

О СВЯЗИ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧНОСТЬЮ ПОЛИПРОПИЛЕНА И КИНЕТИКОЙ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А.

Выяснение связи между надмолекулярной структурой полимерного вещества и кинетикой его окисления представляет большой интерес как для теории старения полимерных материалов, так и для практики. В одной из предыдущих работ [1] авторы высказали предположение о том, что, хотя процесс окисления протекает в основном в аморфных зонах полимера, кристаллическое вещество также принимает участие в нем, играя роль «ловушки» свободных радикалов, т. е. ингибитора окисления. Целью настоящей работы является проверка этого предположения.

Очевидно, если кристаллическое вещество не оказывает заметного влияния на кинетику окисления аморфного вещества, то период индукции, определяемый как время, в течение которого окисляется одна и та же доля аморфного вещества ($-\Delta P = \text{const} (1-X)$, где X — степень кристалличности), не должен зависеть от степени кристалличности полимера, а максимальная скорость поглощения кислорода, отнесенная к единице массы полимера, должна быть прямо пропорциональна доле аморфного вещества, т. е. $(1-X)$. Если же кристаллическое вещество тормозит окисление аморфного, то с ростом кристалличности период индукции, вычисленный указанным выше способом, должен возрастать, а отношение максимальной скорости к $(1-X)$ должно убывать.

В данной работе изучено окисление образцов ПП, различающихся по стереорегулярности и, вследствие этого, имеющих разную степень кристалличности, которую мы определяли как при комнатной температуре, так и при температуре опыта. Степень кристалличности рассчитывали по ИК-спектрам по формуле, предложенной Хайненом [2], в предположении, что ее коэффициенты не зависят от температуры. Характеристика исследованных образцов приведена в таблице.

Характеристика образцов ПП

Образец, №	Содержание изотактиче- ской фрак- ции, %	X		Образец, №	Содержание изотактиче- ской фрак- ции, %	X	
		при 20°	при 130°			при 20°	при 130°
I	0	0,15	0,0	IV	0,90	0,62	0,47
II	0,37	0,44	0,21	V	0,97	0,66	0,53
III	0,70	0,60	0,40				

Методики изучения процесса окисления и анализа содержания гидроперекисных групп в окисленном ПП описаны в работах [3, 4].

Кривые поглощения кислорода в ходе окисления различных образцов ПП (130°, O₂, 300 tor) приведены на рис. 1, из которого видно, что с уменьшением степени кристалличности скорость окисления ПП сильно возрастает. Из рис. 2 видно, что максимальная скорость окисления с ростом степени кристалличности снижается быстрее, чем в случае, если бы она была пропорциональна доле аморфного вещества (1-X) (прямая на рис. 2). Период индукции окисления ПП растет с ростом степени кристалличности. Таким образом, эксперимент подтверждает сделанное ранее предположение об участии кристаллитов в обрыве кинетических цепей реакции окисления.

Окисление образцов I (атактический ПП) было изучено более подробно.

Изменение скорости поглощения O_2 , концентрации гидроперекиси и отношения $W_{O_2}/[ROOH]^{1/2}$ в ходе окисления образца I показано на рис. 3. Из рисунка видно, что максимальная концентрация гидроперекиси в ходе окисления аморфного ПП равна 0,6 моль/кг, что в 3 раза превышает ана-

