

УДК 541.64:539.199

**О ВЛИЯНИИ КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА АВТОУСКОРЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер

Переход от равновесных компактных конформаций сегментов макромолекул в аморфной фазе изотропного полимера к вытянутым конформациям в ориентированных образцах приводит к резкому падению выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода при окислении. Поскольку гидроперекись является агентом, разветвляющим кинетические цепи окисления, падение ее выхода на моль поглощенного кислорода приводит к уменьшению фактора автоускорения процесса и наблюдаемому в эксперименте значительному росту индукционного периода окисления. Химическая релаксация напряжения в ориентированных образцах, происходящая в процессе окисления и связанная с разрывом напряженных макромолекул, приводит к возрастанию выхода гидроперекиси до значений, характерных для изотропных образцов.

В работах [1, 2] было показано, что начальная скорость поглощения кислорода и накопления кислородсодержащих функциональных групп резко падает при одноосной ориентации пленок ПП, причем уменьшение скорости окисления не связано с изменением степени кристалличности или растворимости кислорода, а симбатно падению средней молекулярной подвижности в аморфной фазе ориентированного полимера с ростом степени вытяжки. Представляло интерес выяснить, как изменяются скорости отдельных элементарных стадий окисления ПП при его ориентационной вытяжке. В работе [3] было показано, что вероятность передачи кинетической цепи окисления на напряженную вытянутую макромолекулу с низкой конформационной подвижностью меньше, чем на макромолекулу, находящуюся в равновесной свернутой конформации, т. е. константа k_2 реакции отрыва атома водорода от основной цепи полимера пероксирадикалом различается для ненапряженных и напряженных макромолекул в аморфной фазе. В реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH}^{k_2} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^{\cdot}$ образуется гидроперекись ПП (ее концентрацию обозначим через Π), играющая важнейшую роль в процессе окисления полимера, поскольку она является продуктом, на котором происходит разветвление кинетической цепи окисления, и в изотропном полимере уже при небольших временах окисления становится основным источником инициирования радикалов [4]. Поскольку скорость этой реакции зависит от конформации макромолекул, брутто-скорость образования гидроперекиси должна различаться для образцов с разным распределением макромолекул по конформациям и средней конформационной подвижностью. В работе [1] действительно было показано, что начальная скорость накопления гидроперекиси резко падает при одноосной ориентации ПП и с ростом степени вытяжки. Для сильно напряженных образцов происходит падение скорости образования гидроперекиси больше, чем на полтора порядка по отношению к изотропным образцам. В настоящей работе изучена природа этого явления.

Известно, что при окислении полимеров в твердой фазе, в отличие от жидкокристаллического окисления, выход гидроперекиси на моль поглощенного

кислорода α меньше единицы [5]. Значение α определяется отношением скорости реакции образования гидроперекиси к сумме скоростей всех реакций, в которых происходит поглощение кислорода. Поэтому сравнение значений α для образцов с различной степенью ориентационной вытяжки характеризует вероятность образования гидроперекиси в системах, различающихся распределением макромолекул по конформациям и средней конформационной подвижностью.

Параметр α можно определить из данных по кинетике поглощения кислорода и накопления гидроперекиси следующим образом.

Изменение концентрации гидроперекиси в процессе окисления описывается уравнением

$$\frac{d\Pi}{dt} = \alpha w_{O_2} - k_3 \Pi, \quad (1)$$

где w_{O_2} — скорость поглощения кислорода, k_3 — константа скорости разложения гидроперекиси.

