

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2006, том 48, № 9, с. 1703–1707

УДК 541.64:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ОКИСЛЕННОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2006 г. Ю. В. Мясникова, А. А. Попов, Л. С. Шибряева

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 08.11.2005 г.

Принята в печать 24.04.2006 г.

Выявлено влияние процессов, сопровождающих термоокисление полимера, на параметры изотермической кристаллизации. Показано, что с ростом глубины окисления ПП кристаллизация замедляется тем сильнее, чем больше концентрация функциональных групп. Энергия зародышеобразования растет при переходе от исходного к окисленным образцам ПП, причем тем больше, чем выше концентрация карбонильных групп, накопившихся на полимерной цепи, хотя деструкция цепей должна приводить к уменьшению этого параметра. Сделан вывод о том, что кинетические и термодинамические параметры изотермической кристаллизации могут быть применены для исследования процессов, сопровождающих термоокисление кристаллизующегося полимера.

При исследовании закономерностей термоокисления смесей полимеров необходимо выявить особенности кинетики реакций, протекающих раздельно в каждом из компонентов. Данные, полученные методом ЭПР, не дают однозначных ответов на этот вопрос. Следовательно, возникает необходимость разработки нового метода, позволяющего оценить реакционную способность каждого из компонентов и их взаимное влияние. В случае кристаллизующихся компонентов могут быть использованы параметры изотермической кристаллизации полимера. Работ, посвященных кристаллизации окисленных полимеров и их смесей, практически нет. Поэтому в настоящей работе исследовали процессы кристаллизации окисленного ПП.

Согласно положениям теории, развитым Lauteritz, Hoffman, Wunderlich и другими авторами [1–4], образование кристаллической фазы в расплаве полимера лимитируют стадии возникновения зародышей и последующего роста кристаллов. В

работах Гаспаряна и Френкеля [5–9] в свою очередь было показано, что большое влияние на термодинамику кристаллизации гибкоцепных полимеров оказывает некристаллизующаяся часть макромолекул, а именно: наличие проходных и петлеобразных участков, межмолекулярные зацепления в аморфных областях. Термодинамический потенциал Δg образования кристаллита включает изменение конформационной энтропии ΔS_e в аморфных участках цепей, валентно связанных с растущим кристаллитом. Выталкивание некристаллизующихся участков макромолекулы на границу раздела фаз расплав–кристаллит приводит к увеличению вязкости расплава. В результате некристаллизующиеся части макромолекул контролируют, во-первых, диффузию кристаллизующихся цепей к поверхности кристаллита, во-вторых, ориентационное вытягивание кристаллизующихся макромолекул, в-третьих, укладывание макромолекул на поверхности зародыша и, следовательно, определяют процесс роста кристаллита [10, 11]. Поэтому такие факторы, как строение проходных макромолекул в по-

E-mail: yuli.m@inbox.ru (Мясникова Юлия Викторовна).

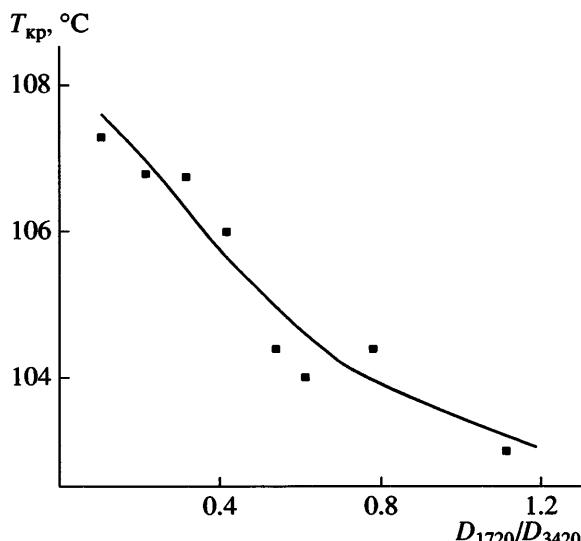


Рис. 1. Температура кристаллизации ПП в процессе термоокисления в зависимости от концентрации продуктов, характеризуемой оптической плотностью полосы при 1720 см^{-1} . $T_{\text{ок}} = 130^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$

лимере, содержание петель, концов цепей и зацеплений оказывают значительное влияние на структуру формирующихся кристаллитов. Соответственно следует ожидать, что деструкция, структурирование и изменение химического состава проходных цепей в окисленном полимере (вызванные термоокислением полимера и обусловливающие изменение конформации, свободного объема и сегментальной подвижности полимерной цепи) будут влиять на механизм и кинетику кристаллизационного процесса. При этом каждый из перечисленных процессов может оказывать индивидуальное влияние на кристаллизацию. Общий характер такого влияния зависит от механизма окисления и структурных перестроек, сопровождающих процесс. Другими словами, априори можно сказать, что процесс формирования кристаллитов в окисленных образцах, термодинамические и кинетические параметры кристаллизации будут изменяться в зависимости от структурных перестроек, вызванных термоокислением.

