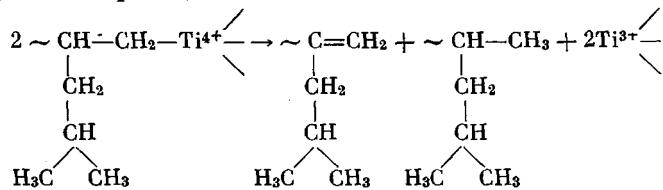


По тангенсам угла наклона полученных прямых на рис. 2 найдены значения величин $k_0^{T_1} / k_p = 2,3 \cdot 10^{-2}$, $k_0^{A_1} / k_p = 0,8 \cdot 10^{-2}$ и $\sum_{j=3}^n k_{0j-3} c_{0j-3}^{a_{j-3}} / k_p =$

$= 3 \cdot 10^{-2}$, а прямая рис. 3, в отсекает от оси ординат отрезок, соответствующий $k_0^m / k_p = 8,5 \cdot 10^{-4}$. Из зависимости средней степени полимеризации МП от времени по углу наклона кривой рис. 3, а в начальный момент времени определена константа роста (из выражения $d\bar{P} / d\tau = k_p c_m$, где τ — время) $k_p = 2500 \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$. На основании полученного значения k_p из уравнения $w = k_p n_p c_m$ подсчитано максимальное число центров роста $n_p = 0,25 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$.

Из сопоставления полученных констант видно, что обрыв наиболее вероятен на соединениях титана. Это, очевидно, обусловлено дезактивацией активных центров через диспропорционирование, включающее восстановление Ti^{4+} до Ti^{3+} по реакции



Для подтверждения предполагаемого механизма дезактивации активных центров исследовали зависимость скорости полимеризации w_p от времени, которая оказалась нелинейной (рис. 3, б), тогда как зависимость $1 / w_p$ от времени имеет линейный характер (рис. 3, в). Это подтверждает бимолекулярный механизм дезактивации активных центров при полимеризации МП на $TiCl_4 - Al$ (изо- C_4H_9)₃ [7].

ВНИИОлефин

Поступила в редакцию
13 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Хо Уиллем, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1391.
- Р. Џ. Тайт, Џ. Д. Макензүе, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, препринт № 2, стр. 259.
- А. Гуюот, Џ. Дэниел, J. Polymer Sci., A1, 2989, 1963.
- А. А. Буняят-заде, Э. Л. Булатникова, Азерб. химич. ж., 4, 37, 1968.
- В. И. Цветкова, А. Н. Фирсов, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 142, 149, 1962.
- А. А. Буняят-заде, Е. А. Осипов, А. Б. Азимова, Высокомолек. соед., А14, 722, 1972.
- А. Д. Помогайло, П. Е. Матковский, Труды Института химии нефти и природных солей АН КазССР, 21, 42, 1970.

УДК 541.64 : 542.952

ДИФФУЗИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин,
А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова,
Ю. А. Шляпников**

Скорость окисления полимера зависит не только от его химической природы, но и от надмолекулярной структуры [1].

Одним из способов изменения структуры полимеров является ориентационная вытяжка. Ориентированные образцы широко применяются в промышленности, поэтому изучение специфики процессов их термоокислительной деструкции представляет большой интерес.

Скорость окисления тонких образцов полимера определяется в основном кинетикой химической реакции. Полагая, что реакция протекает только в дефектных областях [2] и принимая схему, предложенную в [3], выражение для скорости установившейся реакции можно написать в виде

$$w_{O_2} = \frac{1}{V} \frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{2k_5} \frac{V_d^2}{V}, \quad (1)$$

где k_2 и k_5 — константы скорости продолжения цепи (т. е. реакции $RO_2^\cdot + RH$) и квадратичного обрыва (рекомбинации RO_2^\cdot) соответственно, V — общий объем образца, V_d — объем дефектных участков, а n_{O_2} — число молей поглощенного кислорода. Вероятность вырожденного разветвления цепи δ [4] в случае реакции окисления зависит от концентрации кислорода [5]

$$\delta \approx \delta_0 + \delta_1 [O_2] \quad (2)$$

(обычно $\delta \ll 1$). Примем, что при достаточно большом давлении кислорода величиной δ_0 можно пренебречь по сравнению с $\delta_1 [O_2]$. Ниже будет рассмотрен только этот случай.

