

5. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 51.
6. Липатова Т. С., Бакало Л. А., Ищенко С. С. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 6, с. 1238.
7. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, с. 208.

Институт теоретических проблем  
химической технологии АН АзССР

Поступила в редакцию  
26.XII.1983

УДК 541.64:546.214

## ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ОЗОНОМ В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ

*Крисюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т.*

Из-за высокой окислительной активности озона его взаимодействие с полимерами часто протекает в диффузационном режиме, и поэтому важно знать не только кинетические, но и диффузионные характеристики системы озон — полимер. Методы оценки коэффициента диффузии, используемые для инертных газов [1], в этом случае не годятся, и найти диффузионные характеристики озона можно, изучая кинетику его реакции с полимером в условиях лимитирования диффузией. Настоящая работа посвящена изучению диффузионной кинетики реакции озона с пленками изотактического ПП различной толщины.

Использовали ПП со степенью кристалличности ~0,65, характеристической вязкостью в тетралине при 408 К  $[\eta]_0 = 2,32$ ,  $M_w = 380\,000$  и индексом расплава 1,05 г/10 мин. Пленки ПП получали из порошка прессованием на целлофановой подложке при 450 К и давлении 15 МПа. Расплав ПП подвергали закалке в воде при 273 К. Скорость взаимодействия озона с ПП измеряли с помощью прибора АДС-2 по различию в концентрациях  $O_3$  на входе и выходе реактора. Концентрация озона во всех опытах составляла  $10^{-5}$  моль/л газовой смеси; навеска полимера (15–150) ·  $10^{-6}$  кг. Опыты проводили при последовательном повышении и при последовательном понижении температуры реактора. В обоих случаях результаты в пределах ошибки совпадали.

В работе [2] показано, что скорость взаимодействия  $O_3$  с ПП  $v_{O_3}$  пропорциональна концентрации озона в газовой фазе

$$v_{O_3} = \gamma k_{O_3} [O_3]_r [RH], \quad (1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент сорбции озона полимером, который связывает концентрацию озона в газовой фазе и приповерхностном слое полимера  $[O_3] = \gamma [O_3]_r$  (в данной работе для удобства использовали безразмерную величину  $\gamma$ , т. е.  $[\gamma] = \frac{\text{моль } O_3/\text{л газа}}{\text{моль } O_3/\text{л полимера}}$ );  $k_{O_3}$  — эффективная константа скорости поглощения озона;  $[RH] = 23,8$  моль/кг — концентрация мономерных звеньев в ПП без учета наличия в ПП кристаллической и аморфной фаз.

В случае протекания реакции в кинетическом режиме  $k_{O_3}$  имеет смысл реальной константы скорости  $k$  реакции третичной связи С—Н мономерного звена ПП с озоном. При окислении в диффузационном режиме значение  $k_{O_3}$  определяется величиной  $k$ , коэффициентом диффузии озона в ПП  $D$ , толщиной образца  $l$  и значением  $[O_3]$ . Связь между этими величинами находится путем решения уравнения диффузии  $O_3$  в ПП с одновременно протекающей химической реакцией, которое для стационарного режима в одномерном случае имеет вид

$$D \frac{d^2 [O_3]}{dx^2} = k [O_3] [RH], \quad (2)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности пленки. Решение этого уравнения для

диффузии  $O_3$  через обе боковые поверхности пленки есть

$$v_{O_3} = \frac{2\gamma k [O_3]_r [PH]}{l} \sqrt{\frac{D}{k}} \operatorname{th} \left( \frac{l}{2} \sqrt{\frac{k}{D}} \right), \quad (3)$$

которое с использованием соотношения (1) преобразуется к виду

$$k_{O_3}/k = \operatorname{th} z/z, \quad (4)$$

где  $z = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{k}{D}}$ . Таким образом, зная из опыта зависимость отношения  $k_{O_3}/k$  от  $l$ , можно определить значение параметра  $z$  и из него вычислить коэффициент диффузии  $D$ .

