

УДК 541.64 : 539.2

**ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИПРОПИЛЕНА  
НА КИНЕТИКУ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ**

**Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер,  
Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников**

Твердый кристаллический полимер обладает сложной надмолекулярной структурой, т. е. состоит из чередующихся областей, которые различаются по степени упорядоченности полимерных цепей. Относительное расположение и размеры таких областей, а также удельные объемы отдельных компонентов структуры зависят как от свойств молекул полимера, так и от предыстории образца [1].

Скорость нецепного взаимодействия некоторого газообразного вещества A с полимером складывается из скоростей реакций в отдельных компонентах структуры и равна  $W_a = \sum_j \rho_j W_{aj}$ , где  $\rho_j$  — удельный объем j-го компонента структуры,  $W_{aj}$  — скорость реакции в этом компоненте. В случае реакции второго порядка  $W_{aj} = k_{aj} c_j [A]_j = k_{aj} c_j \gamma_{aj}^{-1} p_a$ , где  $k_{aj}$  — константа скорости,  $c_j$  — концентрация полимера,  $\gamma_{aj}$  — коэффициент растворимости вещества A, все для j-го компонента структуры, а  $p_a$  — парциальное давление A вне полимера ( $p_a = \gamma_{aj} [A]_j$ ). Окончательное выражение для скорости реакции в этом простейшем случае будет иметь вид

$$W = p_a \sum_j \rho_j k_{aj} c_j \gamma_{aj}^{-1} \quad (1)$$

При протекании цепной реакции в отдельном элементе структуры процесс будет осложняться миграцией активных центров через границу этого элемента. В простейшем случае, если реагирующее вещество A растворимо только в одном компоненте структуры ( $\gamma_{aj}^{-1}$  заметно отличается от нуля только для одного значения  $j$ ), реакция будет протекать только в этом компоненте, однако часть активных центров будет теряться, мигрируя в области полимера, где вещество A отсутствует. Такими участками могут быть области с неискаженной кристаллической решеткой, которые плохо растворяют низкомолекулярные вещества [2]. Кроме того, реакционная способность макромолекул в этих участках должна быть понижена, поскольку кристаллическая решетка препятствует образованию оптимальной конфигурации активированного комплекса.

Скорость ухода активных центров (радикалов) из отдельного элемента структуры, отнесенная к единице объема (т. е. линейный обрыв цепи на границе объема), пропорциональна их концентрации  $x$  и обратно пропорциональна наименьшему линейному размеру этого элемента (фибриллы, слоя)  $d$  [3]

$$W_s = ad_j^{-1} x,$$

где  $d_j$  — наименьший размер структурного элемента,  $a$  — коэффициент.

Процесс окисления является вырожденно-разветвленной цепной реакцией. Фактор самоускорения такой реакции можно записать в форме [3]:

$$\varphi = \frac{\nu\delta - 1}{\theta}, \quad (2),$$

где  $\nu$  — длина цепи,  $\delta$  — вероятность вырожденного разветвления цепи, а  $\theta$  — время жизни разветвляющего продукта. Пусть реакция развивается по схеме [4, 5]

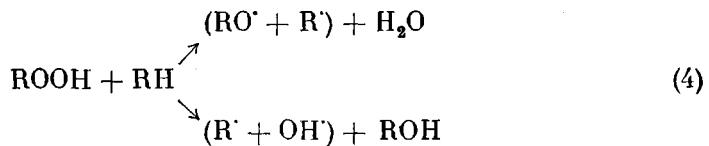
1.  $R' + O_2 \rightarrow RO_2'$
  2.  $RO_2' + RH \rightarrow ROOH + R'$
  3.  $ROOH + RH \rightarrow \delta R' + \text{неактивные продукты}$
  4.  $2RO_2' \rightarrow \text{неактивные продукты}$
  5.  $2R' \rightarrow R_2$  (неактивные продукты)
- (3)

Пренебрегая в начальный период стадиями 6 и 7, находим коэффициенты  $\nu$  и  $\theta$

$$\nu = 1 + k_2[RH]a^{-1}d \approx k_2[RH]a^{-1}d \quad \text{и} \quad \theta = (k_4[RH])^{-1}$$

Для рассмотрения вопроса о зависимости величины  $\delta$  от концентрации  $O_2$  рассмотрим стадию 4 подробнее.

