

производили в магнитном поле) значительно превышает соответствующую величину для образцов, содержащих менее окисленный порошок карбонильного никеля (кривые 1, 2). И, наконец, пленки, содержащие устойчивый к окислению посеребренный никелевый порошок (рис. 5), практически не меняют своего электросопротивления под действием искрового разряда во всем исследованном диапазоне концентраций независимо от способа формирования, т. е. для них эффект микропробоя практически не наблюдается.

Указанный факт позволяет сделать вывод о том, что процесс образования токопроводящих путей из частиц посеребренного никелевого порошка существенно отличается от аналогичного процесса, характерного для обычных порошков никеля. Можно предположить, что наблюдаемые электрические свойства пленок, наполненных посеребренным никелевым порошком, определяются особенностями его структурирования в полимерном связующем, обусловленными склонностью посеребренных никелевых частиц к залипанию [5], и при этом наполнитель становится как бы «самоструктурирующимся» во всем объеме исследуемой системы.

Московский институт инженеров
гражданской авиации

Поступила в редакцию
20 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, В. А. Монахов, В. А. Осипов, И. А. Остряков, Докл. АН СССР, 194, 632, 1970.
2. В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева, Докл. АН СССР, 199, 135, 1971.
3. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, Коллоидн. ж., 30, 13, 1968.
4. В. Е. Гуль, Н. Н. Туркова, М. Г. Голубева, Высокомолек. соед., Б13, 341, 1971.
5. Р. Хольм, Электрические контакты, Изд-во иностр. лит., 1961.

УДК 541.64:539.2:546.21

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НА РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

С. Г. Кирюшин, О. Е. Якимченко, Ю. А. Шляпников,
Г. Б. Нарийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев

Скорость окисления полимеров сильно зависит от концентрации растворенного в них кислорода. Известно, что растворимость и коэффициент диффузии газа в полимере зависят от степени кристалличности [1], способа приготовления образцов и связанной с ним надмолекулярной структуры [2, 3]. Даже образцы аморфного полистирола, приготовленные из раствора и имеющие рыхлую дефектную структуру, при одинаковых условиях растворяют в 5–6 раз больше кислорода, чем образцы, полученные из расплава [4]. В настоящей работе двумя независимыми методами изучено влияние степени кристалличности, микротактичности и надмолекулярной структуры на растворимость кислорода в полипропилене.

Для получения образцов с различной надмолекулярной структурой использовали порошок полипропилена (ПП) «Моплен» с $M=88\ 000$ (таблица, образец 1). Пленки толщиной $l \approx 0,07$ мм мелкосферолитной структуры (диаметр сферолитов 5–10 мкм, образец 2) и крупносферолитной структуры (100–150 мкм, образец 3) приготовляли регулированием режима охлаждения расплава образца 1 [3]. Были также использованы пленка $l \approx 0,07$ мм из ПП марки DL-4 (т. пл. нерастворимой при 90° в гептане фракции 160° , теплота кристаллизации $\Delta H=7,7$ кал/г, образец 4) и пленка $l \approx 0,12$ мм марки DL-3 (т. пл. 167° , $\Delta H=14,7$ кал/г; образец 5), приготовленные охлаждением от 220° со скоростью 2 град/мин.

Влияние структуры ПП на растворимость кислорода

Образец, №	Вид образца полипропилена	Кристалличность по ИК-спектрам, %	Изотактичность по ИК-спектрам, %	G час-тиц на 100 эв	S (при 20° по методу [6]), см ³ /см ³ *	S (при 20° по методу [4]), см ³ /см ³ *	ΔH_s° , ккал/моль
1	Порошок («Моплен»)	72 ± 4	94	2,9	$0,030 \pm 0,003$	$0,072 \pm 0,009$	—
2	Пленки (диаметр сферолитов 5—10 мкм; «Моплен»)	63 ± 2	94	3,2	$0,069 \pm 0,007$	$0,049 \pm 0,006$	$0,3 \pm 0,1$
3	Пленки (диаметр сферолитов 100—150 мкм; «Моплен»)	63 ± 2	94	2,9	$0,054 \pm 0,005$	$0,041 \pm 0,006$	$0,3 \pm 0,1$
4	Пленки (DL-4)	$42,5 \pm 2$	56	3,2	$0,104 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,012$	$0,3 \pm 0,1$
5	Пленки (DL-3)	57 ± 2	72		$0,082 \pm 0,008$		
6	Пленки атактического ПП	20 ± 2	17	3,5	$0,139 \pm 0,013$	$0,16 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,4$

* Нормальные температура и давление.

Пленку $l \approx 0,05$ мм атактического ПП с $M = 25\ 000$ (образец 6) прессовали в вакууме при 150° с последующим прогревом при 200° в течение 30 мин. Образцы 1—3 отжигали в вакууме при 145° 8 час. Степень изотактичности и кристалличности образцов ПП, определенная по ИК-спектрам [5], приведена в таблице.