Экспериментальные результаты представлены в таблице и на рис. 1, из которого видно, что при 303 К в пленках толщиной до 15–17 мкм

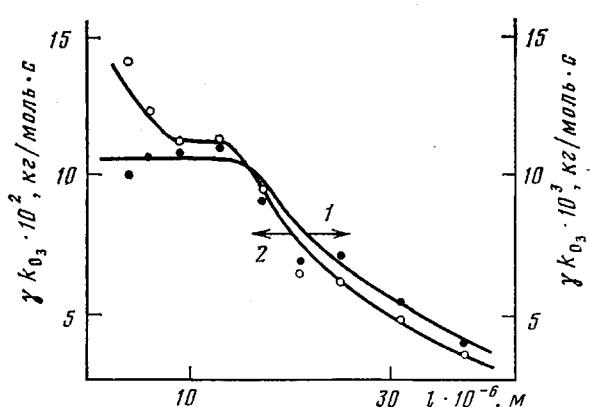


Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости поглощения озона  $\gamma k_{O_3}$  от толщины пленки ПП при 303 (1) и 351 К (2)

значение  $\gamma k_{O_3}$  не зависит от  $l$ , т. е. реакция протекает в кинетическом режиме. Этот результат совпадает с полученными ранее данными [3, 4] о том, что окисление ПП и ПЭ не лимитируется диффузией озона при толщинах образцов, меньших  $\sim 20$  мкм. Повышение толщины пленки переводит реакцию в диффузионный режим (рис. 1) и значение  $\gamma k_{O_3}$  уменьшается. Падение  $\gamma k_{O_3}$  сопровождается снижением как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя, рассчитанных с использованием эффективной константы скорости (таблица).

При более высоких температурах (для 351 К данные приведены на рис. 1) проявляется некоторое превышение скорости окисления образцов толщиной 4 и 6 мкм над образцами с  $9 \leq l \leq 17$  мкм. Заметим, что экспериментальная ошибка определения значения  $\gamma k_{O_3}$  в наших опытах составляла  $\pm 15\%$ , поэтому обсуждать различие скоростей поглощения озона образцами толщиной 6, 9, 13 и 17 мкм не имеет смысла. Но образец с  $l=4$  мкм при высоких температурах окисляется озоном заметно быстрее остальных. Такое отличие, на наш взгляд, связано с тем, что в этом случае проявляется вклад поверхностного слоя ПП в скорость поглощения озона всем образцом. Дело в том, что на поверхности полимеров существует значительная доля деформированных межатомных связей [5, 6]. Реакционная способность связей С–Н на напряженных участках макроцепей выше, чем при отсутствии нагрузки [7]. Следовательно, более высокую скорость реакции  $O_3$  с ПП в поверхностном слое полимера можно объяснить наличием поверхностных напряжений. Для образцов с  $l \geq 9$  мкм вклад реакции на поверхности в общую скорость процесса становится незначительным, поэтому за величину истинной константы скорости  $\gamma k$

(кг/моль·с) мы приняли среднее для образцов с  $9 \leq l \leq 17$  мкм значение  $\gamma k = 2,9 \cdot 10^5 \exp(-43/RT)$ ,

где энергия активации выражена в кДж/моль.

Для определения величины  $\gamma D$  поступали следующим образом: вычисляли значение отношения  $y = \gamma k_{O_3} / \gamma k$  и по графику функции  $y = \text{th } z/z$

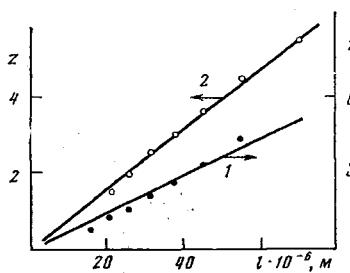


Рис. 2

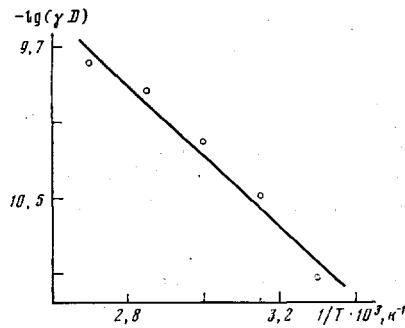


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость параметра  $z$  от толщины пленки ПП при 303 (1) и 351 К (2)

Рис. 3. Зависимость произведения  $\gamma D$  от температуры в аррениусовских координатах

определяли значение аргумента  $z$ . Затем строили зависимости  $z=z(l)$  для каждой температуры (рис. 2). Из тангенса угла наклона прямой на этой зависимости определяли соответствующее значение  $\gamma D$ . В исследованном диапазоне температур изменение  $\gamma D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) вполне удовлетворительно (рис. 3) описывается уравнением Аррениуса

$$\gamma D = 2,4 \cdot 10^{-5} \exp(-36 \pm 4/RT)$$

Сравним полученный результат с некоторыми литературными данными. Известно [8], что теплота растворения озона в неполярных средах составляет  $\sim 9$  кДж/моль. Следовательно, для энергии активации диффузии озона в ПП получаем величину 45 кДж/моль. Для сравнения можно привести значения энергии активации диффузии кислорода: в ПП с мелкосферолитной структурой 46 кДж/моль, с крупносферолитной структурой 36 кДж/моль [9], в ПЭНП 39 [9] и 40 кДж/моль [10], в ПЭВП 37 кДж/моль

