

УДК 541(64+127)

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И ПОЛИПРОПИЛЕНА
(ИЗОТРОПНЫЕ И ОРИЕНТИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ)**

Рапорт Н. Я., Шибряева Л. С., Миллер В. Б.

Изучена причина более медленного автоокисления изотропных образцов поли-4-метилпентена-1 (ПМП) по сравнению с изотактическим полипропиленом; показано, что параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ в ПМП при 130° примерно в 2,5 раза ниже, чем в ПП. Измерена константа k_6 гибели перекисных радикалов в ПМП и показано, что при комнатной температуре k_6 в ПМП более чем на порядок превышает k_6 в ПП, что обусловлено, по-видимому, большей подвижностью RO₂-радикалов, проявляющейся в форме ЭПР-спектра. Показано, что ориентационная вытяжка ПМП, так же как ПП, приводит к увеличению периода индукции окисления и замедляет падение молекулярной массы при окислении ПМП.

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) в последние годы все более привлекает внимание исследователей [1–6] как высокоплавкий (т. пл. $\approx 245^\circ$) аморфно-кристаллический полиолефин, эксплуатационные температуры которого значительно выше таковых для ПЭ и ПП. Естественно, что при этом условии проблемы деструкции и стабилизации ПМП стоят особенно остро. ПМП имеет ряд особенностей физической структуры, обусловленных его химическим строением, которые отличают его от ПП и делают интересным объектом для изучения связи кинетики термоокислительной деструкции с физической структурой полимерной матрицы. Дело в том, что в основном звене ПМП имеются две реакционноспособные C—H-связи: одна типично «полипропиленовая» в основной цепи и вторая в подвижном боковом заместителе. В работах [4, 2] было показано, что в процессах окисления C—H-связь бокового заместителя оказывается в 3–5 раз более реакционноспособной, чем C—H-связь основной цепи, что обусловлено, видимо, большей легкостью структурных перестроек при образовании алкильных и перекисных макрорадикалов. Кроме того, в отличие от ПЭ и ПП, упаковка макромолекул в кристаллической фазе ПМП является очень рыхлой: при комнатной температуре плотность кристаллической части ПМП практически не отличается от плотности аморфной [3]. Спираль ПМП более пологая, чем спираль ПП (7_2 , а не 3_1). Растворимость кислорода в кристаллической части ПМП достаточно велика; все это создает предпосылки для участия кристаллической части ПМП в процессе окисления; окисление кристаллической фазы ПМП действительно наблюдалось в работах [4, 5]. Эта особенность ПМП — окисление кристаллической части полимера — делает затруднительной его стабилизацию, поскольку ингибиторы растворяются только в аморфных областях полимера. И действительно, активность обычных ингибиторов в ПМП оказывается существенно ниже, чем в ПП [4]. Поэтому естественно было попытаться осуществить структурную стабилизацию ПМП путем ориентационной вытяжки, которая оказалась вполне эффективной в случае ПП [7–9]. В ПМП по сравнению с ПП есть дополнительная возможность для структурной стабилизации: любые воздействия, способствующие локализации окисления преимущественно на боковых группах, будут предохранять от окислительной деструкции основную цепь; можно ожидать, что ориентационная вытяжка, приводящая к уменьшению сегментальной подвижности скелета макромолекул, будет играть подобную роль. В этом случае при одинаковой глубине окисления глубина деструкции ориентированных образцов долж-

на быть ниже, чем изотропных. Эти предположения были проверены в настоящей работе.