Кинетические кривые поглощения кислорода на автокаталитическом участке можно аппроксимировать параболами [2]. В этом случае

$$w_{O_2} = b^2(t - t_0), \quad (2)$$

где b — угол наклона линейной аноморфозы, t_0 — отрезок, отсекаемый ею на оси абсцисс. Интегрирование уравнения (1) при начальных условиях $\Pi=0$ при $t=0$ с учетом (2) дает

$$\alpha = \frac{\Pi_i k_3^2}{2b^2[k_3(t-t_0)-1 + e^{-k_3 t} + t_0 k_3^2 e^{-k_3 t}]} \quad (3)$$

Пренебрегая членами, содержащими экспоненту, и, учитывая, что $\Delta n_{O_2} = b^2(t - t_0)^2$, имеем окончательно

$$\alpha = \frac{\Pi_i k_3^2 (t - t_0)^2}{2\Delta n_{O_2} [k_3(t - t_0) - 1]} \quad (4)$$

где Δn_{O_2} — концентрация поглощенного кислорода к моменту времени t . Эта формула справедлива для автокаталитического участка кинетической кривой. При достижении максимальной концентрации гидроперекиси в уравнении (1) можно положить $d\Pi/dt=0$, тогда

$$\alpha = \frac{k_3 \Pi_{\max}}{w_{O_2, \max}} \quad (5)$$

По формуле (4) в настоящей работе были определены значения α для всех образцов при концентрации поглощенного кислорода $\Delta n_{O_2}=0,5$ моль/кг и для образцов ПП-9 и ПП-12 при $\Delta n_{O_2}=1,25$ моль/кг. Значения α для образцов ПП-0 и ПП-4 при $\Delta n_{O_2}=1,25$ моль/кг были определены по формуле (5).

В работе использовали неингибированный ПП производства фирмы «Монтэдисон» с $[\eta]=1,53$ в тетрагидрофуране при 135° и плотностью $0,92$ г/см 3 . Пленки прессовали и подвергали ориентационной вытяжке при 130° по методикам, описанным в работе [1]. В зависимости от напряжения получали следующие степени вытяжки λ : 450 (ПП-4,5), 700 (ПП-7), 900 (ПП-9) и 1200% (ПП-12). Изотропный образец обозначаем ПП-0. Образцы окисляли в изометрических условиях в специальных рамках при 130° и давлении кислорода 600 тор в циркуляционной установке с конвекционным насосом. Окисление прерывали после поглощения образцами кислорода в концентрациях 0,5 и 1,25 моль/кг. В этих образцах определяли концентрацию гидроперекиси по методике, описанной в [6].

Изучение скорости распада гидроперекиси в вакууме при 130° для образцов ПП-0, ПП-9 и ПП-12 при начальной концентрации порядка 0,2 моль/кг показало, что константы k_3 практически не различаются и равны $0,95 \cdot 10^{-3}$ сек $^{-1}$.

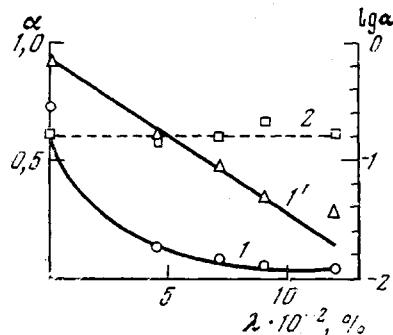
Кинетические параметры окисления ПП с различной степенью вытяжки и выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода

$\lambda \cdot 10^{-2}$, %	Δn_{O_2} , моль/кг	Π_t , моль/кг	t , мин.	t_0 , мин.	$(\frac{b \cdot 10^4}{\text{кг}})^{1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$	α	σ_t/σ_0 , %	$\tau_{\text{инд}}$, мин.
0	0,5	0,187	72	30	2,80	0,73	0,0	40
		0,030	99	50	2,40	0,13	12,5	75
		0,010	173	120	2,16	0,05	26,0	140
		0,005	233	135	1,25	0,04	35,0	170
0	1,25	0,455	97	30	2,80	0,61	0,0	
		0,406	135	50	2,40	0,61	0,0	
		0,284	203	120	2,16	0,67	11,0	
		0,244	243	147	1,92	0,62	14,0	

Как видно из таблицы, начальная скорость накопления гидроперекиси резко падает при ориентации полимера; в изотропном образце за 72 мин., необходимые для поглощения 0,5 моль $O_2/\text{кг}$ полимера, накапливается концентрация гидроперекиси 0,187 моль/кг, а в минимально ориентированном образце ПП-4,5 накапливающаяся за это время концентрация гидроперекиси примерно на порядок ниже, и она продолжает падать с ростом степени вытяжки: в образце ПП-9 за время, в 2,5 раза большее, накапливается в 17 раз меньше гидроперекиси, чем в ПП-0.