Скорость окисления толстых образцов полимера зависит не только от чисто кинетических факторов, но и от скорости диффузии кислорода в образце.

Пусть окисляющийся образец имеет форму протяженной плоской пластины толщиной $2l$. Распределение кислорода в образце во время окисления можно найти, решая уравнение [6]

$$D \frac{d^2 [O_2]}{dx^2} = \frac{\delta_1 k_2^2 [RH]^2}{2k_5} \frac{V_d}{V} [O_2] = \kappa [O_2] \quad (3)$$

(D — коэффициент диффузии). При граничных условиях: $[O_2] = [O_2]_0$ при $x = 0$; $d[O_2] / dx = 0$ при $x = l$

$$[O_2] = \frac{[O_2]_0 \operatorname{ch}(\kappa D^{-1})^{1/2}(l - x)}{\operatorname{ch}(\kappa D^{-1})^{1/2}l} \quad (4)$$

Скорость окисления, отнесенная к единице поверхности, равна

$$w_s = -D \left(\frac{d[O_2]}{dx} \right)_0 = (D\kappa)^{1/2} [O_2]_0 \operatorname{th}(\kappa D^{-1})^{1/2}l \quad (5)$$

При $l = 0$, $w_s = 0$; при $l \rightarrow \infty$, w_s стремится к постоянной величине

$$(w_s)_\infty = (D\kappa)^{1/2} [O_2]_0 \quad (5a)$$

Скорость окисления, отнесенная к единице массы полимера, равна

$$w_m = (D\kappa)^{1/2} \rho^{-1} l^{-1} [O_2]_0 \operatorname{th}(\kappa D^{-1})^{1/2}l \quad (6)$$

(ρ — плотность полимера) или при $l \rightarrow \infty$ $(w_m)_\infty \rightarrow 0$, а при $l \rightarrow 0$ $w_m = \kappa [O_2]_0$.

Цель данной работы — проверка формул диффузионного окисления и изучение специфики протекания реакции окисления в ориентированном полимере.

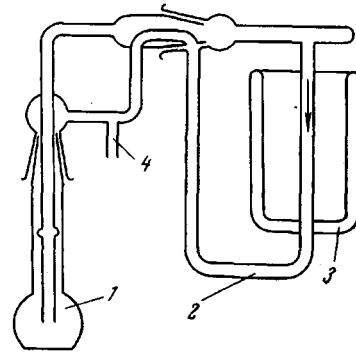
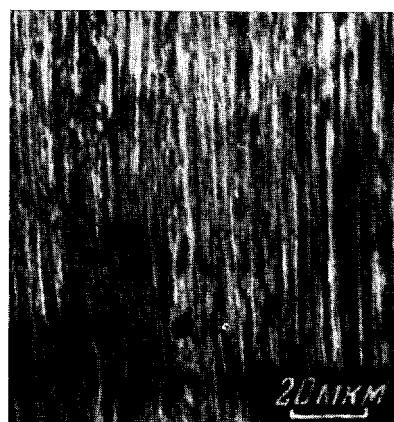


Рис. 1. Циркуляционная установка для окисления полимера:

1 — реакционный сосуд, 2 — конвекционный насос, 3 — сосуд Цьюара для охлаждающей смеси, 4 — отвод на манометр (стрелкой показано направление потока газа)



