

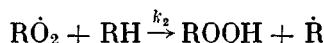
УДК 541(64+127):539.3:542.943

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ  
ПРОДОЛЖЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ  
В ДЕФОРМИРОВАННОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ НА ОСНОВЕ  
ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНОЙ СТРУКТУРНОЙ МОДЕЛИ**

Рапорт Н. Я., Мостовая Е. М., Заиков Г. Е.

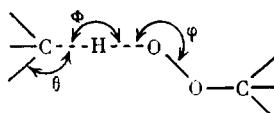
С помощью расчетов на ЭВМ моделируется изменение средней внутримолекулярной константы скорости продолжения кинетических цепей окисления в аморфной фазе ориентированного ПП при растягивающей деформации. Константа зависит от формы функции распределения проходных цепей по длинам и от размера аморфной прослойки, что может вносить вклад в структурную чувствительность кинетических параметров окисления аморфно-кристаллических полимеров. Константа падает при деформации термодинамически жестких цепей и проходит через минимум при деформации гибких.

Ключевым шагом в радикально-цепном окислении полиолефинов является реакция продолжения кинетических цепей окисления



(реакция (2) в кинетической схеме окисления углеводородов). Она определяет общую скорость процесса, приводит к пространственному перемещению свободной валентности; продуктом ее является гидроперекись (ГП), на которой происходит вырожденное разветвление кинетических цепей окисления. Поэтому изучение кинетики механизма этой реакции и факторов, влияющих на них, представляет существенный интерес.

В углеводородах и полиолефинах исследуемая реакция может протекать внутри- и межмолекулярно. При внутримолекулярном продолжении кинетических цепей вероятность возникновения активированного комплекса оптимальной структуры должна зависеть от локальной конформации участка макромолекулы, несущего перекисный радикал. Конформация реакционного комплекса приведена ниже



где углы  $\theta=109^\circ$ ,  $\phi=100-105^\circ$ ,  $\Phi=180^\circ$ , а расстояния  $l_{o..n}=1,4 \text{ \AA}$ ,  $l_{c..n}=1,2 \text{ \AA}$ . Реакция не идет, если расстояние  $O\ldots H$  превышает  $1,8 \text{ \AA}$  [1].

В ПЭ основным путем является, по-видимому, межмолекулярный [2–4], о чем свидетельствует, в частности, преимущественное образование одиночной ГП. Удобным способом исследования возможностей протекания внутримолекулярной реакции при той или иной конформации реакционного центра в макромолекуле является анализ молекулярных моделей (типа моделей Стюарта – Бриглеба). В частности, для ПЭ этот анализ показывает, что в конформации транс-зигзага (последовательность  $T$ -конформеров) образование линейного активированного комплекса невозможно. Активированный комплекс линейной структуры (семичленный) может

образоваться в случае  $GG$ - или  $G^-G^-$ -конформации реакционного центра (где  $G$  и  $G^-$  кодируют гош-конформеры с углами внутреннего вращения  $\pm 120^\circ$  относительно транс-конформации, в которой угол внутреннего вращения принят равным  $0^\circ$ ).

Таким образом, для протекания внутримолекулярной реакции продолжения цепи окисления в ПЭ необходима последовательность двух свернутых  $G$ -конформеров одинакового знака (последовательность двух свернутых конформеров разного знака в ПЭ запрещена взаимодействиями высших порядков; потенциальная энергия такой конформации  $\approx 11,3$  кДж/моль, в то время как для последовательности  $G$ -конформеров одинакового знака энергия составляет  $\sim 4,2\text{--}5$  кДж/моль [5]). При комнатной температуре равновесная доля диад  $GG$  в ПЭ составляет  $\sim 9\%$ . В ПЭ отсутствуют объемные боковые заместители, создающие стерические препятствия для межмолекулярного продолжения кинетических цепей окисления, поэтому образование линейного активированного комплекса в межмолекулярной реакции должно быть примерно на порядок более вероятным, чем во внутримолекулярной (реакционноспособными для внутримолекулярной реакции можно считать только связи С—Н при  $GG$ -последовательности связей С—С скелета макромолекулы, а их на порядок меньше, чем полное число связей С—Н, любая из которых может оказаться реакционноспособной для межмолекулярной реакции).