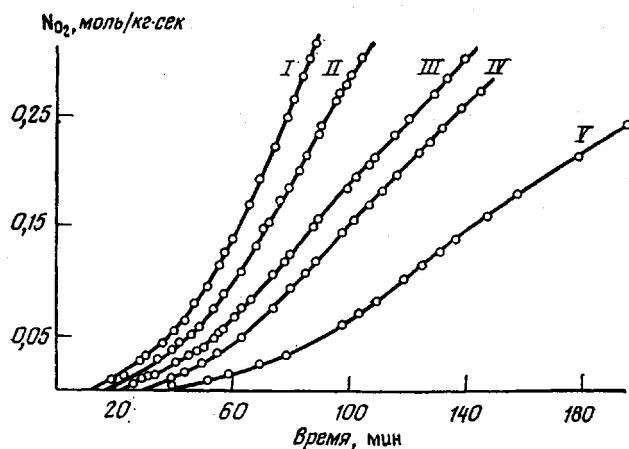


Рис. 1

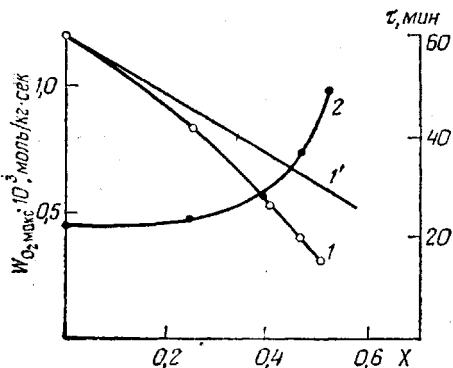


Рис. 2

Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления ПП при 130° и 300° тор. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода (1) и периода индукции окисления τ (2) от степени кристалличности ПП при 130°; 1' – произведение скорости окисления аморфного ПП на $(1-X)$

логичную величину для кристаллического ПП (0,2 моль/кг по данным [5]). Максимум концентрации гидроперекиси в образце I сильно сдвинут во времени по отношению к максимуму скорости поглощения O_2 .

Гидроперекись образца I разлагается в вакууме по закону первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\text{эфф}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}$ (130°), откуда по формуле [5]

$$\alpha = k_{\text{эфф}} [ROOH]_{\text{макс}} W_{O_2}^{-1} \quad (1)$$

была определена величина α – отношение скорости образования гидроперекиси к скорости поглощения O_2 . Для образца I $\alpha = 0,25$, для изученных в работе [5] образцов кристаллического ПП разной структуры – 0,21 и 0,23, т. е. низкие выходы гидроперекиси ПП не связаны с его кристалличностью.

Если разветвление цепи окисления происходит в результате распада гидроперекисных групп, т. е. $w_p = \delta k_{\text{эфф}} [ROOH]$, а обрыв – квадратично путем рекомбинации RO_2 ($w_r = k_r [RO_2]^2$), скорость поглощения кислорода будет связана с концентрацией $ROOH$ соотношением

$$W_{O_2} = k_2 [RO_2] [RH] = k_2 [RH] \{ \delta k_{\text{эфф}} [ROOH] / k_r \}^{1/2} \quad (2)$$

Отсюда величина $W_{O_2}/[ROOH]^n$, равная произведению концентрации мономерных звеньев [RH] на комбинацию «констант», должна убывать по ходу реакции лишь за счет снижения [RH]. В ходе окисления за 135 мин. образец I поглощает 7 молей O_2 на 1 кг окисляющегося вещества, что соответствует превращению не более чем $7/24=0,29$ мономерных групп,

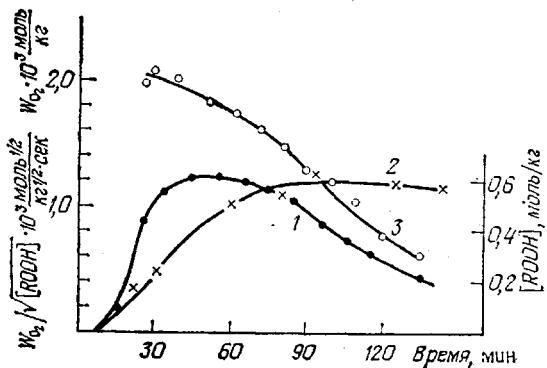


Рис. 3. Изменение скорости поглощения кислорода (1), концентрации гидроперекиси (2) и величины $W_{O_2}/[ROOH]^n$ (3) в ходе окисления аморфного ПП; 130°, O_2 , 300 тор

однако отношение $W_{O_2}/[ROOH]^n$ снижается более чем в 4 раза. Это свидетельствует об изменении «констант», связанном с изменением состава полимера.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
2. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
3. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селигова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
4. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
5. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 91, 1974.

УДК 541.64:547.655.1

ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ α -НАФТОЛА С ГИДРОПЕРЕКИСЯМИ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Татаренко Л. А., Пудов В. С.

Гидроперекиси играют важную роль в термоокислении полимеров. Исследование реакций их распада посвящено значительное число работ. Вместе с тем процессы распада гидроперекисей в присутствии ингибиторов различных типов изучены мало.

В настоящей работе исследовали взаимодействие гидроперекисей ПП (ГПП) с α -нафтолом — типичным антиоксидантом, гидроксильная группа