Продольный срез экструдата, содержащего 40% ПОМ

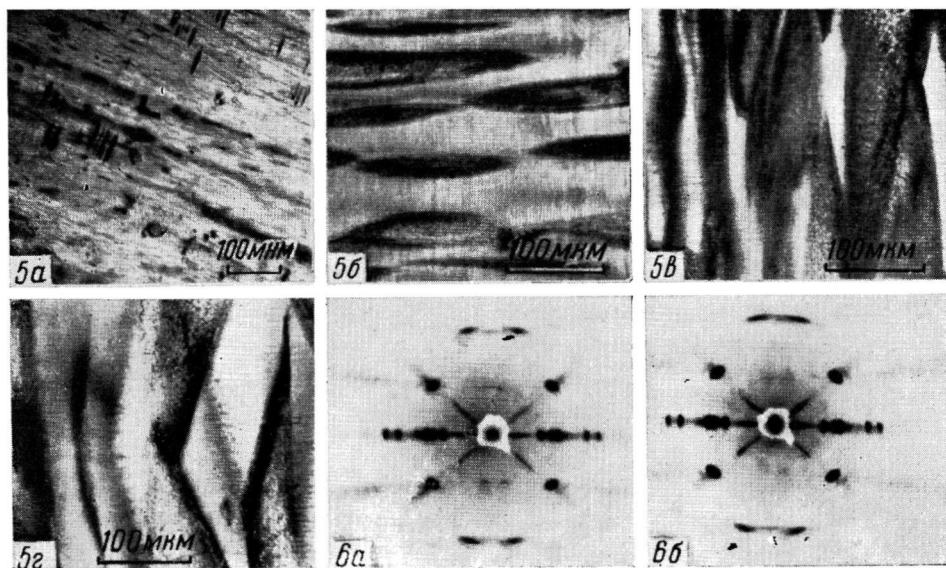


Рис. 5. Микрофотографии структуры ориентированной пленки полипропилена на разных стадиях окисления

Длительность окисления 130 (а), 385 (б), 600 (в) и 780 мин. (г), $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст., температура 300 $^{\circ}\text{C}$, 130°

Рис. 6. Широкоугловые рентгенограммы исходного (а) и глубоко (2300 мин.) окисленного полипропилена (б)

Экспериментальная часть

Полипропилен марки «Moplen» с $M_w = 88\,000$, взятый в виде неингибиированного порошка, использовали без дополнительной очистки. Методика приготовления пленок описана в [1]; ориентацию образцов проводили путем холодной вытяжки закаленных пленок, остаточная деформация составляла 450—500%. Образцы отжигали в изотермических условиях в вакууме при 160° 3 часа, а для рентгеновских исследований температуру отжига постепенно повышали до 167° . Определенный методом радиотермoluminesценции [7] D для O_2 в полученных образцах составил $2 \text{ ehr} (-9150 / RT)$