Цель настоящей работы – выявление влияния термоокисления полимера на параметры изотермической кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучали образцы изотактического ПП отечественного производства с $M_w = 2.86 \times 10^5$, $M_n = 6.23 \times 10^4$, $M_w/M_n = 4.6$ и степенью изотактичности 96%.

Полимеры исследовали в виде пленок, полученных прессованием при 190°C и давлении 10 МПа с последующим быстрым охлаждением в воде до комнатной температуры. Толщину пленок варьировали от 40 до 80 мкм.

Кинетику изотермической кристаллизации образцов исходного и окисленного ПП изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на микрокалориметре ДСМ-2М. Для получения изотерм кристаллизации образец нагревали до 200°C , выдерживали в течение 5 мин при этой температуре и охлаждали со скоростью 64 град/мин до температуры кристаллизации (120°C). Навеску полимера варьировали от 10 до 30 мг. Калибровку калориметра осуществляли по индиию с $T_{\text{пл}} = 156.6^\circ\text{C}$.

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 устанавливали по приведенной к эталону оптической плотности полосы при 1710 см^{-1} [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние процессов, сопровождающих окисление полимера, на его кристаллизацию хорошо демонстрируют зависимости температуры для неизотермической кристаллизации T_{kp} , соответствующей максимуму экзотермического пика на кривой ДСК, от содержания продуктов окисления. Из рис. 1 видно, что с повышением концентрации продуктов окисления (групп C=O и OH) происходит падение T_{kp} (изменение концентрации продуктов окисления коррелирует с ростом глубины окисления, для наглядности на рис. 2 приведена зависимость T_{kp} от времени окисления). Это послужило предпосылкой для изучения влияния окисления на процесс изотермической кристаллизации полипропилена.

На рис. 3 представлены изотермы кристаллизации исходных и окисленных образцов ПП. Очевидно изменение формы изотермы кристаллизации – при увеличении времени окисления полимера происходит замедление процесса кристаллизации.

Для описания кинетики изотермической кристаллизации образцов ПП было использовано уравнение Аврами–Колмогорова [4]:

$$x(t) = 1 - \exp(-kt^n),$$

где k – константа скорости, n – показатель, характеризующий геометрию растущего кристалла.

Изотермы кристаллизации всех образцов спрямляются в координатах данного уравнения (рис. 4). Кинетические кривые кристаллизации окисленных образцов ПП характеризуются наличием перегибов, положение и форма которых зависит от глубины окисления. По-видимому, аналогично неокисленным полимерам, наличие первого перегиба на кинетической кривой обусловлено вторичной кристаллизацией полимера. С увеличением глубины окисления изменяются наклон и форма кинетической кривой кристаллизации – при больших временах окисления появляется второй перегиб, что указывает либо на проявление диффузионных факторов из-за снижения сегментальной подвижности функционализированных проходных цепей, либо на усиление межмолекулярных взаимодействий и, следовательно, на изменение механизма процесса кристаллизации.

Кинетические параметры изотермической кристаллизации, полученные по начальным участкам кинетических кривых с помощью уравнения Аврами, представлены в табл. 1. Видно, что величины параметра n изменяются в пределах двух–трех, что соответствует росту сферолитов на атермических зародышах и образованию ламелей в рамках сферолитов ПП [4]. В окисленных образцах наблюдается тенденция к увеличению n до 3. Для всех исследованных образцов константы скорости кристаллизации k падают, а полупериоды кристаллизации $t_{1/2}$ соответственно возрастают с увеличением времени окисления. В ходе окисления также изменяется степень кристалличности ПП – при увеличении времени окисления она снижается (табл. 1).