В качестве объекта исследования использовали ПМП гранулированный фирмы «Монтэдисон» (Италия), $[\eta] = 1,62 \text{ см}^3/\text{г}$ в тетрагидрофуране при 135° , плотность полимера $0,83 \text{ г}/\text{см}^3$, температура плавления 235° . Перед применением полимер переосаждали из кипящего *ж*-ксилола этанолом с последующей отмычкой от антиоксидантов (тоганол, дилаурилтиодипропионат) трехкратным экстрагированием в аппарате Сокслета смесью бензола с этанолом при продувке азотом. Из очищенного порошка прессовали пленки толщиной 30–120 мкм в режиме: 240° , давление 25 МПа, время выдержки пленки в прессе 1–3 мин. Прессование проводили на подложках из нержавеющей стали. После прессования пленки резко охлаждали в холодной воде (17 – 18°). Ориентированные пленки получали из изотропных пленок с толщиной 70–120 мкм. Ориентационная вытяжка осуществлялась методом «точечного» нагревания при 150° под заданной нагрузкой. Использовали пленки со степенью вытяжки 400, 600, 900 и 1200% ($\lambda = 4, 6, 9, 12$). Толщина ориентированных пленок составляла от 15 до 30 мкм, что соответствует окислению в кинетической области. Образцы ПМП окисляли в циркуляционной установке с конвекционным насосом и дифференциальным манометром [10]. Продукты окисления вымораживали на холодной стенке насоса (охлаждающая смесь: сухой лед + этанол). Ориентированные пленки окисляли на специальных рамках для предотвращения усадки. Все образцы ПМП окисляли в атмосфере кислорода, при давлении 80 кПа и 130 или 150° . Окисление прерывали после поглощения образцами кислорода в концентрациях 0,5; 0,9; 1,0; 1,25; 1,40 и 2,0 моль/кг. В окисленных пленках определяли концентрацию гидроперекиси иодометрически [11]. Константы скорости гибели перекисных радикалов (k_4) в изотропных пленках ПП и ПМП определяли методом нестационарной кинетики [12], использованным в работе [13]. Пленки окисленного ПМП освещали УФ-светом в резонаторе ЭПР-спектрометра, а за гибелью радикалов, возникающих при фотораспаде гидроперекиси, следили в темповом периоде. Определение характеристической вязкости образцов ПМП проводили по методике, описанной в работе [14], в декалине при 135° .

Сравнение брутто-кинетики автоокисления ПП и ПМП. Изотропные образцы. На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода изотропными образцами ПП и ПМП и их линейные анаморфозы в координатах парабол¹. Видно, что в ПМП, так же как в ПП, параболический закон окисления устанавливается не сразу, а лишь по истечении определенного времени. Промежуток времени t_0 , определяемый как точка пересечения линейной анаморфозы кинетической кривой поглощения кислорода с осью абсцисс, мы назвали индукционным периодом окисления неингибиированного полимера [9]. Из рис. 1 следует, что: 1) период индукции автоокисления изотропных образцов ПМП значительно выше, чем ПП (ср. кривые 1 и 1'); 2) автоускорение реакции в ПП происходит значительно быстрее, чем в ПМП; 3) максимальная скорость окисления ПМП несколько ниже, чем ПП.

Естественно, встает вопрос, почему ПМП окисляется медленнее ПП, несмотря на то что в ПП окислению подвержена только аморфная фаза, а в ПМП окисляется, по-видимому, весь полимер; концентрация реакционноспособных третичных C–H-связей в ПМП, так же как и в ПП, составляет 23,8 моль/кг. Для ответа на этот вопрос необходимо сравнить кинетические параметры, определяющие скорости отдельных стадий цепного процесса.

На рис. 2 представлены кинетические кривые накопления гидроперекиси в изотропных образцах ПП и ПМП при одинаковых условиях окисления; видно, что максимальная концентрация гидроперекиси в ПМП ниже, чем в ПП.

Максимальная концентрация гидроперекиси определяется параметром [15]

$$[\text{ROOH}]_{\max} = (k_2/V k_6)^2 \frac{\delta [\text{RH}]}{k_3}, \quad (1)$$

где k_2 и k_6 – соответственно константы продолжения и обрыва кинетических цепей, k_3 – константа распада гидроперекиси, δ – вероятность вырожденного разветвления кинетических цепей (вероятность выхода ра-

¹ Данные по скоростям окисления приведены в расчете на 1 кг полимера для ПМП и на 1 кг аморфной фазы для ПП с учетом того, что в ПП автоокислению подвергается только аморфная фаза.

