

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1977

УДК 541.64 : 539.2

### О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

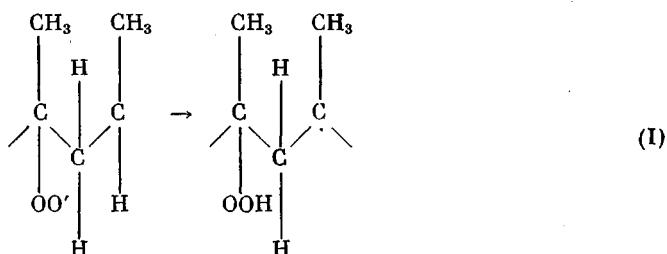
*Ranoporm H. Я., Miller B. B.*

Предложена схема цепного окисления изотактического полипропилена (ИПП), учитывающая индуцированный распад гидроперекисной группы под действием находящегося к ней в  $\beta$ -положении алкильного радикала. Показано, что эта схема удовлетворительно описывает экспериментальные результаты; возрастание индукционного периода окисления при ориентации ИПП (или изменении структуры изотропных пленок) связано с возрастанием доли индуцированного распада гидроперекиси, не приводящего к вырожденному разветвлению кинетических цепей. Зная индукционный период окисления для одного образца и значения выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, можно предсказывать в этих условиях индукционный период окисления любых образцов, пользуясь эмпирическим соотношением  $\tau_{\text{инд}} \cdot \bar{\alpha} = \text{const}$ .

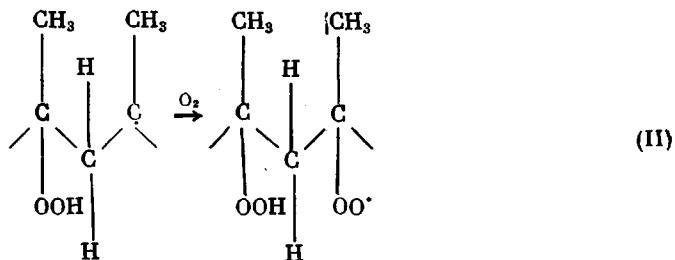
В результате работ последнего десятилетия стало очевидным, что кинетика радикальных реакций в твердых полимерах тесно связана с молекулярной подвижностью матрицы. Реальный полимер представляет собой микрогетерогенную систему с широким распределением сегментов макромолекул по частотам молекулярных движений. Меняя надмолекулярную структуру полимера, можно менять характер этого распределения и таким образом влиять на скорость протекающих в полимере радикальных процессов, в частности процессов термоокислительной деструкции. Это создает физическую основу для разработки структурных методов стабилизации полимеров. Возможность изменения начальной скорости окисления при изменении надмолекулярной структуры изотактического полипропилена (ИПП) и поли-4-метилпентена-1 была продемонстрирована в [1—3]. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о механизме связи структуры полимера с кинетикой его термоокисления, о той стадии радикально-цепного процесса, на которую изменение структуры полимера влияет в первую очередь. В [1, 2] была высказана гипотеза об изменении скорости линейного обрыва кинетических цепей и связанном с этим изменении начальной скорости окисления при переходе от мелкосферолитных к крупносферолитным образцам ИПП; в этих работах, однако, в качестве объектов исследования использовали изотропные пленки, отсутствие данных о структуре которых не давало возможности проверить справедливость этой гипотезы. Проведенное в [4—7, 18] детальное исследование кинетики окисления ориентированного ИПП в режиме автоокисления и низкотемпературного инициированного окисления позволило нам в настоящей работе сделать некоторые заключения о механизме связи между надмолекулярной структурой полимера и его термоокислительной стабильностью и предложить схему цепного окисления, учитывающую и описывающую эту связь.

Остановимся сначала на гипотезе о линейном обрыве кинетических цепей. В [4, 5] было показано, что ориентационная вытяжка ИПП, так же как переход от мелко- к крупносферолитной структуре изотропных образцов, приводит к заметному увеличению периода индукции окисления полимера; после отжига ориентированных пленок при температуре, близкой к температуре плавления, индукционный период вновь сокращается до значений, характерных для изотропных образцов. Согласно представлениям, развиваемым в [1, 2], вероятность линейного обрыва тем выше, чем меньше размер аморфной прослойки между кристаллитами и чем крупнее и совершеннее сами кристаллиты. Известно, что размер аморфной прослойки мало меняется при отжиге ориентированного ИПП, а размер и совершенство структуры кристаллитов существенно возрастают [8]. Согласно [1, 2], вероятность линейного обрыва и соответственно индукционный период окисления должны были бы возрастать при отжиге, а не падать, как это наблюдается экспериментально. Следовательно, увеличение индукционного периода окисления при ориентационной вытяжке ИПП нельзя объяснить возрастанием скорости линейного обрыва кинетических цепей.