**Условия проведения измерений и значения  $\gamma k_{O_3}$  при различных толщинах пленок ПП ( $[O_3]_r = 10^{-5}$  моль/л)**

Толщина пленки ПП $d \cdot 10^6$ , м	Диапазон температур, К	Навеска ПП $m \cdot 10^6$ , кг	Число измерений	$\gamma k_{O_3} \cdot 10^3$ при 303 К	Предэкспоненциальный множитель $\gamma k_{O_3} \cdot 10^{-4}$	Энергия активации, кДж/моль
				кг/моль·с		
4±1	293–367	33,0	34	10,1	295	49±3
6±1	293–368	12,9	19	10,6	63,1	45±4
9±2	295–368	41,3	37	10,8	29,0	43±3
13±2	298–365	46,0	24	11,0	29,5	43±3
17±2	294–371	48,6	29	9,0	24,1	43±3
21±2	302–371	31,9	20	6,8	8,29	41±3
25±2	300–370	42,1	28	7,1	5,75	40±3
31±3	299–370	86,0	28	5,5	4,47	40±3
37±3	295–370	106	33	3,9	4,69	41±3
45±5	299–371	79,2	22	—	1,69	38±3
55±5	294–370	51,3	23	—	2,46	39±4
70±10	301–366	145	24	—	0,270	34±4

[10]. При 298 К для неполярных растворителей  $\gamma \approx 2$  [8]. Если принять это значение для ПП, то коэффициент диффузии озона  $D = 5,7 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ . Экстраполированные к этой температуре литературные данные для диффузии  $O_2$  в ПП дают следующие значения:  $34 \cdot 10^{-12}$  [9],  $4,8 \cdot 10^{-12}$  [11] и  $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  [12]. Заметим, что две последние величины определены экстраполяцией весьма неточно из-за слишком большого различия температур. Полученное значение  $D$  для  $O_3$  в ПП в 2–6 раз меньше значения  $D$  для диффузии  $O_2$  в ПЭ [9, 10] и близко к значению  $D$  для диффузии  $CO_2$  в ПП и ПЭ [13], а также к значению  $D$  для диффузии в ПЭ таких молекул, как  $CO$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  [14] и  $CH_2Cl_2$  [15]. Таким образом, полученное значение  $\gamma D$  для диффузии озона в ПП согласуется с литературными данными для диффузии других газов в полимерах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
2. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Грива А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 2, с. 400.
3. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1366.
4. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1510.
5. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 329.
6. Tschmel A. E., Vettegren V. I., Zolotarev V. M. J. Macromolec. Sci. B, 1982, v. 21, № 2, p. 243.
7. Крисюк Б. Э., Полианчик Е. В., Попов А. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 558.
8. Тарунин Б. И. Автореферат дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1974.
9. Кирюшкин С. Г., Громов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 8, с. 1715.
10. Michaels A. S., Bixler H. J. J. Polymer Sci., 1961, v. 50, № 154, p. 413.
11. Кирюшкин С. Г., Филиппенко В. П., Гончарская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1971, с. 90.
12. Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1196.
13. Савин А. Г., Шапошникова Т. К., Карпов В. Л., Соголова Т. И., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1584.
14. Peterlin A., McCrackin F. L. J. Polymer Sci., 1981, v. 19, № 6, p. 1003.
15. Williams J. L., Peterlin A. J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1483.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
2.I.1984

УДК 541.64:543.544

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОПОЛИМЕРОВ ФТОРАНГИДРИДА ПЕРФОРМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ

*Юсупбекова Ф. З., Асамов М. К., Кузаев А. И.*

Молекулярно-массовые характеристики полимера, характер и степень их изменения в процессе переработки и эксплуатации — важные параметры, определяющие свойства полимерных материалов.

В настоящей работе изучено влияние состава сополимеров на молекулярно-массовые характеристики двойных сополимеров фторангидрида перфортметакриловой кислоты (ФПМК) с винилиденфторидом (ВДФ) и тройных сополимеров ФПМК с ВДФ и тетрафторэтиленом (ТФЭ). В литературе отсутствует информация о молекулярных характеристиках этих сополимеров.