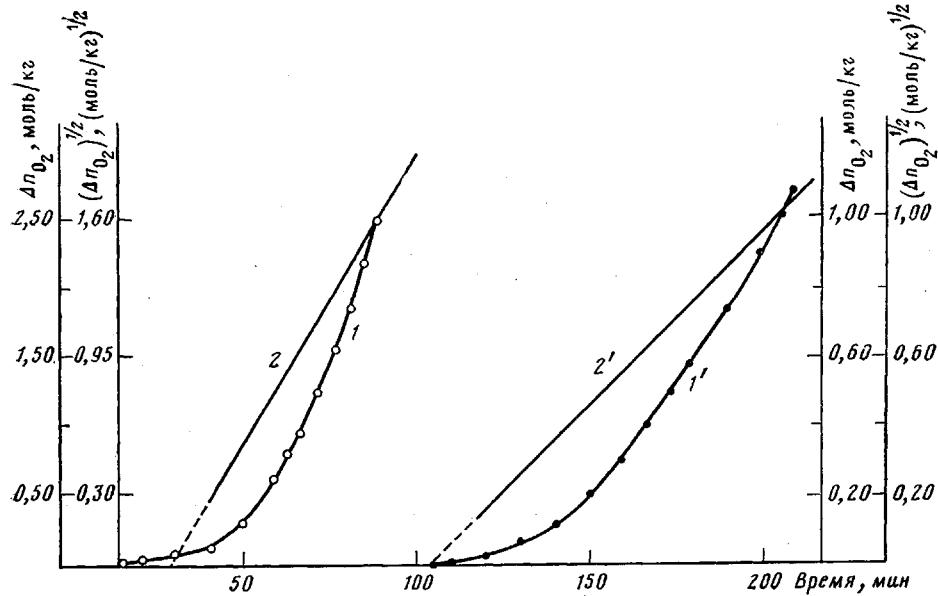


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода изотропными образцами ПП (1) и ПМП (1'), их линейные анаморфозы (2, 2'). Здесь и на рис. 2, 5, 6, 7 $p_{O_2}=80$ кПа; 130°

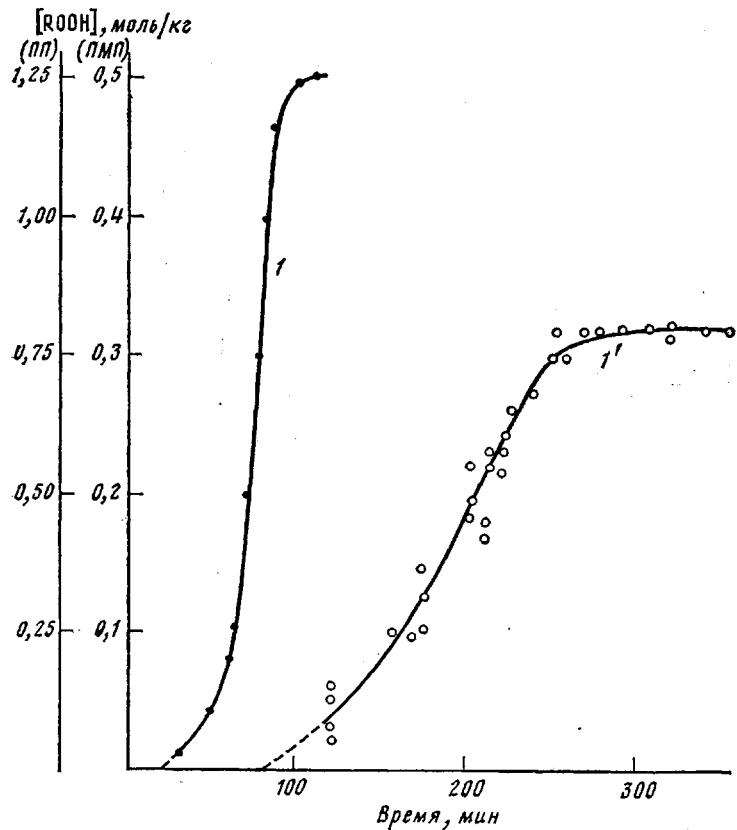


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси в изотропных образцах ПП (1) и ПМП (1')

дикалов из клетки при распаде одной молекулы гидроперекиси). Окисляемость полимера определяется параметром $k_2/\sqrt{k_6}$, который можно оценить из формулы (1), зная k_3 и δ . Константу k_3 в настоящей работе определили двумя способами: по начальным участкам кинетических кривых разложе-

ния гидроперекиси в вакууме при 130° (в координатах уравнения I порядка) и масс-спектрометрически² по кинетике выделения воды в температурном интервале $130\text{--}210^\circ$.