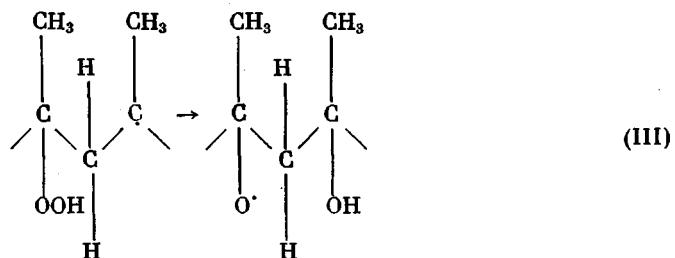
Каковы же причины изменения начальной скорости окисления при изменении структуры ИПП? Исследование кинетики образования гидроперекиси как в режиме автоокисления, так и в режиме низкотемпературного инициированного окисления показало, что начальная скорость образования гидроперекиси резко падает при ориентации полимера [4—7, 18]; уменьшение скорости образования гидроперекиси в 2,5 раза наблюдается также при переходе от мелкосферолитных к крупносферолитным изотропным образцам ( $\gamma$ -радиолиз при комнатной температуре). Эффект не связан с изменением скорости первичного инициирования реакции окисления или скорости термического распада гидроперекиси, а вызван уменьшением выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода  $\alpha$ . В ориентированном ИПП в реакции продолжения кинетической цепи вместо гидроперекисных образуются в основном гидроксильные группы; это означает, что существенную роль в процессе окисления ориентированного полимера играют алcoxсирадикалы. Поскольку гидроксильные группы образуются в реакции, имеющей порядок 0,5 по скорости инициирования [18], возникновение алcoxсирадикалов в окисляющемся ориентированном полимере не связано с реакцией «безобрывного» взаимодействия перекисных радикалов [9] (в этом случае должен был бы наблюдаться первый порядок скорости образования гидроксильных групп по скорости инициирования). Маловероятен также мономолекулярный распад перекисных радикалов: эта реакция в газовой фазе происходит только при высоких температурах, имеет большую энергию активации и вряд ли может обеспечить наблюдаемые нами скорости поглощения кислорода [10]. Наиболее вероятным путем образования алcoxсирадикалов представляется нам предложенный в работе [11] механизм индуцированного распада гидроперекиси под действием алкильного радикала, находящегося в  $\beta$ -положении к атому углерода, несущему гидроперекисную группу. В работе [12] показано, что развитие кинетической цепи окисления в ИПП, так же как в его низкомолекулярных моделях [13], происходит в основном путем отрыва пероксирадикалом атома водорода от  $\beta$ -углеродного атома той же макромолекулы



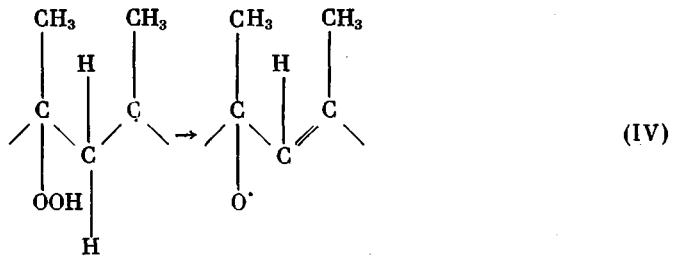
Образующийся при этом радикал может либо присоединить кислород и превратиться в перекисный



либо изомеризоваться, давая алкооксирадикал как продукт индуцированного распада гидроперекиси, например, по схеме



Не исключено также, что в результате ослабления C—H-связи в  $\beta$ -положении к алкильному радикалу облегчается бимолекулярный распад гидроперекисной группы с замыканием двойной связи (такая реакция энергетически выгодна)