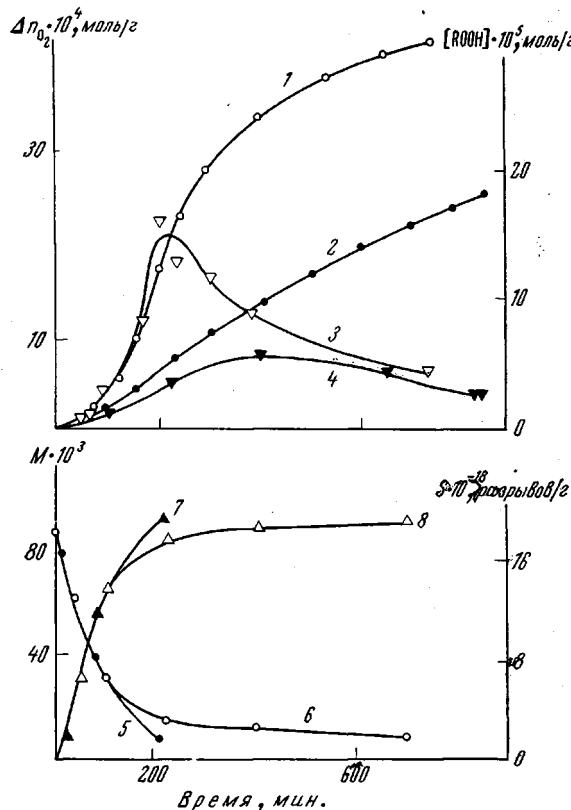


Рис. 2. Зависимость n_{O_2} (1, 2), концентрации гидроперекисных групп (3, 4), молекулярного веса (5, 6) и S полимерной цепи (7, 8) от времени окисления; 130° , $P_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$, толщина пленки 30 (1, 3, 5, 7) и 300 μm (2, 4, 6, 8)

или при $130^\circ - 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.}$ Окисление изучали с помощью циркуляционной установки с конвекционным насосом (рис. 1). Продукты окисления вымораживали на холодной стенке насоса. Точность определения w_m и w_s составляла $\pm 3-10\%$. Концентрацию гидроперекисных групп в полимере определяли иодометрически, молекулярный вес — по характеристической вязкости [8]. Для расчета числа использовали формулу [9]

$$S = 1,8 \cdot 10^{27} (1/M_t - 1/M_0) \frac{M_t}{M_0}, \quad (7)$$

где S — число разрывов полимерной цепи на 1 кг полимера, M_0 — молекулярный вес исходного, а M_t — окисленного образца.

Рентгенографическое изучение структуры образцов проводили с использованием $Cu K\alpha$ -излучения (Ni-фильтр). Рентгенограммы под большими углами получали в плоскокассетной камере, под малыми — в щелевой камере КРМ-1 с ионизационной регистрацией.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 2 видно, что кривые изменения каждой величины для тонкого и толстого образцов имеют сходную форму, и при небольших глубинах (в периоде индукции) практически совпадают. На глубоких стадиях кривые для тонких и толстых образцов расходятся, причем для толстых пленок область максимальной скорости поглощения O_2 и максимальной концентрации гидроперекиси сдвигается в сторону больших времен реакции.

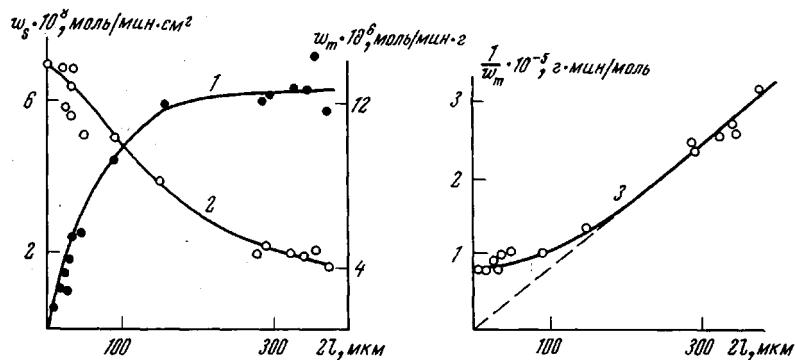


Рис. 3. Зависимость w_s (1), w_m (2) и обратной скорости окисления $1 / w_m$ (3) от толщины образцов; $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст., 130°

Как видно из рис. 3, значения w_s и w_m удовлетворительно ложатся на теоретическую кривую, рассчитанную по формуле (6) при условиях $(D\chi)^{1/2}[O_2]_0 = 6,25 \cdot 10^{-8}$ см·моль/мин·г, $(D^{-1}\chi)^{1/2} = 2,10 \cdot 10^2$ см⁻¹ (рис. 3, кривые 1, 2).

