

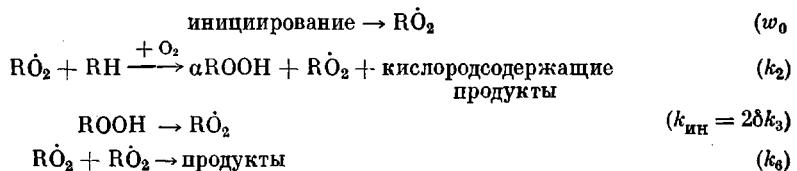
7. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции по термодинамике органических соединений, Горький, 1976, стр. 66.
 8. Б. В. Лебедев, В. Я. Литягов, Термодинамика органических соединений, Межвузовский сборник, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1976, вып. 5, стр. 89.
 9. С. П. Папков, В. А. Каргин, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, 10, 607, 793, 1937.

УДК 541(64+127)

КИНЕТИКА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ АВТООКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

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

Начальную стадию автоокисления твердого полиолефина при достаточно больших давлениях O_2 можно описать следующей принципиальной схемой:



(здесь α — выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, w_0 — скорость генерации активных радикалов в процессах, отличных от распада ROOH , k_3 и δ — соответственно константа скорости распада ROOH и вероятность выхода радикалов из клетки в этом процессе). Пренебрегая расходом окисляемого субстрата RH и накапливаемой гидроперекиси (последнее возможно при малых степенях превращения,

когда $[ROOH] \ll \frac{2k_2^2\delta\alpha^2[RH]^2}{k_3k_6}$, в квазистационарном приближении для RO_2 полу-

чаем для скорости поглощения O_2

$$w_{O_2} = -\frac{d[Q_2]}{dt} = \frac{\alpha k_2^2 k_{RR} [\text{RH}]^2 t}{2k_6} + \frac{k_2 [\text{RH}] \gamma w_0}{\sqrt{k_6}} \quad (1)$$

В последние годы были определены все параметры, необходимые для описания кинетики окисления твердого ПП при помощи уравнения (1). Отношение констант k_2/vk_6 достаточно надежно измерено из кинетики инициированного окисления в широком интервале температур [1]. Недавно было, однако, показано, что как величина k_2 [2], так и параметр k_2/vk_6 [3] существенно зависят от степени окисления полимера, особенно при малых степенях окисления. Что касается величины k_{in} , которая определена с помощью метода ингибиторов в работах [1, 4], то она, по-видимому, несколько меняется при изменении условий окисления [4, 5]. Величина α измерена только при сравнительно высоких температурах и глубоких степенях превращения, в этих условиях параметр α оказывается существенно меньшим единицы [4, 6]. Наибольшие трудности возникают при оценке величины w_0 . Экстраполяция значений w_0 , измеренных в работе [7] при 107–132°, на более низкие температуры приводит к неразумно большим величинам w_0 [3]. С другой стороны, как показано в работе [8], при низких температурах процесс автоокисления твердого ПП первоначально развивается не равномерно по объему аморфной фазы полимера, а преимущественно в локальных областях вокруг случайно попавших в ПП макрочастиц металлов. Это обстоятельство, конечно, затрудняет кинетическое рассмотрение начальной стадии окисления.

Априори неясно, могут ли известные из литературы кинетические параметры быть использованы для описания процесса автоокисления твердого ПП при малых глубинах превращения. Выяснению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП марки «Moplen» с характеристической вязкостью $1,53 \text{ дL/g}$ (тетралин, 135°) и степенью кристалличности 60% в виде мелкодисперсного порошка. Дикумилперекись (ДКП), перекристаллизованную из этанола, вводили в ПП через раствор в бензole с последующим удалением растворителя. Кинетику поглощения O_2 изучали с помощью высокочувствительной манометрической установки [1] при $92 \pm 0,5^\circ$ и давлении кислорода 150 torr (воздух).