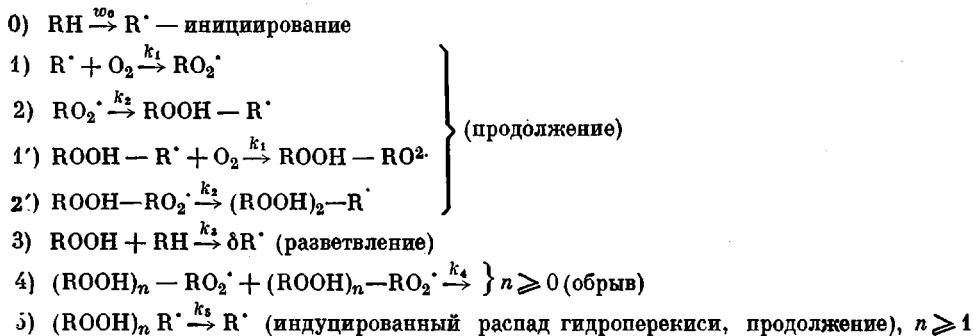
В рамках предложенной схемы выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода будет определяться конкуренцией реакций присоединения кислорода к алкильному радикалу и его изомеризации:

$$\alpha = \frac{w_{R^\cdot + O_2}}{w_{R^\cdot + O_2} + w_{R^\cdot + ROOH}} = \frac{k_{R^\cdot + O_2} [O_2]}{k_{R^\cdot + O_2} [O_2] + k_{R^\cdot + ROOH}} \quad (V)$$

В низкомолекулярных аналогах ПП в жидкой фазе конкуренция этих реакций проявляется при давлениях кислорода, меньших 200 тор [13]; при больших давлениях кислорода скорость реакции индуцированного распада гидроперекиси преенебрежимо мала по сравнению со скоростью реакции  $R^\cdot + O_2$ . Оценка по данным работы [13] дает для мономолекулярной константы скорости индуцированного распада гидроперекиси при комнатной температуре значение порядка  $10^4$  сек $^{-1}$ . Присоединение кислорода к алкильным радикалам в ИПП протекает в микродиффузационном режиме [14]; диффузионные константы в различных областях аморфной фазы ИПП могут различаться на несколько порядков; среднее значение константы скорости реакции  $R^\cdot + O_2$  в изотропном ИПП, оцененное по данным работы [14], составляет при комнатной температуре  $\sim 10^7$  кг/моль·сек, что дает для скорости реакции при  $P_{O_2}=600$  тор значение порядка  $6 \cdot 10^4$  сек $^{-1}$ , всего в несколько раз превосходящее скорость индуцированного распада гидроперекиси.

При ориентационной вытяжке ИПП скорость диффузии газов резко падает [15]; при переходе от изотропных к высокоориентированным образцам с  $\lambda=9$  скорость диффузии газа падает почти на порядок. Это должно приводить к уменьшению скорости реакции  $R^\cdot + O_2$  и соответственно выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, что и наблюдается экспериментально [3, 4]. Индуцированный распад гидроперекиси протекает без изменения числа радикалов в системе, поэтому лишь доля  $\alpha$  от всей гидроперекиси, образующейся в реакции (I), становится источником вырожденного разветвления кинетических цепей.

Исходя из изложенного выше, в окисляющем ИПП можно выделить два кинетически неэквивалентных типа алкильных радикалов: радикалы  $R^\cdot$ , не вызывающие индуцированного распада гидроперекиси, и радикалы  $(ROOH)^\cdot - R^\cdot$ , изомеризация которых сопровождается ее распадом. С учетом преимущественно внутримолекулярного продолжения кинетических цепей и индуцированного распада гидроперекиси кинетическую схему окисления ИПП можно представить следующим образом:



Считая все перекисные радикалы кинетически эквивалентными и учитывая, что только гидроперекись типа  $(ROOH)_n - RO_2^\cdot$ , где  $n \geq 1$ , принимает участие в разветвлении кинетических цепей, систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику реакции, можно представить следующим образом:

$$d(\Sigma[RO_2^\cdot])/dt = k_1[O_2]\Sigma[R^\cdot] - k_2\Sigma[RO_2^\cdot] - k_4(\Sigma[RO_2^\cdot])^2 \quad (VI)$$

$$d(\Sigma[R^\cdot])/dt = w_0 + \delta k_3[RH][ROOH] + k_2\Sigma[RO_2^\cdot] - k_1[O_2]\Sigma[R^\cdot] \quad (VII)$$

$$\begin{aligned}
 d[ROOH]/dt &= k_2\Sigma[RO_2^\cdot] - k_5[(ROOH)_n - R^\cdot] - \\
 &- k_3[RH][ROOH]
 \end{aligned} \quad (VIII)$$