При выводе формулы (3) мы приняли $\delta_0 \ll \delta [O_2]$, откуда следовал первый порядок реакции по кислороду. Действительно, максимальная скорость окисления тонких образцов ориентированного полипропилена в пределах ошибки пропорциональна давлению кислорода P_{O_2} при 75—560 мм рт. ст. $w_m \cdot 10^6$, моль/мин·г

Таким образом, реакция окисления толстых образцов ориентированного полипропилена удовлетворительно описывается расчетными формулами (5), (6). Из формул (3), (4) следует, что окисление затрагивает в основном поверхностные слои полимера: при 130° скорость реакции понижается в 2 раза на глубине 30 мкм.

Диффузионное окисление неориентированного полипропилена было изучено в работе [10]. Однако авторы работы при выводе формулы зависимости w_m от толщины пленки делали упрощения, справедливые лишь для больших l , а отклонения, связанные с неточностью формулы в случае малых l , отнесли за счет летучих продуктов реакции.

Интересной особенностью окисления полипропилена, отличающей его от жидкофазного окисления углеводородов [11], является низкий выход гидроперекиси: количество гидроперекисиных групп в полипропилене даже в начальной стадии окисления на порядок ниже количества поглощенного кислорода.

Одной из особенностей глубокого окисления толстых (выше 250 мкм) образцов ориентированного полипропилена является заметное ускорение реакции вблизи поверхностных микротрешин, образующихся в ходе окис-

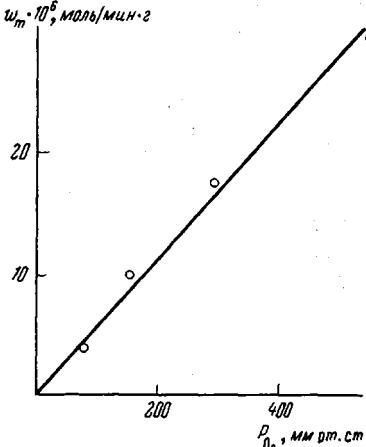


Рис. 4. Зависимость w_m от P_{O_2} ; толщина 50 мкм, 130°

ления (рис. 5) (см. вклейку к стр. 565). Трещины имеют форму дуг, вытянутых перпендикулярно оси ориентации, в ходе реакции с вогнутой стороны микротрещин образуются зоны глубоко окисленного вещества, имеющие резкую границу раздела с окружающей средой и более низкую температуру плавления ($148-149^{\circ}$), чем окружающая поверхность (154°) и, тем более, глубокие слои полимера (158°) (для пленки полимера толщиной 250 мкм и времени окисления 200 мин.). Причиной ускорения реакции

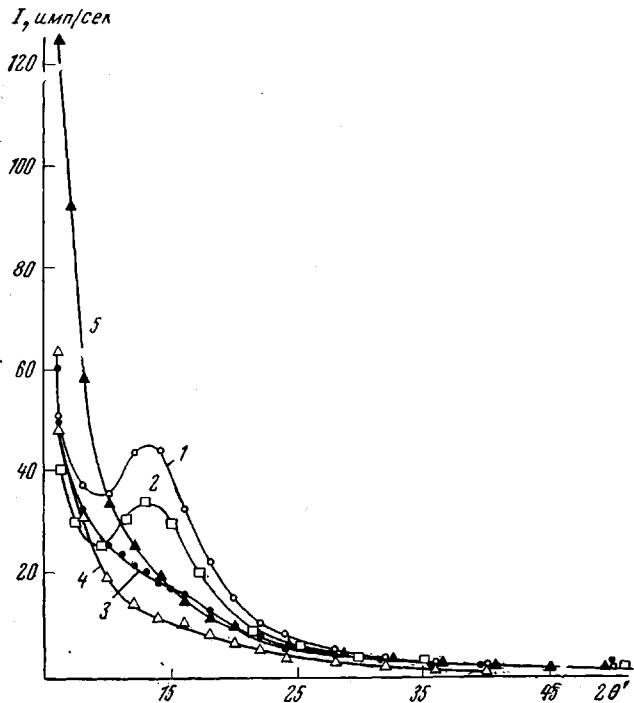


Рис. 7. Распределение интенсивности вдоль меридиана малоугловых текстур-рентгенограмм окисленных пленок на разных стадиях окисления

Длительность окисления, мин.: 0, 20, 40 и 50 (1) ($d = 400 \text{ \AA}$)
200 (2), 400 (3), 680 (4) и 2300 (5), $P_{O_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$, толщина 250 мкм, 130°

вблизи трещин является, по-видимому, большая легкость конформационных перестроек, сопровождающих реакцию окисления. Подобная локализация процесса при окислении неориентированного полимера не наблюдалась.