Растворимость кислорода в ПП определяли по газовыделению [6] и степени превращения алкильных радикалов в перекисные [4]. В первом случае образцы ПП предварительно выдерживали в вакууме, насыщали O_2 при давлениях 20—450 тор, затем резко охлаждали до -80° . Экспериментально было показано, что при этих температурах макродиффузия O_2 через поверхность полимера пренебрежимо мала. Количество кислорода, растворенного в образце, определяли по повышению давления в предварительно вакуумированной камере после быстрого нагрева образца до комнатной температуры. При этом отдельно определяли количество газа, адсорбированного поверхностью заранее охлажденного образца при -80° . Доля адсорбции составила 10—20% общей сорбции в случае пленок и 55% — в случае порошка. Ошибка метода $\pm 10\%$.

При определении растворимости по степени превращения алкильных радикалов [4] предварительно вакуумированные образцы насыщали кислородом при комнатной температуре и резко охлаждали до -196° . Далее образцы облучали при -196° на γ -источнике Co^{60} дозой меньше 1 Мрад. В образцах ПП различной степени кристалличности и надмолекулярной структуры спектры ЭПР образовавшихся радикалов R^\bullet отличаются несущественно и хорошо совпадают с описанными в литературе [7]. Радиационные выходы приведены в таблице. При разогреве образцов до -120° протекает реакция присоединения кислорода к радикалам R^\bullet с образованием RO_2^\bullet . Сопоставлением кинетики исчезновения R^\bullet и возникновения RO_2^\bullet , а также независимо методом дифференциального насыщения [4] показано, что форма спектра ЭПР радикалов R^\bullet в ходе реакции не меняется, и, следовательно, лимитирующей стадией при образовании RO_2^\bullet является диффузия кислорода. Напуск кислорода в вакуумированные образцы после γ -радиолиза показал, что до -120 — -110° реакцией радикалов с кислородом, диффундирующими с поверхности, можно пренебречь. Количество растворенного кислорода определяли методом ЭПР по максимальному числу перекисных радикалов, которые могут образоваться в ходе реакции, если концентрация растворенного кислорода составляет 10—50% концентрации образовавшихся при радиолизе радикалов. Относительная ошибка измерения $\pm 15\%$, максимальная ошибка в измерении абсолютных значений концентраций $\pm 30\%$.

Во всех образцах ПП количество растворенного кислорода пропорционально давлению в газовой фазе. Значения растворимости, найденные двумя методами, приведены в таблице *. На рисунке, а приведена зависимость растворимости O_2 при 20° от степени кристалличности α . Растворимость кислорода пропорциональна доле аморфной части полимера. Зависи-

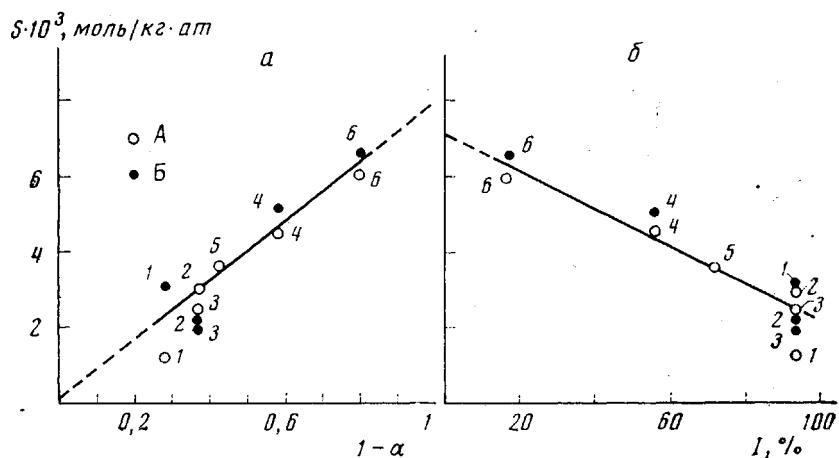
* Расчет плотности d образцов ПП различной степени кристалличности α проводили по формуле [8]: $d = d_a d_k [d_k - \alpha(d_k - d_a)]^{-1}$ ($d_a = 0,8515$ г/см³, $d_k = 0,936$ г/см³ — плотности аморфного и полностью кристаллического ПП соответственно).

мость растворимости S от степени кристалличности α при 20° в интервале $0,2 \leq \alpha \leq 0,72$ описывается эмпирической формулой

$$S = (8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} (1 - \alpha) \text{ моль/кг·атм} \quad (1)$$

Разброс в экспериментальных значениях растворимости, по-видимому, отражает влияние других параметров структуры. Так, например, величины растворимости O_2 в мелко- и крупносферолитных образцах ПП, найденные в рамках каждого метода, несколько различаются: в мелкосферолитных образцах растворимость O_2 больше.

Из линейной зависимости (1) для пленок, приготовленных из расплава, выпадают значения растворимости для порошка ПП-1. Это может быть связано с тем, что промышленный порошок ПП-1, полученный из раствора, имеет большую пористость, что по-разному оказывается на использованных методах измерения.



