис. 7. Кинетика поглощения кислорода (1, 2) и анаморфозы кинетических кривых в координатах $(\Delta N_{O_2})^{0.5} - t_{ok}$ (1', 2') при окислении ПП-1 (1, 1') и ПП-2 (2, 2'). $T = 130^{\circ}\text{C}$ и $p_{O_2} = 600$ мм рт.ст.

и ПП-2 можно объяснить с позиции “зонной” модели окисления [31]. В качестве “зоны”, в которой может развиваться окисление, можно принять цепи в свернутой конформации, локализованные в межкристаллитной области, и между предельно выпрямленными проходными цепями, как это сделано в работе [32] (рис. 5б). Согласно представлений “зонной” модели окисления, объем зоны обратно пропорционален времени переноса свободной валентности из одной зоны в другую θ и, следовательно, развитию окисления [32]. С одной стороны, обогащение проходных межламеллярных цепей ПП-1 выпрямленными конформерами уменьшает объем такой зоны. С другой стороны, это приводит к замедлению сегментальной подвижности межламеллярных цепей и, следовательно, замедляет перенос свободной валентности из зоны в зону. У ПП-2 картина прямо противоположная. Уменьшается содержание выпрямленных проходных цепей вследствие их разрыва, что приводит к увеличению объема зоны, в которой развивается окисление, и росту сегментальной подвижности цепей. В результате окисление ПП-1 протекает медленнее по сравнению с ПП-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winslow F.H., Aloisio C.J., Hawkins W.L., Matreyek W., Matsuoka S. // Chem. Ind. London. 1963. № 13. P. 533.
2. Winslow F.H., Aloisio C.J., Hawkins W.L., Matreyek W. // Chem. Ind. London. 1963. № 35. P. 1465.

3. *Luongo J.-P.* // *J. Polym. Sci. B*. 1963. V. 1. № 3. P. 141.
4. *Billingham N.C., Prentice P., Walker T.J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1976. № 57. P. 287.
5. *Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.* // *Высокомолек. соед.* 1966. Т. 8. № 3. С. 376.
6. *Султанов Н., Нуралиев Д.* // *Физико-механические свойства и структура твердых тел*. 1980. № 5. С. 211.
7. *Озерин А.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 8. С. 1808.
8. *Statton W.O.* // *J. Polym. Sci. A-2*. 1972. V. 10. № 8. P.1587.
9. *Васильев С.Е., Донец Д.Е., Заневский Ю.В., Иванов А.Б., Смыков Л.П., Черемухина Г.А., Черненко С.П.* // *Приборы и техника эксперимента*. 1995. № 2. С. 172.
10. *Цванкин Д.Я.* // *Высокомолек. соед.* 1964. Т. 6. № 11. С. 2078.
11. *Cipitoiu A., Constantinescu A., Dobrescu V.* // IUPAC Macro-83. Budapest, 1983. Sec. 4. P. 727.
12. *Kissin Yu.V.* // *Eur. Polym. J.* 1972. V. 8. № 3. P. 487.
13. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольтке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
14. *Samuels R.J.* // *Macromol. Chem. Phys.*, Suppl. 1981. V. 4. P. 241.
15. *Kissin Yu.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
16. *Kissin Yu.V.* Isospecific Polymerization of Olefins. (Polymer/Properties and Applications). New York; Berlin; Heidelberg; Tokyo: Springer-Verlag, 1985. P. 242.
17. *Miyazawa T., Ideguchi Y., Fukushima K.* // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 11. P. 2709.
18. *Miyamoto T., Inagaki H.* // *J. Polym. Sci. A-2*. 1969. V. 7. № 6. P. 963.
19. *Piccarolo S., Alessi S., Brucato V., Titomanlio G.* // Crystallization of Polymer / Ed. by Dosiere P. Nicherlend: Kluwer Acad. Publ., 1993. P. 475.
20. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. С. 54.
21. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 139.
22. *Марихин В.А., Мясникова Л.П.* Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
23. *Берштейн Т.М., Птицын О.Б.* Конформация макромолекул. М.: Наука, 1964.
24. *Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Ганн Л.А., Будтов В.П.* // *Высокомолек. соед. А*. 1985. Т. 27. № 8. С. 1637.
25. *Берштейн В.А., Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // *Высокомолек. соед. А*. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
26. *Зубов Ю.А., Цванкин Д.Я.* // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7. № 11. С. 1848.
27. *Брусенцова В.Г., Герасимов В.И., Бакеев Н.Ф.* // *Высокомолек. соед. А*. 1973. Т. 15. № 8. С. 1874.
28. *Озерин А.Н., Селихова В.И., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С.* // *Высокомолек. соед. А*. 1980. Т. 22. № 8. С. 1808.
29. *Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
30. *Попов А.А., Panoporm H.Я., Заиков Г.Е.* Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
31. *Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П.* Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
32. *Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E.* // *Polym. Degrad. and Stability*. 1992. V. 36. № 1. P. 17.

Structure Effects in the Oxidation of Isotactic Polypropylene

**L. S. Shibryaeva*, O. V. Shatalova,* A. V. Krivandin*,
O. B. Petrov**, N. N. Korzh*, and A. A. Popov***

**Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

***TEM-RTI Limited Liability Company,
ul. Dobrolyubova 16, korp. 2, Moscow, 127254 Russia*

Abstract—Structural rearrangements accompanying the thermal oxidation of isotactic PP with different molecular masses and molecular-mass distributions were studied. The structure of virgin and oxidized PP specimens was examined using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and IR spectroscopy. It was shown that the thermal oxidation of polymers results in the annealing of crystals and relaxation (conformational) transitions in interlamellar tie chains of amorphous regions. The contribution of both processes depends on the initial molecular structure and is associated with the kinetics of oxygen uptake and buildup of polymer oxidation products. The PP sample in which conformational $G \longrightarrow T$ transitions in interlamellar tie chains prevail and the chains are enriched in stretched conformers is oxidized at a lower rate than does the sample with the prevalent annealing of crystallites. In turn, the thermo-oxidative degradation of tie chains facilitates the annealing and thickening of crystallites.