Первым продуктом взаимодействия гидроперекисной группы с окружающим веществом будет пара свободных радикалов



В отсутствие кислорода такие радикальные пары могут либо погибнуть за счет рекомбинации, либо превратиться в два независимых радикала. Реагируя с кислородом, первичные радикалы перейдут в другие ( $RO' + RO_2'$ ) или ( $RO_2' + OH'$ ). Рекомбинации радикалов в этих вторичных парах должны предшествовать их изомеризация или другие превращения, что приводит к большей долговечности пар второго типа и к повышению вероятности превращения такой пары в два независимых свободных радикала. Обозначив пары первого типа  $X$ , а второго  $Y$ , напишем уравнения баланса

$$\begin{aligned} d[X]/dt &= k_4[ROOH][RH] - k_x[X] - k_{xr}[X] - k_{xy}[X][O_2] \\ d[Y]/dt &= k_{xy}[X][O_2] - k_4[Y] - k_{yr}[Y], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $k_x$  и  $k_y$  — константы скорости гибели пар  $X$  и  $Y$  за счет рекомбинации,  $k_{xy}$  — константа скорости превращения  $X$  в  $Y$ , а  $k_{xr}$  и  $k_{yr}$  — константы скоростей реакций  $X$  и  $Y$  с образованием свободных радикалов. Из условий стационарности находим

$$\begin{aligned} \delta &= W_r/k_4[RH][ROOH] = \frac{k_{xr}k_y + k_{xr}k_{yr} + k_{xy}k_{yr}[O_2]}{(k_x + k_{xr})(k_y + k_{yr}) + (k_y + k_{yr})k_{xy}[O_2]} = \\ &= \frac{\delta_0 + \delta_1[O_2]}{1 + \kappa[O_2]} \end{aligned} \quad (6)$$

Подставляя найденные значения  $\nu$ ,  $\delta$  и  $\theta$  в выражение (2), находим значение фактора самоускорения

$$\varphi = k_4[RH] \left\{ k_2[RH] \frac{\delta_0 + \delta_1[O_2]}{1 + \kappa[O_2]} a^{-1}d - 1 \right\} \quad (7)$$

Величина  $\varphi$ , таким образом, должна линейно зависеть от размеров отдельных структурных элементов. Слишком маленькие элементы структуры, для которых  $d < (1 - \alpha[\text{O}_2]) \{k_2[\text{RH}](\delta_0 + \delta_1[\text{O}_2])\}^{-1}$ , не будут принимать заметного участия в начальной стадии реакции окисления.

### Экспериментальная часть

В работе исследовали окисление полипропилена марки «Моплен» с молекулярным весом  $M = 73\,000$ , полученного в виде неингибиранного порошка. Образцы для окисления готовили в вакууме между полированными металлическими или стеклянными пластинаами под небольшим давлением ( $20\text{ г/см}^2$ ) при  $220^\circ$ , прогревание проводили в течение 3 час. Для получения мелкосферолитной структуры емкость, в которой находилась пресс-форма, после прогревания заполняли аргоном до атмосферного давления, открывали и металлические пластины, между которыми находился расплав полипропилена, бросали в жидккий азот. Для получения крупносферолитной структуры пресс-форму охлаждали медленно ( $0,8\text{ град/мин}$ ) до  $138^\circ$ , выдерживали при этой температуре 3 часа и далее охлаждали. При таком режиме исключалась возможность окисления полимера в ходе прессования, что неизбежно при прессовании пленок в атмосфере технического инертного газа. Толщина пленок составляла  $0,06\text{--}0,07\text{ мм}$ . Размеры сферолитов в полученных образцах варьировались от  $5\text{--}10\text{ мк}$  (металл, быстрое охлаждение) до  $300\text{ мк}$  (стекло, медленное охлаждение). Остальные параметры образцов были практически одинаковыми: кристалличность по Хайнену [6] (ИК-спектры) составляла 60%, кривые ДТА совпадали.

Окисление образцов исследовали с помощью циркуляционной установки [7] с конвекционным насосом и вымораживанием продуктов реакции.

На рис. 1 приведена зависимость периода индукции окисления полимера  $\tau$  от давления  $p$  при  $130^\circ$  для образцов с разной структурой. За окончание периода индукции принимали время, соответствующее значению  $p = 1,5\text{ мм}$ , что эквивалентно поглощению  $8,6 \cdot 10^{-2}\text{ моль O}_2/\text{кг}$  полипропилена. Из рисунка видно, что при одних и тех же условиях периоды индукции окисления образцов с разной структурой сильно (до 3—5 раз) различаются между собой. Для каждого типа образца кривые  $\tau = p^{-1}$  в выбранных нами координатах трансформируются в прямые линии, т. е. имеет место зависимость

$$\tau = a + \beta p^{-1}, \quad (8)$$

где коэффициенты  $a$  и особенно  $\beta$  сильно зависят от характера надмолекулярной структуры полимера.

На рис. 2 приведены кривые поглощения кислорода и изменения концентрации гидроперекиси ( $N$ ) в ходе окисления мелко- и крупносферолитных образцов при  $130^\circ / 500\text{ мк}$ . Видно, что несмотря на большое различие в начальных скоростях окисления, максимальные концентрации гидроперекисных групп и скорости окисления на глубоких стадиях почти не отличаются.