Важно отметить, что падение скорости накопления гидроперекиси связано с падением выхода ее на моль поглощенного кислорода. Рассчитанные по формуле (4) значения α приведены в таблице. Резкое падение α (более чем в 5 раз) происходит сразу же при переходе от изотропных образцов к минимально ориентированному (рисунок); оно связано, очевидно, с переходом от равновесных свернутых конформаций макромолекул в аморфной фазе изотропного образца к неравновесным вытянутым конформациям в ориентированных пленках. Наличие в аморфной фазе ориентированных образцов макромолекул в вытянутых конформациях подтверждается размораживанием усадочных напряжений при нагревании ориентированных образцов в изометрических условиях [2].

Ответственность вытянутых конформаций макромолекул за низкие значения α подтверждается ростом этого параметра в ходе окисления ориентированных образцов. В изотропном полимере α несколько уменьшается при повышении концентрации поглощенного кислорода от 0,5 до 1,25 моль/кг; в отличие от этого, в ориентированных образцах α растет в ходе окисления, достигая значений, характерных для изотропного полимера; в результате максимальные концентрации гидроперекиси не различаются в изотропном и ориентированном образцах (так же как и максимальные скорости поглощения кислорода; при расчете α по формуле (5) использовали значение $w_{\text{макс}} = 6,9 \cdot 10^4 \text{ моль/кг} \cdot \text{сек}$). Возрастание α в ходе окисления ориентированных образцов связано, очевидно, с разрывом макромолекул, находившихся в вытянутых конформациях, после чего восстанавливаются равновесные свернутые конформации макромолекул в аморф-



Зависимость α (1, 2) и $\lg \alpha$ (1') от степени вытяжки λ при концентрации поглощенного кислорода 0,5 (1, 1') и 1,25 моль/кг (2)

ной фазе (химическая релаксация). О разрыве вытянутых макромолекул свидетельствует падение прочности с ростом степени окисления ориентированных образцов [3]. Значения относительной прочности образцов σ_t/σ_0 (σ_0 — прочность до окисления), приведенные в таблице, характеризуют долю недеструктированных вытянутых проходных цепей, несущих нагрузку. Из таблицы видно, что значения α тем ниже, чем больше доля макромолекул, сохранивших вытянутые конформации (необходимо также учесть, что в исходных ориентированных образцах весовая доля вытянутых цепей в аморфной фазе тем выше, чем большее степень вытяжки [3, 7]). При увеличении концентрации поглощенного кислорода от 0,5 до 1,25 моль/кг доля сохранивших вытянутые конформации цепей резко падает, а значение α возрастает; после разрыва всех вытянутых макромолекул α в ориентированных и изотропном образцах не различаются. Таким образом, из изложенного экспериментального материала вытекает, что низкий выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода в ориентированных образцах связан с наличием макромолекул в неравновесных вытянутых конформациях.

С точки зрения представлений, развивающихся в [5, 8], низкие значения α в ориентированных образцах можно объяснить тем, что при уменьшении вероятности передачи кинетической цепи на напряженные вытянутые макромолекулы растет вероятность развития реакции окисления вдоль отдельных ненапряженных макромолекул с образованием длинных неустойчивых гидроперекисных блоков, распадающихся при «возвратном» движении кинетической цепи без изменения числа радикалов в системе.

