

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимида — новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. Г. Ли, Д. Штраффи, К. Невилл, Новые линейные полимеры, «Химия», 1972.
3. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. Л. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
4. Л. А. Лайус, Высокомолек. соед., А16, 2101, 1974.
5. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
6. E. Butta, S. de Petris, M. Pasquini, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
7. R. Ikeda, J. Polymer Sci., B4, 353, 1966.
8. A. B. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А10, 1401, 1968.
9. S. L. Cooper, A. D. Mair, A. V. Tobolsky, Text. Res. J., 35, 1110, 1965.
10. R. E. Coulehan, T. L. Pickering, Polymer Preprints, 12, 305, 1971.
11. Е. Г. Лурье, В. В. Коврига, М. Л. Лебединская, Механика полимеров, 1972, 45.
12. I. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bower, E. J. Traynor, SPE Trans., 5, 75, 1965.
13. G. A. Bernier, D. E. Kline, J. Appl. Polymer Sci., 12, 593, 1968.
14. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
15. И. И. Перепечко, А. Мирзакаримов, В. В. Родионов, В. Д. Воробьев, Высокомолек. соед., А16, 1648, 1974.
16. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, А. Г. Чернова, Н. К. Пинаева, Высокомолек. соед., Б18, 49, 1976.
17. М. Л. Лебединская, Л. Г. Казарян, В. В. Коврига, Е. Г. Лурье, В. Д. Воробьев, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Пласт. массы, 1974, № 5, 76.
18. А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.
19. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., Б15, 321, 1973.

УДК 541(64+127):539.199

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА КИНЕТИКУ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

В работах последних лет было показано, что скорость химических реакций, протекающих в твердом полимере, в значительной степени определяется интенсивностью молекулярных движений. Изменение молекулярной подвижности может достигаться введением в полимер низкомолекулярных соединений [1–4], ориентационной вытяжкой образца [5], химическими превращениями полимерных молекул, например при окислении [6], изменением степени кристалличности [7, 8]. В настоящей работе исследовано влияние молекулярной подвижности на кинетику как брутто-процесса низкотемпературного окисления твердого ПП, так и его отдельных стадий. Изменение молекулярной подвижности в довольно широком интервале достигалось путем введения в ПП о-дихлорбензола (ДХБ) — вещества, хорошо растворимого в ПП и инертного в реакциях окисления. Такое исследование полезно для детального анализа процесса распространения цепной реакции окисления в твердом полиолефине и, кроме того, дает представление о характере изменений кинетики термоокислительной деструкции полимера в присутствии пластифицирующих добавок в условиях, близких к условиям эксплуатации.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП производства фирмы «Montedison» (характеристическая вязкость $[\eta]_0$ в тетралине при $135^\circ = 1,53 \text{ дL/g}$, степень кристалличности $\chi = 0,60$). Приготовление образцов ПП, определение скорости инициирования по расходованию стабильного нитроксильного радикала и скорости окисления описаны в [9]. Концентрация гидроперекиси в исследуемых образцах составляла 0,1 моль/кг. Скорость гибели перекисных радикалов определяли нестационарным методом с ЭПР-регистрацией по кинетике их исчезновения при освещении образца ПП УФ-светом [4]; при генерации радикалов в пленке использовали светофильтр — раствор ДХБ в изооктане, чтобы исключить различие в поглощении

света пленками с разной концентрацией ДХБ. Очищенный фракционной перегонкой ДХБ (т. кип. 180,3°) вводили в ПП из газовой фазы при 50°, концентрацию ДХБ определяли спектроскопически (в порошке ПП — после вымывания изооктаном) на приборе Specord UV-VIS ($\varepsilon=352$ л/моль·см при $\lambda=305$ нм). Молекулярную подвижность характеризовали методом парамагнитного зонда [10] с использованием стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиридиноксила. Для введения радикала полимер после окисления выдерживали в парах радикала. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РА-100.

При введении ДХБ в ПП частота вращения зонда возрастает с увеличением концентрации растворителя. Наиболее чувствительным к изменению молекулярной подвижности является процесс гибели перекисных радикалов (рисунок, прямая 1); скорость инициирования и скорость поглощения кислорода (прямые 2 и 3) изменяются в исследованном интервале значительно слабее. Данные по изменению скорости инициирования при введении ДХБ принципиально не отличаются от опубликованных ранее [11].