В работах [9, 10] было показано, что скорость автоокисления твердого ПП при $\sim 130^\circ$ и довольно больших глубинах превращения линейно возрастает со временем, как это следует из уравнения (1). Использование в данной работе в $\sim 10^3$ раз более чувствительной манометрической установки позволяет начинать измерения поглощения O_2 в той области сте-

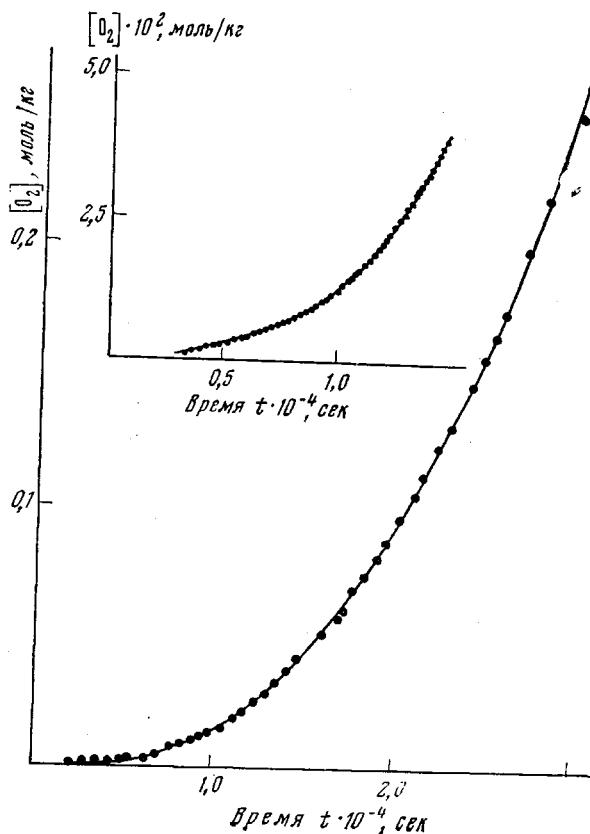


Рис. 1. Кинетика автоокисления ПП при 92°

пеней окисления, которая ранее была недоступна (она находилась в пределах так называемого периода индукции).

Кинетическая кривая автоокисления приведена на рис. 1, а ее анаморфоза в координатах уравнения (1) — на рис. 2*. Можно видеть, что в этих условиях кислород начинает поглощаться почти с самого начала процесса. Линейная зависимость w_{O_2} от времени, соответствующая уравнению (1), выполняется при значительно более низких степенях превращения, чем это наблюдалось ранее, но не с самого начала измерений, а лишь после поглощения $\sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг} \cdot O_2$ **. Участок линейной зависимости w_{O_2} от времени характеризуется величиной тангенса угла наклона, равной

* Значения w_{O_2} получены графическим дифференцированием кривой рис. 1.

** Здесь и далее все концентрации приведены к аморфной фазе полимера, в которой реально развивается процесс окисления.

$0,9 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·сек². Согласно уравнению (1), эта величина равна

$$\frac{\alpha k_2^2 k_{\text{ин}} [\text{RH}]^2}{2k_6}$$

Используя найденные в работе [1] параметры при 92° $k_2/\sqrt{k_6} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ (кг/моль·сек)^{1/2}, $k_{\text{ин}} = 4,35 \cdot 10^{-8}$ сек⁻¹ и принимая $[\text{RH}] = 23,8$ моль/кг (концентрация мономерных звеньев), получаем для этой величины $2,4 \cdot 10^{-9} \alpha$ моль/кг·сек².

Поскольку по литературным данным [4, 6] коэффициент α равен 0,2–0,9, согласие между экспериментальным и рассчитанным значениями тангенса угла наклона зависимости $w_0 = f(t)$ можно считать удовлетворительным. Таким образом, определенные в режиме инициированного окисления кинетические параметры позволяют описать также кинетику автоокисления ПП, но, к сожалению, только после поглощения $\sim 10^{-2}$ молей O_2 на 1 кг полимера.

Как уже отмечено, имеется значительная неопределенность в величине w_0 . В принципе ее можно было бы найти непосредственно из кинетики автоокисления с помощью уравнения (1) по величине отрезка прямой в координатах w_0 – время, отсекаемого на оси ординат

$$\left(\frac{k_2 [\text{RH}]^{1/2} w_0}{\sqrt{k_6}} \right), \text{ но, как показывает экспе-}$$

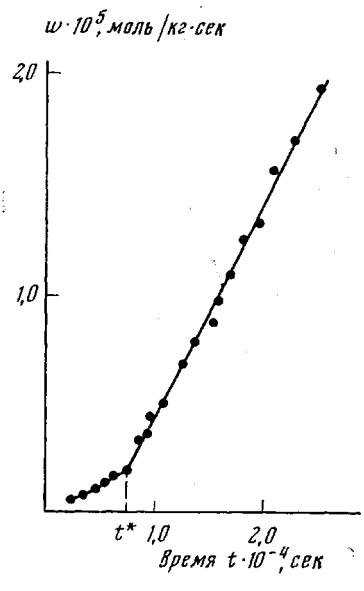


Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода от времени автоокисления ПП при 92°

честв низкомолекулярного инициатора – ДКП (константа скорости инициирования для ДКП в ПП при 92° равна $3,2 \cdot 10^{-7}$ сек⁻¹ [11]). Ниже приведена зависимость характеристического времени t^* (рис. 2) от скорости генерации радикалов ($w_{\text{ин}}$)_{ДКП} за счет распада ДКП.