Альтернативное объяснение заключается в том, что напряженные вытянутые цепи разделяют аморфную фазу полимера на «микрореакторы» с более высокими локальными концентрациями радикалов, чем в изотропном полимере [3]. Это может привести к изменению основного направления реакции: к уменьшению длины «гидроперекисной» кинетической цепи и возрастанию доли кислорода, поглощенного в реакциях, не связанных с образованием гидроперекиси (например, в реакциях с участием RO[·]-радикалов, образующихся по механизму Рассела [9]). В этом случае

$$\alpha = \frac{w_2}{(\sum_i w_i) + w_2} \quad (6)$$

$$\frac{w_2}{\sum_i w_i} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (7)$$

где w_2 — скорость реакции (2), $\sum w_i$ — сумма скоростей остальных реакций, в которых происходит поглощение кислорода. Подставляя значение α при $\Delta n_{O_2}=0,5$ моль/кг в формулу (7), получим, что в изотропном полимере скорость образования гидроперекиси примерно в 2,7 раза выше, чем сумма скоростей всех остальных реакций, сопровождающихся поглощением кислорода; в ориентированных образцах ПП-9 и ПП-12, напротив, на начальной стадии окисления скорость образования гидроперекиси составляет лишь 4–5% от суммы скоростей других направлений реакций, идущих с поглощением кислорода.

Уменьшение выхода разветвляющего продукта на моль поглощенного кислорода должно приводить к уменьшению фактора автоускорения цепной реакции: α можно внести в качестве сомножителя в величину δ' , характеризующую вероятность вырожденного разветвления кинетической цепи: $\delta'=\alpha \cdot \delta$, где δ — вероятность выхода радикалов из клетки при распаде одной молекулы гидроперекиси. Тогда фактор автоускорения реакции Φ можно записать так

$$\Phi = \left\{ \frac{k_2^2 \alpha \delta k_3}{2k_4} [RH]^3 \right\}^{1/2}, \quad (8)$$

где k_4 — константа скорости квадратичного обрыва кинетической цепи. Уменьшение Φ в результате понижения α с ростом степени вытяжки приводит к наблюдаемому в эксперименте росту индукционного периода (таблица) и времени выхода реакции на стационарный режим при ориентации полимера.

Суммируя изложенное выше, различия в кинетике окисления изотропных образцов и образцов с разной степенью ориентационной вытяжки можно объяснить следующим образом. При малых степенях окисления, когда в ориентированных образцах имеется относительно высокая (зависящая от степени вытяжки) концентрация макромолекул, имеющих вытянутые конформации, низкий выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода и связанная с этим низкая скорость накопления гидроперекиси приводят к низким значениям фактора автоускорения реакции, в результате чего растет индукционный период окисления. Однако в процессе окисления вытянутые макромолекулы постепенно рвутся и принимают свернутые конформации, при этом растут выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода и соответственно фактор автоускорения. При глубоком окислении, сопровождающемся разрывом всех вытянутых цепей в ориентированных пленках, достигается стационарная концентрация гидроперекиси, не отличающаяся от таковой в изотропных. При этом исчезают и различия в кинетике поглощения кислорода ориентированными и изотропными пленками.

Таким образом, изменение конформации макромолекул в аморфной фазе полимера — переход от свернутых конформаций к вытянутым — является способом ингибирования процесса окисления, основанным на снижении скорости образования продукта, разветвляющего кинетические цепи. При этом продолжительность индукционного периода окисления зависит от начального соотношения концентраций макромолекул, находящихся в свернутых и вытянутых конформациях, которое можно регулировать, меняя степень ориентационной вытяжки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1975.
2. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2069, 1976.
3. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 143, 1976.
4. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Москва, 1958.
5. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
6. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 350, 1974.
7. G. Meinel, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 6, A-2, 587, 1968.
8. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1374, 1975.
9. G. A. Russel, Chem., Ind. 49, 1483, 1956.