Для гидроперекиси, полученной окислением ПМП при 130° , $k_3 = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (130°). В ПП при этих условиях k_3 имеет близкое значение $0,95 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [16]. Необходимо отметить, что в ПМП при окислении накапливаются гидроперекисные группы различных типов, с различными константами распада (в основной цепи и боковых группах, в кристаллической и аморфной фазах, одиночная и блочная). Приведенное нами значение соответствует константе распада быстрораспадающейся гидроперекиси. В ПП различия в составе гидроперекиси определяются только ее одиночным или блочным характером, причем доля одиночной гидроперекиси мала. Значения δ в ПП и ПМП при 130° , по-видимому, соизмеримы (экстраполяция данных [17] для ПП и данных [2] для ПМП, последнее, вероятно, сильно занижены, поскольку ингибитор «считает» радикалы только в аморфной фазе, а гидроперекись распадается во всем объеме полимера. Во всяком случае, δ в ПМП из общих соображений не может быть ниже, чем в ПП, из-за большей подвижности окисляющихся боковых групп и более рыхлой упаковки макромолекул. Учитывая вышеизложенное, можно оценить отношение параметров $k_2/\sqrt{k_6}$ в ПП и ПМП при 130° . С точностью до отношения $(\delta_{\text{пп}}/\delta_{\text{мп}})^{1/2}$ параметр $k_2/\sqrt{k_6}$ в ПП оказывается в $\sim 2,5$ раза выше, чем в ПМП. Априори можно ожидать, что различие параметров в ПП и ПМП определяется в основном различиями в скоростях гибели радикалов, поскольку константа скорости продолжения кинетических цепей k_2 является гораздо более «химической» и меньше зависящей от молекулярной динамики в полимерной матрице, чем константа скорости гибели перекисных радикалов k_6 [18]: продолжение кинетических цепей в разветвленных полиолефинах происходит преимущественно как внутримолекулярный акт радикального замещения [19].

Сравнение скоростей гибели перекисных радикалов в ПП и ПМП. Кинетику гибели перекисных радикалов в окисленном ПМП изучали в температурном интервале $25\text{--}45^\circ$ по методике, предложенной в работе [3] и использованной в работах [12, 13, 20] для ПП. Оказалось, прежде всего, что форма сигнала перекисных радикалов в ПМП при комнатной температуре существенно отличается от формы сигналов перекисных радикалов в ПП и свидетельствует о значительно более расторможенной подвижности радикалов в ПМП [21, 22] (рис. 3). При замораживании этих радикалов ПМП в жидком азоте форма их сигнала ЭПР перестает отличаться от формы сигнала радикалов в ПП. Более подвижные перекисные радикалы в ПМП гибнут со значительно более высокими скоростями, чем радикалы в ПП (рис. 4). При сравнимых концентрациях гидроперекиси в образцах ПП и ПМП при комнатной температуре k_6 в ПМП более чем на порядок превосходит k_6 в ПП. Однако достаточно высокая энергия активации гибели перекисных радикалов в ПМП (92 кДж/моль) означает, что, так же как и в случае ПП (118 кДж/моль), мы имеем дело не с элементарным процессом, и перемещение радикалов, даже находящихся в боковых группах, необходимое для их встречи, требует перемещения участков основной цепи.

Различия в скоростях гибели перекисных радикалов в ПМП и ПП, существенные при комнатной и близких к ней температурах, слаживаются с повышением температуры из-за более высокой энергии активации гибели радикалов в ПП. Оценка путем далекой (и не вполне корректной) экстраполяции на 130° приводит к различиям всего в несколько раз, что и обуславливает, по-видимому, наблюдаемые различия в параметрах $k_2/\sqrt{k_6}$ в ПП и ПМП.

Влияние ориентационной вытяжки на кинетику автоокисления ПМП. На рис. 5 приведены кинетические кривые поглощения кислорода ориентированными пленками ПМП с различной степенью вытяжки при 130° .