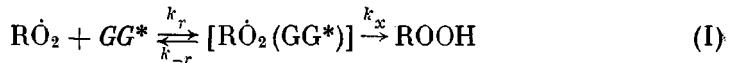
В отличие от ПЭ, в ПП исследуемая реакция (2) протекает преимущественно внутримолекулярно. Значение  $k_2$  для раствора атактического ПП (АПП) в гексане при  $45^\circ$  составляет  $39 \cdot 10^{-2}$  кг/моль · с, а для низкомолекулярного аналога ПП — 2,4-диметилпентана  $k_2 = (0,5\text{--}1,8) \cdot 10^{-2}$  кг/моль · с [6, 7]. Эти различия обусловлены высоким вкладом внутримолекулярного продолжения кинетических цепей в АПП. Высокий вклад внутримолекулярного продолжения в ПП связан со стерическими затруднениями для межмолекулярной реакции  $RO_2 + RH$ . Значения  $k_2$  для окисления АПП в растворе и в массе полимера различаются на два порядка [6]; в аморфной фазе изотактического ПП (ИПП) в массе полимера при комнатной температуре значение  $k_2$  близко к  $k_2$  в АПП:  $k_2 \approx 6,3 \cdot 10^{-4}$  (ИПП) и  $7,6 \cdot 10^{-4}$  (АПП) кг/моль · с.

В работе [8] впервые обратили внимание на то, что в спиральной конформации ИПП исследуемая реакция стерически запрещена, поскольку расстояние О...Н между центрами концевого атома О радикала  $RO_2^\cdot$  и атома Н соседней третичной связи С—Н составляет  $3,5$  Å. По-видимому, именно с этим связана устойчивость перекисных радикалов в кристаллической фазе ПП, которые при комнатной температуре живут сутками и даже месяцами. Спиральная конформация конформеров кодируется последовательностью  $\sim TGTGT \sim$ . Последовательность  $\sim TGTGT \sim$  «жесткая», в ИПП ей отвечает минимум на потенциальной кривой взаимодействия валентно не связанных атомов. Эта последовательность конформеров соответствует предельно вытянутой макромолекуле ИПП (поскольку последовательность  $TTT$ , характеризующая плоский зигзаг молекулы ПЭ, в ПП запрещена из-за «перекрывания» объемных метильных групп,  $\Delta U > 33$  кДж/моль [9]).

Взаимное расположение атомов Н соседних третичных связей С—Н в ПП определяется характером диады конформеров и кодируется последовательностью  $TT$ ,  $TG$  и  $GG$ . Рассмотрение возможности протекания внутримолекулярной реакции  $RO_2 + RH$  на моделях Стюарта — Бриглеба показывает, что образование реакционного комплекса наиболее вероятно, если конформация реакционного центра отвечает диаде  $GG^*$  ( $G^*$  — гош-конформер с углом внутреннего вращения, отклоняющимся от  $\pm 120^\circ$  и соответствующим, вероятнее всего,  $\pm 60^\circ$  с  $\Delta U \approx 12,5$  кДж/моль: «идеальная» диада  $GG$  в ПП не реализуется,  $\Delta U > 33$  кДж/моль [9]). Действительно, как мы уже упоминали, ситуация  $TT$  в ПП не реализуется из-за перекрывания метильных групп; в диаде  $TG$ , составляющей элементарное звено спирали ПП, перекисный радикал экранирован от соседней третичной связи С—Н. Будем считать, что предстартовым конформером для внутримолекулярной реакции является диада  $GG^*$ .

Стерическое условие протекания исследуемой реакции можно сформулировать как «столкновение» перекисного радикала, находящегося в *TG*-конформации, с *GG*<sup>\*</sup>-конформером, «диффундирующими» по макромолекуле.

Формально исследуемую реакцию можно рассмотреть с тех же позиций, которые были предложены в работе [10] для кинетического описания бимолекулярных реакций в твердой фазе. Она описывается как реакция в «паре» радикал RO<sub>2</sub>—GG<sup>\*</sup>-конформер



Считая  $k_x \approx k_{-r}$ , получим в квазистационарном приближении для скорости реакции

$$w_2 = \frac{k_x k_r}{k_x + k_r} [\text{RO}_2][\text{GG}^*] \equiv k_{\text{eff}} [\text{RO}_2][\text{GG}^*] \quad (1)$$

Если лимитирующей стадией будет «встреча» GG<sup>\*</sup>-конформера с радикалом,  $k_{\text{eff}} = k_r$ ; если лимитирует реакция в паре (т. е. не каждое «столкновение» радикала с GG<sup>\*</sup>-конформером приводит к реакции),  $k_{\text{eff}} = k_x$ ; в промежуточном случае  $k_r$  и  $k_x$  складываются по закону кинетических сопротивлений.

Экспериментально показано [11], что константа  $k_2$  в аморфной фазе изотактического ПП зависит от сегментальной подвижности и возрастает при пластификации полимера; это дает основания полагать, что константа является диффузионной и реакцию лимитирует первая стадия («встреча» радикала с GG<sup>\*</sup>-конформером).