Ориентация кристаллитов, кристалличность и периоды ячейки сохраняются в глубоко окисленном полипропилене (рис. 6, а, б, а также данные ИК-дихроизма). В то же время интенсивность малоуглового рассеяния при окислении резко падает, а величина большого периода практически не изменяется (рис. 7). Поскольку, как это следует из широкоугловых рентгенограмм, размер кристаллита в ходе окисления не меняется, уменьшение интенсивности малоуглового меридионального рефлекса определяется в основном уменьшением разности плотностей кристаллических и аморфных участков, так как $I \sim (\Delta\rho)^3$ [12].

Это подтверждается увеличением интегральной плотности полипропилена в ходе окисления ($0,914 \text{ г}/\text{см}^3$ — исходная, $0,937 \text{ г}/\text{см}^3$ — после 860 мин. окисления).

Следовательно, в процессе окисления происходит увеличение плотности аморфных областей в ориентированном полипропилене, связанное с преимущественным накоплением в них кислородсодержащих групп, т. е. ре-

акция окисления ориентированного полипропилена локализуется в аморфных областях.

Таким образом, окисление ориентированного полипропилена позволяет получить добавочную информацию о механизме этого процесса.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
2. Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б12, 693, 1970.
3. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
4. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, 1934.
5. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 10, 435, 1969.
6. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, «Химия», 1971.
7. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., А14, 1715, 1972.
8. G. Ciampi, Chimica e industria, 38, 298, 1956.
9. E. W. Montroll, E. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
10. C. R. Boss, J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1543, 1966.
11. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. И. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
12. C. Reinold, E. W. Fischer, A. Peterlin, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.

УДК 541.(64 + 127 + 132.4)

ЭСТЕРАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИАЛЛИЛОВОГО СПИРТА В ФОСФАТНОМ БУФЕРЕ

И. Н. Топчиева, Аммар Бешир, В. А. Кабанов

Успехи, достигнутые за последнее время в области изучения химических реакций, протекающих в присутствии полимерных катализаторов, с одной стороны, в энзимологии, с другой, позволяют сформулировать требования, предъявляемые к высокомолекулярным соединениям, выступающим в роли «основы» гомогенных полимерных катализаторов (ПК), моделирующих действие ферментов. Это — растворимость в воде, наличие гидрофобных и гидрофильных групп и способность «связывать» молекулы субстрата. К числу таких полимеров относятся полиэтиленимин [1], полиоксиэтилен [2], поливинилпирролидон [3] и др. Полимером подобного типа является также и полиаллиловый спирт (ПАС), имеющий разветвленную структуру и обладающий компактной конформацией в растворе [4].

В работе [5] была показана возможность создания адсорбционных катализаторов на основе связывающих полимеров и адсорбированных на них каталитически активных низкомолекулярных соединений. Оказалось, что наряду с полиоксиэтиленом ПАС также способен связывать N-карбобензокси-L-гистидин, образуя полимерный катализатор, характеризующийся большей эффективностью по сравнению со свободным низкомолекулярным катализатором в реакции гидролиза *n*-нитрофенилацетата (НФА). Известно, что двухзамещенный фосфат-ион способен катализировать гидролиз НФА [6]. Принимая во внимание этот факт, а также высокие связывающие свойства ПАС, представляло интерес изучить систему ПАС — фосфатный буфер как катализатор гидролиза НФА.