Зависимость растворимости кислорода от содержания аморфной фазы в ПП при 20° (а) и от степени изотактичности I ПП (б); цифрами обозначена растворимость O_2 в образцах ПП различной структуры (нумерация соответствует таблице); А — измерено методом газовыделения [6] и Б — по образованию RO_2^+ [4]

Кристалличность ПП зависит от степени его изотактичности. Растворимость O_2 также в первом приближении является линейной функцией степени изотактичности ПП (рисунок, б). Однако эта зависимость относительно слабая: измерение степени изотактичности от 0 до 100% (экстраполяция) сопровождается изменением растворимости всего в 3 раза. Растворимость кислорода в полностью кристаллическом ПП, определенная экстраполяцией к $\alpha=1$ (рисунок, а), по крайней мере на порядок меньше, чем в аморфной фазе, в то же время экстраполяция к 100% изотактичности (рисунок, б) дает более высокую предельную растворимость $S \approx 2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·атм. Имеющиеся данные не позволяют решить вопрос о том, будет ли растворимость в полностью кристаллическом ПП ниже этой величины. Температурную зависимость растворимости O_2 в ПП определяли методом газовыделения в интервале температур $20-85^\circ$. Определение растворимости при более высоких температурах затруднено из-за поглощения кислорода в результате термоокислительной деструкции ПП. Для образцов 2-4 (таблица) $\Delta H_s = 0,3 \pm 0,1$ ккал/моль, а для образца 6 — $\Delta H_s = 2,4 \pm 0,4$ ккал/моль. Более высокое значение ΔH_s для атактического ПП может быть связано с более быстрым падением кристалличности при нагреве образцов.

Таким образом, растворимость O_2 в ПП линейно растет с увеличением содержания аморфной фазы, слабо зависит от размеров сферолитов и спо-

соба приготовления образцов. Растворимость O_2 в кристаллической фазе по крайней мере на порядок меньше растворимости в аморфной. Удовлетворительное совпадение констант растворимости кислорода, найденных двумя принципиально различными методами, свидетельствует о корректности обоих методов и о том, что весь растворенный в объеме O_2 может участвовать в пост-радиационном окислении твердого полипропилена.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
2. H. Yusuda, A. Peterlin, J. Appl. Polymer Sci., 17, 433, 1973.
3. С. Г. Кирюшкин, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., A14, 1715, 1972.
4. О. Е. Якимченко, И. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
5. W. Heinzel, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
6. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., A16, 605, 1974.
7. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, гл. 6.
8. Полипропилен, под ред. В. И. Пилиповского, И. К. Ярцева, «Химия», 1967, стр. 70.

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП В ВУЛКАНИЗАТАХ ПОЛИИЗОПРЕНА И ПОЛИБУТАДИЕНА

Е. А. Ильина, С. М. Кавун, З. Н. Тарасова

Ранее было показано, что центрами окислительной деструкции полидиенов являются алcoxирадикалы, образующиеся при распаде гидроперекисных групп [1]. До настоящего времени изучение кинетических закономерностей реакции распада гидроперекисей полимеров проводилось лишь на полиолефинах [2, 3]. Имеющиеся в литературе данные о распаде гидроперекисных групп в каучуках и вулканизатах весьма ограничены [4, 5] вследствие их высокой химической активности и экспериментальных трудностей, связанных с их определением в полимерной матрице.

Для накопления относительно высоких концентраций гидроперекиси полибутадиена (ПБ) и полизопрена (ПИ) был разработан следующий метод. Экстрагированные перекисные вулканизаты СКД и СКИ-3 истирали на приборе типа ИМИ-2 со стальным диском в качестве контртела. При механическом воздействии выступов истирающей поверхности на вулканизаты происходит разрушение материала. При этом, как было показано в [6], на поверхности отделяемых частиц образуются углеводородные радикалы, которые, реагируя с кислородом воздуха, согласно известной схеме окисления, превращаются в гидроперекисные группы* [7]. Преимущество этой методики заключается в том, что гидроперекиси образуются при комнатной температуре, при которой реакция их распада протекает с невысокой скоростью. Это позволяет получить гидроперекиси в количествах, достаточных для исследования. Кроме того, полимерные гидроперекиси возникают только в поверхностном слое отделяемых частиц, что облегчает определение их содержания иодометрическим методом. Рассчитанные при этом концентрации являются условными величинами, поскольку количества гидроперекиси, содержащиеся в поверхностном слое, относят ко всему объему отделяемой частицы. Однако для изучения кинетических закономерностей используются отношения концентраций, поэтому это обстоятельство не оказывает влияния на результаты эксперимента. Реакцию распада гидроперекиси проводили в вакууме (10^{-4} тор) в диапазоне температур 80—130°.

* Образование циклических перекисей за счет реакции присоединения пероксирадикала к двойной связи соседнего мономерного звена мало вероятно [1].