В любом случае скорость внутримолекулярной реакции продолжения цепей окисления пропорциональна концентрации GG<sup>\*</sup>-конформеров на макромолекуле.

Число *гош*-конформеров на участке макромолекулы определяется соотношением его контурной длины с расстоянием между его концами и для каждой макромолекулы в аморфной фазе аморфно-кристаллического полимера задается «генетически» в момент кристаллизации или ориентированной вытяжки.

В аморфной фазе аморфно-кристаллических полимеров всегда имеется распределение участков проходных макромолекул по контурной длине и, следовательно, распределение по концентрациям GG<sup>\*</sup>-конформеров. Поэтому при окислении аморфно-кристаллических полимеров должно наблюдаться распределение по константам  $k_2$ , а определяемые из брутто-кинетики значения констант  $k_2$  (так же, впрочем, как и констант  $k_1$  и  $k_3$  в классической схеме окисления) являются эффективными средними величинами для данного распределения. Наименьшего значения константы  $k_2$  следует ожидать в кристаллической фазе ПП, где нереакционноспособная конформация *TGT*-преимущественная и составляет «элементарное звено» спирали; характеристическое время реакции является, вероятно, времнем ожидания образования дефекта спирали в месте локализации радикала.

В работе [12] была изучена реакция продолжения цепи окисления в кристаллической фазе ПП в температурном интервале 270–300 К; оценка эффективного значения  $k_2$  по данным этой работы дает величину порядка  $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что на  $\sim 3$  порядка ниже  $k_{\text{eff}}$  в аморфной фазе ПП [11]. Такие различия в скоростях реакции в кристаллической и аморфной фазах ПП, по-видимому, есть результат «конформационного ингибирования» процесса в кристаллической фазе. О наличии распределения по константам  $k_2$  в ПП свидетельствуют данные работы [13].

При ориентационной вытяжке полимеров и их дополнительном нагружении происходит перераспределение конформеров (уменьшение доли пар *GG* и возрастание доли пар *TG*) и уменьшение общей концентрации свернутых конформеров. В результате, как и следовало ожидать, уменьшается среднее эффективное значение константы  $k_2$  [14] (в 3–4 раза в ориентированном ПП по сравнению с изотропным). Хотя абсолютные значения изменения эффективной константы  $k_2$  в ориентированном ПП

невелики, сдвиг распределения в сторону меньших значений констант для вытянутых цепей, обогащенных нереакционноспособными *TGT*-конформациями, играет решающую роль для такой важнейшей характеристики материала, как прочность и ее изменение в процессе окислительной деструкции.

В настоящей работе сделана попытка промоделировать изменение средней внутримолекулярной константы  $k_2$  в результате деформации ИПП и ПЭ при различных формах исходных функций распределения, при варьировании размера аморфной прослойки и различной термодинамической гибкости цепей. В основу рассмотрения положена следующая структурная модель аморфных прослоек в аморфно-кристаллических полимерах.

1. Все аморфные прослойки монодисперсны, межфибрильные прослойки отсутствуют.

2. Строение аморфных прослоек соответствует модели Гесса, согласно которой большая часть молекул, выходящих из данного кристаллита, переходит в соседний кристаллит (проходные цепи), а не возвращается в тот же кристаллит, образуя складки или петли.

3. Проходные макромолекулы обладают различной контурной длиной, что обуславливает отличия реальных значений прочности и модулей упругости аморфно-кристаллических полимеров от теоретических значений. Разнодлинность цепей в аморфных прослойках невелика (соответствует включению в цепь нескольких дополнительных мономерных единиц по сравнению с полностью растянутой цепью [15]). Экспериментальные функции распределения по длинам отрезков макромолекул в аморфных прослойках получены пока только для слабо ориентированных ( $\lambda=5,2$ ) волокон поликарбоната [16] и для ПЭ [17] (изучение механического стеклования методом ЯМР). В работе [16] получена довольно широкая функция распределения: разнодлинность цепей составляет  $\sim 30 \text{ \AA}$  ( $\sim 70\%$ ), что соответствует для самых длинных цепей включению трех дополнительных мономерных единиц; можно ожидать, что в ПЭ и ПП, имеющих значительно меньшую длину мономерных единиц, разнодлинность проходных цепей в аморфных прослойках будет меньше [17].

В рассматриваемой модели расчет проводили для двух форм функций распределения проходных цепей по контурным длинам: широкой (как в работе [16]) и узкой, имеющей острый максимум при длине отрезка проходной макромолекулы, соответствующей включению двух дополнительных мономерных единиц в предельно вытянутую макромолекулу (зигзаг в ПЭ или спираль в З<sub>1</sub> в ПП).