Применяя метод квазистационарных концентраций, получим с учетом (V)

$$d\Sigma[RO_2^\cdot]/dt = w_0 + \delta k_3[RH][ROOH] - k_4(\Sigma[RO_2^\cdot])^2 \quad (IX)$$

$$d[ROOH]/dt = \alpha k_2\Sigma[RO_2^\cdot] - k_3[ROOH][RH] \quad (X)$$

Отсюда, считая значение  $\alpha$  постоянным на начальной стадии реакции, получаем

$$[ROOH] = \frac{\alpha^2 \delta k_2^2}{k_3 k_4 [RH]} \left( 1 - e^{-\frac{k_4 [RH]}{2} t} \right)^2 \quad (XI)$$

и

$$\Sigma[RO_2^\cdot] = \frac{\alpha \delta k_2}{k_4} \left( 1 - e^{-\frac{k_4 [RH]}{2} t} \right) \quad (XII)$$

Учитывая, что

$$d\Delta O_2/dt = \delta k_3[RH][ROOH] + k_2\Sigma[RO_2^\cdot] \quad (XIII)$$

получим после интегрирования уравнения (XIII) и выполнения соответствующих преобразований

$$\Delta O_2 = \frac{1}{4} \frac{\alpha k_2^2 \delta k_3 [RH]}{k_4} t^2 \quad (XIV)$$

В работе [5] мы показали, что кинетика поглощения кислорода ИПП с различной степенью вытяжки, по истечении времени  $t_0$ , зависящего от степени вытяжки, действительно хорошо описывается параболической зависимостью.

Уравнения (XI) и (XIV) были выведены в предположении, что основным источником инициирования радикалов является термический распад гидроперекиси. На начальной стадии реакции, когда концентрация гидроперекиси еще очень мала, скорость вырожденного разветвления меньше  $w_0$ , и при малых  $w_0$  условие квазистационарности по концентрациям радикалов может не выполняться\*. В этом случае [16]

$$[ROOH] = \alpha k_2 w_0 t^2 \quad (XVI)$$

Разумно предположить, что для образцов с различной степенью вытяжки время  $t_0$  соответствует накоплению определенной одинаковой концентрации гидроперекиси, при которой ее термический распад становится основным источником инициирования радикалов. Полагая, что  $w_0$  и  $k_2$  не зависят от степени вытяжки, получаем

$$t_0 \sqrt{\alpha} = \text{const} \quad (XVII)$$

При  $t > t_0$  кинетика реакции описывается уравнением (XIV). Если определить индукционный период реакции как время, необходимое для поглощения заданной малой концентрации кислорода ( $4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг в наших экспериментах [5]), то на основании уравнения (XIV) можно записать

$$(\Delta O_2)_{t=\tau_{\text{инд}}} = \frac{\alpha k_2^2 \delta k_3 [RH]}{4k_4} (\tau_{\text{инд}} - t_0)^2, \quad (XVIII)$$

откуда, полагая  $k_2^2 \delta k_3 [RH]/k_4$  не зависящим от степени вытяжки, получаем

$$(\tau_{\text{инд}} - t_0) \sqrt{\alpha} = \text{const} \quad (XIX)$$

Сопоставляя (XVII) и (XIX), имеем окончательно

$$\tau_{\text{инд}} \cdot \sqrt{\alpha} = \text{const} \quad (XX)$$

Как видно из таблицы, условия (XVII) и (XX) удовлетворительно выполняются.

Значения  $t_0 \sqrt{\alpha}$  и  $\tau_{\text{инд}} \cdot \sqrt{\alpha}$  в пленках ИПП с различной степенью вытяжки  
(130°,  $p_{O_2} = 600$  torr)

$\lambda \cdot 10^{-2}$ , %	$t_0 \sqrt{\alpha}$ , мин.	$\tau_{\text{инд}} \cdot \sqrt{\alpha}$ , мин.
0,0	25,4	35,2
4,5	18,0	27,0
9,0	26,8	31,2
12,0	27,0	34,0

\* Обрыв кинетических полей в твердых полиолефинах протекает, по-видимому, в результате эстафетной передачи свободной валентности, катализированной низкомолекулярными радикалами [17], возникающими в реакции низкомолекулярных продуктов распада гидроперекиси с макрорадикалами. В начале реакции, когда скорость распада гидроперекиси ничтожно мала, практически отсутствует источник легких радикалов; скорость обрыва кинетических цепей при этом падает на 5–6 порядков. Время достижения стационарной концентрации радикалов в этом случае можно оценить следующим образом:

$$t \approx (4w_0 k_4)^{-1/2} \approx 10^3 \text{ сек.} \quad (XV)$$

что соизмеримо с  $t_0$ .