² Данные масс-спектрометрического анализа получены Е. Н. Степом, которому авторы приносят глубокую благодарность.

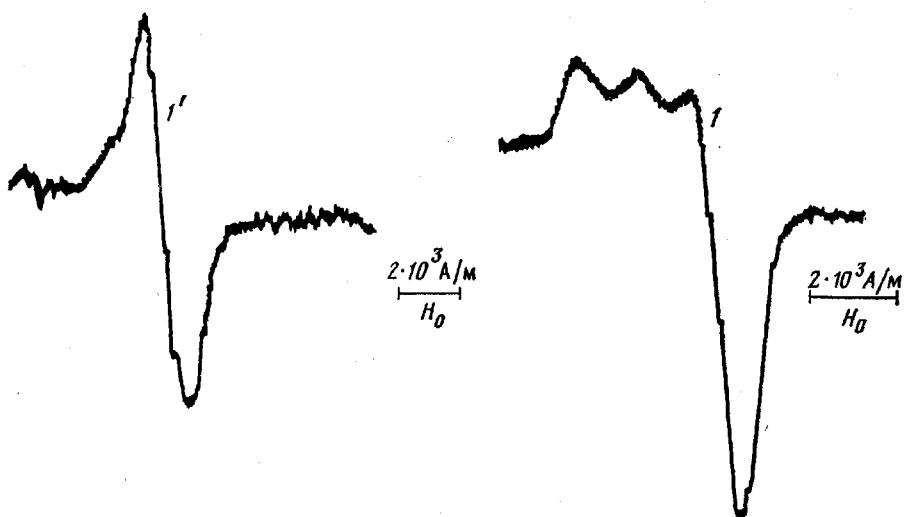


Рис. 3. Спектры ЭПР перекисных радикалов в окисленных ПМП (I') и ПП (I)

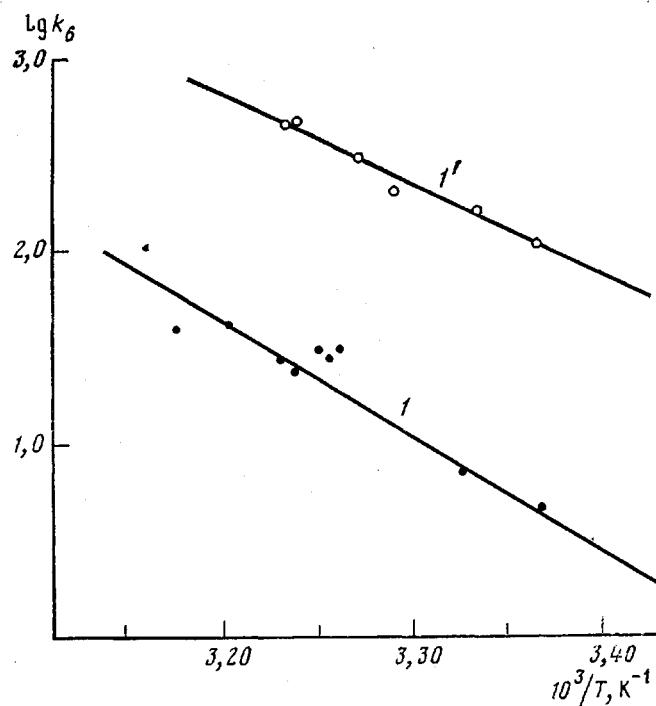


Рис. 4. Аррениусовская зависимость констант скорости гибели перекисных радикалов в изотропных образцах ПП (I) и ПМП (I')

Из рисунка видно, что ориентационная вытяжка ПМП, так же как и ориентационная вытяжка ПП [7–9], приводит к заметному возрастанию индукционного периода автоокисления и замедлению автоускорения реакции, т. е. оказывает стабилизирующий эффект, тем более существенный, чем выше степень вытяжки.

На рис. 6 представлены кинетические кривые накопления гидроперекиси в этих образцах. Штриховыми линиями соединены точки, соответствующие концентрации гидроперекиси в образцах ПМП с различной степенью вытяжки в момент поглощения одинаковых концентраций кислорода.