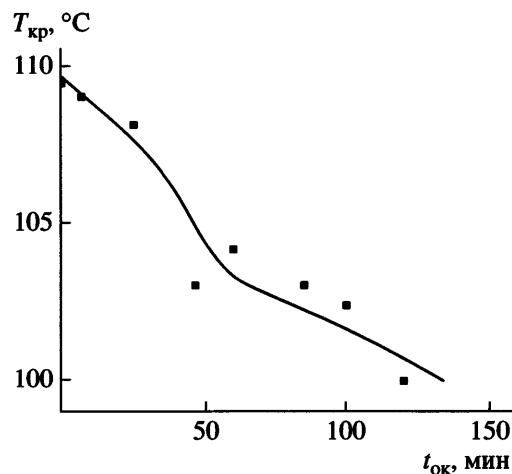


Рис. 2. Изменение температуры кристаллизации ПП в процессе термоокисления. $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$

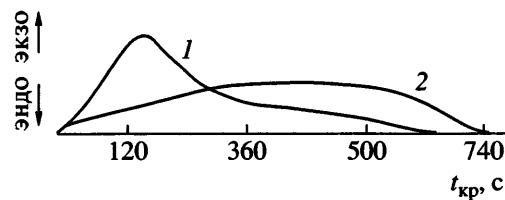


Рис. 3. Изотермы кристаллизации исходного (1) и окисленного в течение 30 мин ПП (2). $T_{\text{кр}} = 120^{\circ}\text{C}$.

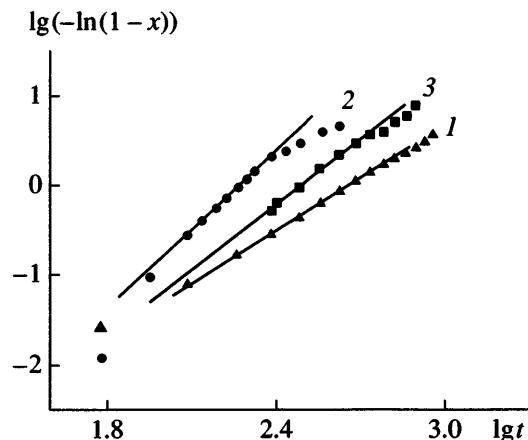


Рис. 4. Кинетические кривые изотермической кристаллизации исходного (1) и окисленного ПП (2, 3). $T_{\text{кр}} = 120^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{ок}} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$, время окисления 45 (2) и 160 мин (3).

Как было сказано выше, общий характер влияния термоокисления на процесс кристаллизации зависит от механизма окисления и структурных перестроек, сопровождающих процесс.

Таблица 1. Параметры изотермической кристаллизации ПП при различных временах окисления ($T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

Время окисления, мин	Степень кристалличности, %	n	$k \times 10^6$	$t_{1/2}$, с
0	66	1.92	7.94	340
30	50	2.0	0.67	1020
60	56	2.1	5.0×10^{-6}	2460
160	41	3.04	1.67×10^{-9}	3282

Таблица 2. Энергетический барьер зародышеобразования для исходных и окисленных образцов ПП в сопоставлении со структурными параметрами и содержанием продуктов окисления ($T_{ок} = 130^{\circ}\text{C}$, $p_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$)

Время окисления, мин	$W, \text{К}$	$D_{1710}/D_{900} [>\text{C=O}]$
0	260	0.02
30	296	0.2
40	324	0.5
160	376	0.6

Так, окислительная деструкция цепей, разрушая зацепления между макромолекулами, способствует кристаллизации, т.е. ускоряет ее. Противоположное действие на кристаллизацию должны оказывать карбонильные и гидроксильные группы, которые могут повысить жесткость и уменьшить сегментальную подвижность макромолекулы. В этом случае возможно замедление роста кристаллита из-за снижения скорости переноса кристаллизующегося элемента к поверхности растущего кристаллита. Кроме того, функциональные группы усиливают межмолекулярное взаимодействие и вследствие этого уменьшают длину последовательности, способной кристаллизоваться из расплава, подобно тому, как это происходит при межмолекулярной сшивке. Макромолекулы, на которых располагаются функциональные группы, могут изменить энергетические параметры кристаллизации системы и, следовательно, кинетику кристаллизации.