Зная выражение для скорости инициированного окисления ПП $w = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \sqrt{w_n} [\text{RH}]$

(k_2 — константа скорости продолжения цепи, k_6 — константа скорости обрыва цепи, w_n — скорость инициирования), можно оценить влияние изменения молекулярной подвижности на скорость реакции продолжения цепи и величину параметра $k_2/\sqrt{k_6}$. Ниже приведены значения k_2 и $k_2/\sqrt{k_6}$, относенные к соответствующим параметрам чистого ПП (k_2^0 и $k_2^0/\sqrt{k_6^0}$) при некоторых значениях величины v/v^0 (v , v^0 — частоты вращения радикала-зонда в ПП

Зависимость скорости гибели перекисных радикалов (1), константы скорости инициирования (2) и скорости окисления (3) от частоты вращения радикала-зонда в ПП

с ДХБ и в чистом ПП соответственно). Значения величин k_6 , w и w_n при этих значениях v/v^0 получены интерполяцией экспериментальных данных рисунка *

v/v^0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
k_2/k_2^0	1,0	1,8	3,0	4,2	5,3
$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} / \frac{k_2^0}{\sqrt{k_6^0}}$	1,0	1,0	1,2	1,4	1,6

Из приведенных данных видно, что скорость реакции продолжения цепи достаточно сильно зависит от изменения молекулярной подвижности. Параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ в указанном интервале меняется не очень сильно, несмотря на значительные изменения составляющих его констант (при увеличении частоты вращения радикала-зонда в 5 раз k_6 возрастает в 11,4, а k_2 — в 5,3 раза).

Хотя молекулярная подвижность при окислении ПП падает [5], этот параметр, по-видимому, можно применять в достаточно широком интервале степеней окисления полимера.

* Приведенные соотношения относятся к температуре опытов по определению k_6 (25°). Значения w и w_n при этой температуре получены экстраполяцией значений, относящихся к 65°, на эту температуру с использованием величин энергий активации, определенных ранее [8]. Специальными опытами показано, что энергии активации инициирования и окисления практически не меняются в использованном интервале концентраций ДХБ.

Таким образом, рост молекулярной подвижности при введении в ПП химически инертного низкомолекулярного вещества (ДХБ) приводит к увеличению скоростей как отдельных стадий — реакций инициирования, продолжения и обрыва цепи, — так и результирующей скорости окисления. Изменение скорости брутто-процесса окисления, как видно из приведенных данных, в исследованном интервале изменений молекулярной подвижности определяется в большей степени изменением величины w_k , чем ростом параметра $k_2/\sqrt{k_6}$. Чувствительность отдельных стадий процесса окисления ПП к изменению молекулярной подвижности различна, что связано, по-видимому, с особенностями механизма этих стадий.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 213, 642, 1973.
2. Г. П. Воскесчян, Диссертация, 1975.
3. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 219, 640, 1974.
4. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
5. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаэлян, Ю. А. Ерошев, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1976.
6. О. А. Запорожская, А. Л. Коварский, В. С. Пудов, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., B12, 702, 1970.
7. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
8. A. Chapiro, J. Polymer Sci., Polymer Symp. Ed., 50, 181, 1975.
9. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
10. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
11. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 1167, 1976.

УДК 541.64:535.37

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТИЯХ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЕ

*Криницына Н. А., Боярский Г. Я., Качан А. А.,
Шрубович В. А.*

Хемилюминесцентные методы, как известно, находят все более широкое применение для исследований кинетики газофазных и жидкофазных процессов окисления [1, 2] и их ингибиравания [3]. Были предприняты попытки применить эти методы для получения количественной информации о процессах термического окисления полимеров [4–6] и для оценки относительной эффективности антиоксидантов [4, 7]. Несмотря на большую практическую значимость этих исследований, работ по хемилюминесценции в полимерных средах явно недостаточно. Интенсивность хемилюминесценции в изотермических условиях сильно зависит от концентрации кислорода в полимере. Обеспечить же в процессе измерения хемилюминесценции подачу кислорода с заданной скоростью в объем высоковязкого полимера оказалось трудной задачей. Значительные осложнения при проведении хемилюминесцентных измерений полимеров связаны также с сорбцией ими из воздуха заметных количеств ароматических соединений, способных люминесцировать. В присутствии люминесцирующих веществ происходит усиление свечения вследствие передачи энергии, выделяемой при реакции окисления, активатору и перевода его в возбужденное состояние [8].