Из рис. 6 следует, что в ПМП так же, как в ПП, концентрация гидроперекиси в ориентированных образцах ниже, чем в изотропных, при одинаковой концентрации поглощенного кислорода. Исходя из этого, можно

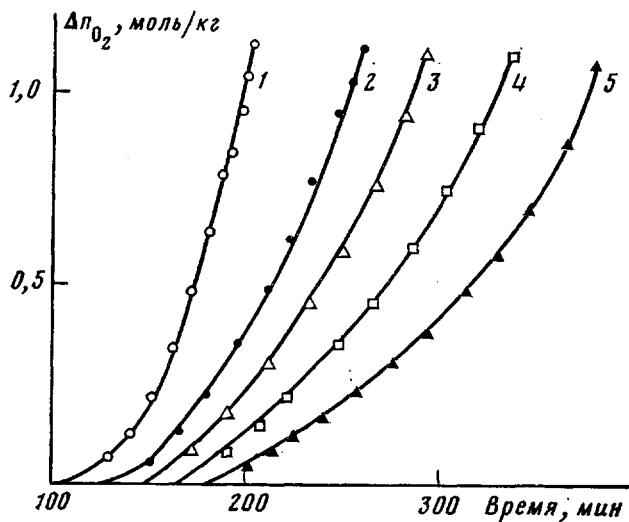


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода изотропной (1) и ориентированными пленками ПМП $\lambda=4$ (2), 6 (3), 9 (4), 12 (5)

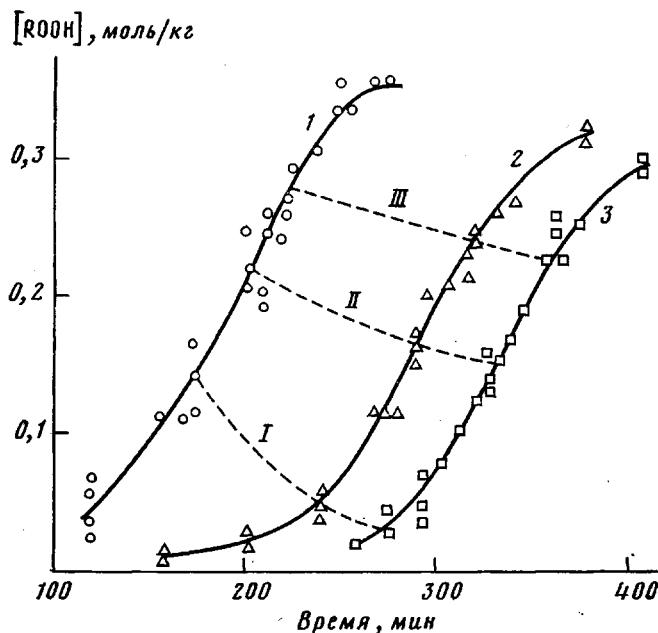


Рис. 6. Кинетические кривые накопления гидроперекиси изотропными и ориентированными пленками ПМП: $\lambda=0$ (1), 6 (2), 9 (3); штриховыми линиями соединены точки, соответствующие одинаковым концентрациям поглощенного кислорода $\Delta p_{O_2}=0,5$ (I); 1,0 (II); 1,4 (III) моль/кг

полагать, что причины стабилизирующего действия ориентационной вытяжки при окислении ПМП те же, что при окислении ПП: понижение выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, связанное с ее индуцированным распадом [7]. В случае ПМП некорректно рассчитывать выход гидроперекиси так, как это делали для ПП [16], из-за наличия многих типов гидроперекисей, различающихся константами распада [2]. Однако тот факт, что при одинаковых концентрациях поглощенного кислорода в ориентированных образцах гидроперекиси меньше, чем в изотропных, свидетельствует о ее более низком выходе. Причины этого, по-видимому, те же, что в ПП: при ориентационной вытяжке плотность ПМП возрастает ($0,844 \text{ г}/\text{см}^3$ в изотропной пленке и $0,875 \text{ г}/\text{см}^3$ в ориентированной с $\lambda=5$).