Период индукции автокаталитической реакции определяется из условия  $\exp(\varphi\tau) = \text{const}$ , т. е.  $\tau = \text{const}'\varphi^{-1}$ . Зависимость (8) переходит в выражение, аналогичное (7), при условии, что

$$|\delta_0 k_2[\text{RH}]a^{-1}d - 1| \ll |\delta_1 k_2[\text{RH}]a^{-1}d - \alpha| [\text{O}_2]$$

Как видно из рис. 1 и 2, на ранних стадиях окисления мелкосферолитные образцы окисляются быстрее крупносферолитных. На этих стадиях скорость реакции невелика, и процесс протекает заведомо в кинетической области, так что нельзя объяснить разницу в скоростях различием в проницаемости пленок для кислорода [8]. Если принять, что на ранней стадии окисление протекает лишь в аморфных областях полимера, то согласно (7) в мелкосферолитных образцах отдельные слои аморфного вещества имеют большую толщину, чем в крупносферолитных. По-видимому, в мелкосферолитном полимере реакция локализуется в основном в межсферолитном веществе, тогда как в крупносферолитном полимере доля такого вещества незначительна, и процесс протекает преимущественно в межфибрillльных участках внутри сферолита. При глубоком окислении основ-

ным путем гибели кинетических цепей становится квадратичный обрыв, выход радикалов из аморфных слоев в кристаллическое вещество играет лишь второстепенную роль, и различие в скоростях окисления образцов с одинаковой «кристалличностью», т. е. близким удельным объемом малоупорядоченного вещества, становится незначительным. В глубоко окисленных образцах появляются трещины, проходящие главным образом вдоль радиусов сферолитов.

Из опытных данных определены значения эффективных энергий активации для коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  ( $E_\alpha = 31,0$ ,  $E_\beta = 21,0$  ккал/моль для

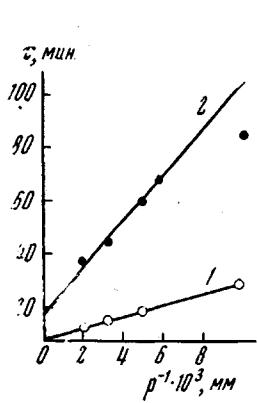


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  от  $p^{-1}$  для мелко- (1) и крупносферолитной структур (2)

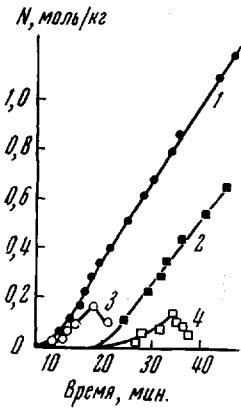


Рис. 2

Рис. 2. Поглощение кислорода (1, 2) и изменение концентрации гидроперекиси (3, 4) в ходе окисления полипропилена для мелко- (1, 3) и крупносферолитной структур (2, 4)

мелкосферолитной структуры и  $E_\alpha = 41,6$ ,  $E_\beta = 22,3$  ккал/моль для крупносферолитной структуры). Энергия активации на глубоких стадиях окисления для обоих типов структур полимера равна 20,5 ккал/моль. Наблюдаемое различие в скоростях окисления образцов с разной надмолекулярной структурой проявляется тем сильнее, чем ниже температура окисления, и исчезает при температуре плавления полипропилена ( $170^\circ$ ).

### Выводы

- Показано, что характер надмолекулярной структуры сильно влияет на скорость окисления полипропилена в начальной стадии процесса.
- Наблюдаемые закономерности можно объяснить, рассматривая окисление кристаллического полимера как вырожденно-разветвленную цепную реакцию, протекающую в микрогетерогенной системе.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, Г. С. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
- Т. А. Бояевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **Б9**, 665, 1967.
- Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
- Д. Г. Инорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, **26**, 416, 1957.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., **5**, 1507, 1963.
- W. Neinep, J. Polymer Sci., **38**, 545, 1959.

7. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, **196**, 1121, 1971.
  8. В. А. Кагин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Докл. АН СССР, **188**, 1343, 1969.
- 

## EFFECT OF THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYPROPYLENE ON THE KINETICS OF ITS OXIDATION

*T. A. Boogaevskaya, B. A. Gromov, V. B. Miller,  
T. V. Monakhova, Yu. A. Shlyapnikov*

### Summary

The regularities of oxidation of polypropylene samples containing large and small spherulites are compared. The difference in oxidizability of the samples with different types of supermolecular structure is accounted for by treating the oxidation of crystalline polymer as a chain reaction in microheterogeneous medium.

---