При  $t \gg \tau_{\text{инд}}$  в образцах с разной степенью вытяжки начинают различаться параметры  $k_2^2 \delta k_3 [\text{RH}] / k_4$  из-за качественных различий в составе твердых продуктов окисления (в изотропном образце преобладают гидроперекисные, в ориентированных — гидроксильные группы), и условие  $t_{[\text{O}_2]=N} \cdot \sqrt{\alpha} = \text{const}$  перестает выполняться.

В [6] мы экспериментально наблюдали экспоненциальную зависимость  $\alpha$  от  $\lambda$

$$\alpha = c' e^{-a' \lambda} \quad (\text{XXI})$$

Подставляя (XXI) в (XX), получаем после небольших преобразований

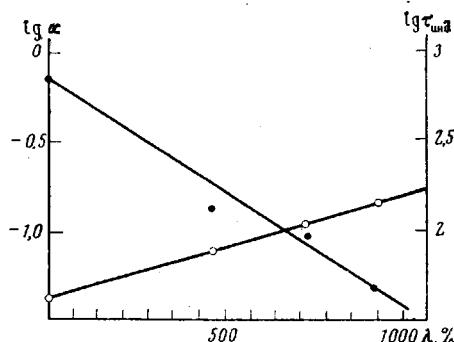
$$\tau_{\text{инд}} = c e^{a \lambda} \quad (\text{XXII})$$

где

$$a = a'/2 \quad (\text{XXIII})$$

Зависимость типа (XXII) мы экспериментально наблюдали в [5]. Как видно из рисунка, условие (XXIII) также хорошо выполняется: при  $130^\circ$  и  $P_{\text{O}_2} = 600 \text{ torr}$ ,  $a' = 1,28 \cdot 10^{-3}$ ,  $a = 0,56 \cdot 10^{-3}$ .

Зависимость выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода  $\alpha$  и индукционного периода окисления  $\tau_{\text{инд}}$  от степени вытяжки  $\lambda$  пленок ИПП ( $130^\circ$ ,  $P_{\text{O}_2} = 600 \text{ torr}$ )



Таким образом, предложенная в настоящей работе схема цепного окисления ИПП находит экспериментальное подтверждение, что может свидетельствовать в пользу положенных в ее основу гипотез. Можно считать твердо установленным, что «структурное ингибирование» реакции окисления ИПП связано со снижением выхода гидроперекиси — продукта, разветвляющего кинетические цепи, на моль поглощенного кислорода. Ориентационная вытяжка полимера при этом действует подобно химическим агентам, безрадикально разрушающим гидроперекиси (синергистам), т. е. является способом «стабилизации без стабилизаторов».

Тот факт, что при постоянной скорости инициирования скорость образования гидроперекиси в крупносферолитных пленках гораздо ниже, чем в мелкосферолитных, дает основания полагать, что изменение начальной скорости окисления при изменении надмолекулярной структуры изотропных образцов также связано с неодинаковым выходом гидроперекиси на моль поглощенного кислорода.

Институт химической физики  
АН ССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A14, 1552, 1972.
2. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 840, 1974.
3. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A17, 1243, 1975.
4. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2524, 1975.

5. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
  6. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2343, 1976.
  7. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 911, 1976.
  8. F. J. Balta-Colleja, A. Peterlin, Makromolek Chem., 141, 91, 1971.
  9. R. Hiatt, T. Mill, J. K. Castelman, J. Organ. Chem., 33, 1421, 1968.
  10. А. Б. Наалбандян, Н. М. Эмануэль, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, 1959.
  11. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
  12. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.
  13. T. Mill, G. Montorsi, Internat. J. Chem. Kinetics, 5, 119, 1973.
  14. О. Е. Якимченко, С. Г. Кирюшкин, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Шляпников, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2255.
  15. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B11, 57, 1975.
  16. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 341.
  17. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., B14, 714, 1972.
  18. Н. Я. Рапопорт, А. Ш. Гониашвили, М. С. Акутина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A19, № 10, 1977.
-