Это должно приводить к уменьшению скорости микродиффузии кислорода по образцу, что отразится на конкуренции реакций: $R' + O_2$ и

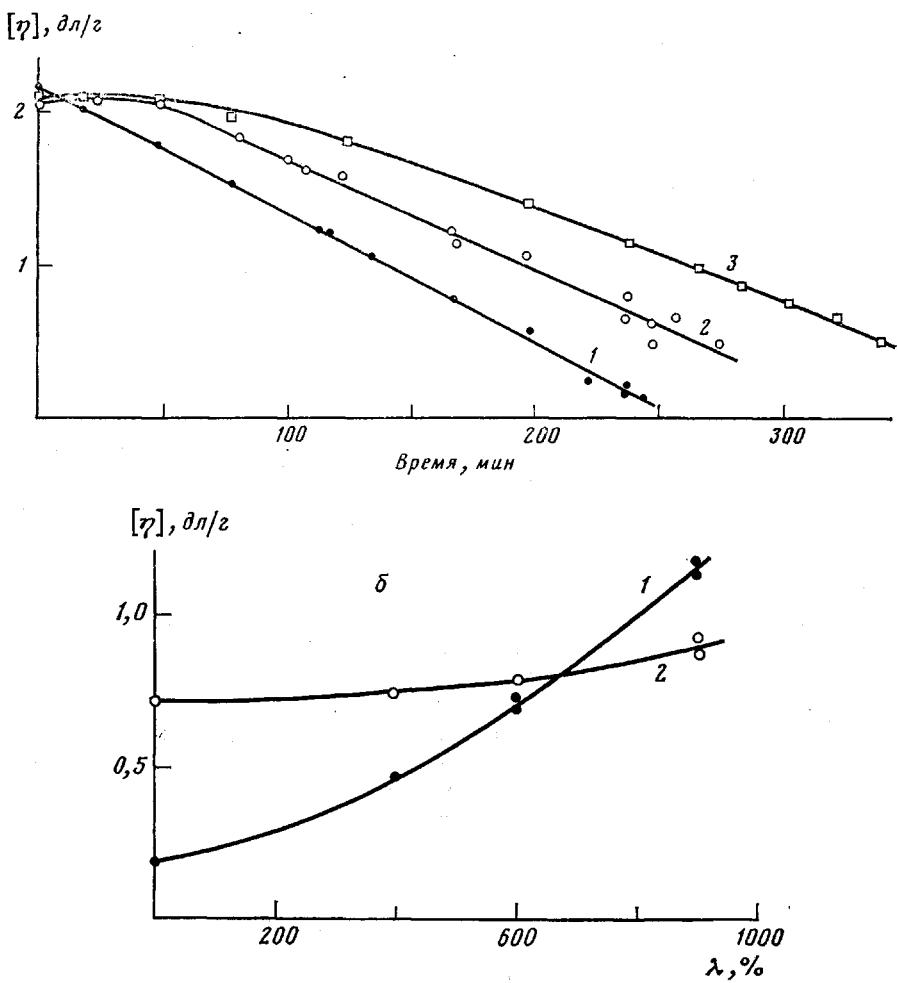
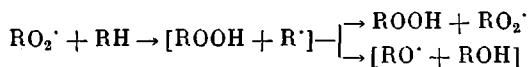


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости образцов ПМП от времени (а) и от степени вытяжки (б). а: $\lambda=0$ (1), 6 (2) и 9 (3); б: 1 – одинаковое время окисления (240 мин), 2 – одинаковая концентрация поглощенного кислорода (0,5 моль/кг)

$R\cdot + ROOH$ в пользу второй реакции [8]. Кроме того, ориентационная вытяжка должна уменьшать подвижность основной цепи полимера, как это наблюдается в случае изотактического [23] и увеличивать время жизни клетки, образующейся при реакции продолжения цепи вдоль скелета макромолекул



Это также создает благоприятные условия для индуцированного распада гидроперекисных групп, происходящего без изменения числа радикалов [8].

В работе [9] было показано, что параболический закон автоокисления ПП устанавливается только после достижения в образцах определенной концентрации гидроперекиси, с чем и связано наличие истинного периода индукции при неингибиированном автоокислении полиолефинов. Понижение выхода гидроперекиси на моль поглощенного кислорода, происходящее в результате ориентационной вытяжки, приводит к уменьшению скорости образования гидроперекиси и росту индукционного периода автоокисления ПП и ПМП.