$(w_{\text{ин}})_{\text{ДКП}}$, моль/кг·сек	0	$5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$
$t^* 10^{-3}$, сек	6,0	6,0	4,2	2,1	1,2

Разумно предположить, что значительное понижение t^* начнется при условии $w_0 \approx (w_{\text{ин}})_{\text{ДКП}}$. Оцененная таким образом величина w_0 при 92° составляет $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ моль/кг·сек. Интересно, что предварительное прогревание ПП в вакууме при 145° в течение 3 час. с целью разложения следов гидроперекиси не влияет на кинетику поглощения кислорода при автоокислении. Таким образом, величина w_0 не связана со следами гидроперекиси в полимере.

В заключение рассмотрим возможные причины невыполнения линейной зависимости w_0 от времени в начальный период автоокисления ПП *.

1. Наличие следов ингибиторов. В нашем случае методика обработки ПП (переосаждение из раствора) и подготовка образцов (длительное прогревание в вакууме) делают такую возможность крайне маловероятной.

2. Линейный обрыв цепи при очень низких степенях превращения (поглощение менее $\sim 10^{-2}$ молей O_2 на 1 кг ПП) из-за наличия микроприме-

* Впервые такой эффект наблюдали в работе [10].

сей в полимере или по иным причинам [12]. Следует подчеркнуть, что при больших степенях окисления наблюдается только квадратичный обрыв.

3. Неравномерное развитие процесса автоокисления вокруг микрочастиц металлов с последующим расширением областей окисления, как это имело место в работе [8] для пленок промышленного ПП. Заметим, что в нашей работе использовали тщательно очищенный полимер, наличие металлических частиц в котором можно практически исключить.

4. Невыполнение принципа квазистационарности для $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ в начальной стадии процесса (напомним, что уравнение (1) выведено в квазистационарном приближении). Достаточно точно время достижения стационарной концентрации радикалов $\tau_{\text{ст}}$ при квадратичном обрыве можно считать равным $1/\sqrt{w_0 k_b}$ [13]. При $92^\circ \text{ } k_b = 2.9 \cdot 10^4 \text{ кг/моль\cdot сек}$ [14], откуда $\tau_{\text{ст}} = -1/\sqrt{5} \cdot 10^{-10} \cdot 2.9 \cdot 10^4 = 2.6 \cdot 10^2 \text{ сек.}$, что существенно меньше экспериментально определенного времени $t^* \approx 6 \cdot 10^3 \text{ сек.}$, в течение которого линейная зависимость w_{O_2} от t не выполняется.

5. Рост параметра $k_2/\sqrt{k_b}$ с увеличением степени окисления. Ранее [3] было показано, что это является причиной появления нелинейного участка на кинетической кривой поглощения O_2 при инициированном окислении ПП. Можно думать, что этот фактор в основном определяет также не выполнение уравнения (1) на начальной стадии автоокисления.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
2. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, 265, 1978.
3. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., B20, 145, 1978.
4. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A19, 1244, 1977.
5. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1974.
6. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
7. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596, 1976.
8. P. Richters, Macromolecules, 3, 262, 1970.
9. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Скларова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
10. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
11. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
12. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A14, 1552, 1972.
13. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 96.
14. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Мартиросян А. А., Караджян Э. Г., Дрмян Г. Р.

Среди основных характеристик, определяющих надмолекулярную организацию полимеров, немаловажную роль играют такие параметры, как плотность и объем элементарной ячейки кристаллитов. К ним можно отнести также число Лопшидта (для данного вещества), знание которого позволит сделать определенные выводы о расположении полимерных цепей в надмолекулярной организации полимеров.

Определение этих параметров осуществляется рядом методов, обладающих определенной степенью точности. К примеру, характеристические параметры кристаллической ячейки, а следовательно, и ее объем определяются методом рентгеноструктурного анализа — получением периодов