Оценка влияния окисления на термодинамические параметры кристаллизации ПП проведена с использованием температурной зависимости скорости роста сферолитов, которая в соответствии

с кинетической теорией кристаллизации имеет вид [4]

$$G = G_0 \exp(-\Delta G^*/RT - \Delta G_\eta/kT) \quad (1)$$

В этом уравнении G_0 – предэкспоненциальный фактор, не зависящий от температуры, ΔG^* – свободная энергия кристаллизации при образовании критического зародыша, ΔG_η – свободная энергия активации процесса диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние, k и R – постоянная Больцмана и газовая постоянная соответственно, T – температура.

Для описания температурной зависимости величины ΔG_η было применено уравнение Вильямса–Ландела–Ферри, которое определяет температурную зависимость вязкости полимеров:

$$\Delta G_\eta/kT = C_1 T / (C_2 + T - T_c) \quad (2)$$

Здесь T_c – температура стеклования полимера, C_1 и C_2 – константы, для ПП $C_1 = 17238$ и $C_2 = 51.6$ [4]. Учитывая, что $G = 1/t_{1/2}$, из уравнений (1) и (2) после некоторых математических преобразований получаем

$$\begin{aligned} \lg [1/(t_{1/2})] + [17238 + T/(51.6 + T - T_c)] &= \\ &= f[T_{пл}^0 / (T\Delta T)], \end{aligned} \quad (3)$$

где $f[T_{пл}^0 / (T\Delta T)] = -WT_{пл}^0 / (T\Delta T)$, W – активационный барьер зародышеобразования, $T_{пл}^0$ – температура плавления идеального макроскопического кристалла, равная для ПП 449 К [11], ΔT – переохлаждение.

Экспериментальные зависимости $t_{1/2}$ от T в координатах уравнения (3) аппроксимируются прямыми линиями с отрицательными наклонами, равными W . Отметим, что величину ΔT в расчетах считали постоянной, поскольку изотермическую кристаллизацию проводили при одной и той же температуре.

Найденные значения W для исходных и окисленных образцов ПП демонстрируют влияние окисления на энергию зародышеобразования ПП (табл. 2). При переходе от исходного к окисленным образцам ПП параметр W растет, причем тем больше, чем выше концентрация карбонильных групп, накопившихся в полимерной цепи.

Таким образом, кристаллизация окисленных полимеров – комплексный процесс, на который влияет концентрация продуктов окисления и характер структурных перестроек, сопровождающих окисление полимера. Полученные результаты показывают, что кинетические и термодинамические параметры изотермической кристаллизации действительно могут быть применены для изучения процесса термоокисления кристаллизующихся полимеров и полимерных смесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lauritzen J.I., jr., Hoffman J.D. // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 1680.
2. Lauritzen J.I., jr., Passaglia E. // *J. Res. Nat. Bur. Std. A*. 1967. V. 71. P. 261.
3. Hoffman J.D., Lauritzen J.I., jr., Passaglia E. // *Kolloid Z. Z. Polym.* 1969. B. 231. S. 564.
4. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
5. Гаспарян Р.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 832.
6. Гаспарян Р.А., Мартынов М.А., Овсипян А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2166.
7. Гаспарян Р.А., Гаспарян Р.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 6. С. 465.
8. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Баранов В.Г., Овсипян А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 896.
9. Гаспарян Р.А., Гаспарян К.А., Мартынов М.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 391.
10. Wool R.P. // *Polym. Eng Sci.* 19809. V. 2. № 12. P. 805.
11. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982.
12. Kissin Y.V. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
13. Kissin Y.V. Isopecific Polymerization of Olefins. New York; Berlin: Springer-Verlag, 1985.

Crystallization of Oxidized Isotactic Polypropylene

Yu. V. Myasnikova, A. A. Popov, and L. S. Shibryaeva

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia
e-mail: yuli.m@inbox.ru*

Abstract—The effect of processes accompanying thermal oxidation of the polymer on parameters of its isothermal crystallization has been revealed. It has been shown that crystallization decelerates with a rise in the degree of PP oxidation. The higher the concentration of functional groups, the stronger the deceleration. The energy of nucleation increases when passing from virgin to oxidized PP samples. The higher the concentration of carbonyl groups accumulated in polymer chains, the more pronounced this effect, although the degradation of the chains must lead to a reduction in this parameter. It has been concluded that the kinetic and thermodynamic parameters of the isothermal crystallization are applicable to investigation of processes accompanying thermal oxidation of the crystallizable polymer.