Мы уже упоминали о том, что при ориентационной вытяжке ПМП можно ожидать и стабилизирующий эффект иного рода, связанный с дополнительным сдвигом окисления в сторону боковых групп. В этом случае,

при одинаковой глубине окисления, глубина деструкции ориентированного ПМП должна быть ниже, чем изотропного, поскольку окисление боковых групп не приводит к значительному изменению молекулярной массы. Об изменении молекулярной массы в процессе окисления судили по изменению характеристической вязкости растворов ПМП в декалине; исследовали кинетику изменения молекулярной массы изотропных и ориентированных образцов в процессе автоокисления.

Кинетика окислительной деструкции скелета макромолекул в изотропном и ориентированном ПМП. На рис. 7, а приведены кинетические кривые падения характеристической вязкости при окислении изотропного и ориентированного ПМП. Как видно из рисунка, падение молекулярной массы в ориентированном ПМП происходит значительно медленнее, чем в изотропном. Это отчетливо видно также из рис. 7, б (кривая 1), на котором представлены изохронные значения характеристической вязкости для образцов с разной степенью вытяжки. При одинаковых концентрациях поглощенного кислорода характеристическая вязкость высокоориентированных образцов оказывается несколько выше, чем изотропного (рис. 7, б, кривая 2). Наблюдаемый эффект, однако, невелик и может быть связан не только со сдвигом окисления в сторону боковых групп, но и с сохранением в процессе окисления вытянутых макромолекул, как это имело место в ПЭ [24].

Резюмируя, необходимо подчеркнуть два основных вывода из данной работы: во-первых, введение в полиолефин третичных С—Н-связей в подвижные боковые заместители является способом повышения их стабильности из-за увеличения скорости квадратичной гибели перекисных радикалов; во-вторых, ориентационная вытяжка ПМП, так же как и ПП, способствует его стабилизации в процессе термоокислительной деструкции, что может оказаться практически важным в связи с низкой активностью в нем обычных антиоксидантов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пудов В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ, АН СССР, 1980. 208 с.
2. Ясина Л. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ, АН СССР, 1978. 27 с.
3. Griffith J. H., Ranby B. G. J. Polymer Sci., 1960, v. 44, № 6, p. 369.
4. Billingham N. C., Walker T. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem., Ed., 1975, v. 13, № 5, p. 1209.
5. Winslow F. H., Matreyek W. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1964, v. 5, № 2, p. 552.
6. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1243.
7. Рапонорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
8. Рапонорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1534.
9. Рапонорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2071.
10. Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Рапонорт Н. Я., Селихова В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.
11. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.
12. Рогинский В. А., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 5, с. 1164.
13. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
14. Шатенштейн А. И., Вырский В. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 11.
15. Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 18.
16. Рапонорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
17. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 2, с. 145.
18. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 447.
19. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 6, с. 1364.
20. Рапонорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.

21. Hori J., Shimada S., Kashiwabara H. Polymer, 1979, v. 20, № 4, p. 406.
22. Monuchi S., Nakamura M., Shimada S., Kashiwabara H., Sohma J. Polymer, 1970, v. 11, № 12, с. 630.
23. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1683.
24. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Шибряева Л. С., Попомаре-ва Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 393.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.XII.1981

**COMPARATIVE STUDY OF KINETICS OF THERMOOXIDATIVE
DEGRADATION OF POLY-4-METHYL PENTENE-1
AND POLYPROPYLENE (ISOTROPIC AND ORIENTED FILMS)**

Rapoport N. Ya., Shibryaeva L. S., Miller V. B.

S u m m a r y

The reason of the slower autooxidation of isotropic samples of poly-4-methylpentene-1 (PMP) comparing with isotactic polypropylene has been studied. The k_2/k_6 parameter for PMP at 130° was found to be approximately 2.5 times lower than for PP. The k_6 constant of disappearance of peroxide radicals in PMP was measured being at room temperature more than one order higher than in PP (apparently as a result of higher mobility of RO_2^\cdot radicals being manifested in the shape of ESR spectrum). The orientational stretching of PMP as well as of PP was shown to result in increasing of induction time of oxidation and in retardation of decrease of molecular mass during oxidation of PMP.