4. Расстояние между концами отрезка макромолекулы в аморфной прослойке соответствует расстоянию между кристаллитами, т. е. места выхода и входа макромолекулы в соседние кристаллиты расположены на перпендикуляре к их поверхности.

5. Увеличение контурной длины макромолекулы по сравнению с предельно вытянутой цепью в данной прослойке (включение дополнительных мономерных единиц) обусловлено переходом части связей в свернутые конформации. Каждый *G*-конформер сокращает цепь (вдоль оси *транс*-зигзага) на  $0,5 \sqrt[3]{2/3} \cdot l = 0,63 \text{ \AA}$  (где  $l$  — длина связи С—С). При фиксированном расстоянии между концами цепи, за счет перехода четырех связей в *G*-конформации можно включить в цепь дополнительную мономерную единицу (для ПЭ и ПП). Поэтому распределение проходных цепей по концентрации *G*-конформеров соответствует распределению по контурным длинам.

6. Деформация ИПП под действием растягивающего усилия связана с изменением его конформационного состава — переходом свернутых конформеров в вытянутые. При увеличении длины прослойки на  $1,26 \text{ \AA}$  исчезают 2 *G*-конформера в каждой проходной макромолекуле ПП (перераспределением *G*-конформеров по цепи при деформации ПП можно пренебречь. В случае ПП это оправдано, так как предельно вытянутая конформация для него соответствует спирали *TGTGTGT* и любой «лишний» *G*-конформер попадает обязательно между *G*- и *T*-конформером, т. е. все «лишние» *G*-конформеры находятся в одинаковом окружении. Для ПЭ

следует учитывать происходящее при небольших степенях вытяжки перераспределение *G*-конформеров по цепи [18], когда *G*-конформеры предполагают себе в качестве соседней вытянутые *T*-конформеры).

7. Когда макромолекула ПП принимает предельно вытянутую конформацию (спираль З<sub>1</sub>, последовательность (TGT)<sub>n</sub>), дальнейшее растяжение происходит за счет изменения валентных углов и длин химических связей; при этом цепь до ее разрыва можно вытянуть еще на 10%.

8. Разорванные макромолекулы принимают равновесные конформации, соответствующие данной температуре. Конформационный состав разорванных макромолекул определяется для ПП гиббсовой энергией определенной последовательности конформаций двух соседних мономерных единиц (в ПП вращения вокруг соседних связей нельзя считать независимыми; минимуму энергии соответствует последовательность (0, 120°)<sub>n</sub> – правая спираль или (−120, 0°)<sub>n</sub> – левая спираль, где первый угол соответствует вращению вокруг связи ~CH(R)=CH<sub>2</sub>~, а второй – вокруг связи ~CH<sub>2</sub>=CH(R)~, 0° характеризует *T*-конформацию, положительный угол соответствует вращению от *T*-положения в сторону бокового привеска). Оба типа спиралей эквиэнергетические. Нарушение регулярной спиральной конформации в ПП происходит на «стыке» между двумя типами спиралей; эквиэнергетичность обуславливает равные концентрации отрезков спиралей обоих типов в данном участке макромолекулы, а следовательно, и равную концентрацию стыков типа *TT* и *GG*. Согласно расчетам [19], энергия «деспирализации» ПП равна ~6,3 кДж/моль. Размер свободной макромолекулы ПП, отвечающей наиболее выгодной конформации [19],

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{(1 + \cos \alpha)^2}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1}{p}, \quad (2)$$

где *l* – длина связи С–С;  $\alpha$  – угол, дополнительный к валентному углу в скелете макромолекулы, а *p* определяется выражением

$$p = \frac{\sqrt{g_{12}g_{21}}}{g_{11}} = e^{-\Delta U/RT}, \quad (3)$$

где  $\Delta U$  – энергия деспирализации цепи,

$$\Delta U = \frac{1}{2} [U(\sigma^{(1)}, \sigma^{(2)}) + U(\sigma^{(2)}, \sigma^{(1)})] - U(\sigma^{(1)}, \sigma^{(1)}) \quad (4)$$

Символ  $\sigma^{(1)}$  кодирует последовательность углов внутреннего вращения в мономерной единице (0, 120°),  $\sigma^{(2)}$  – последовательность (−120, 0°), член в квадратных скобках характеризует внутреннюю энергию стыков регулярных спиральных последовательностей.

Согласно уравнению (2), из размера макромолекулы в θ-растворителе можно получить значения *p* и  $\Delta U$ . Экспериментальное значение  $\bar{h}^2$  для ИПП в θ-растворителе [20] соответствует  $\Delta U=2,5$  кДж/моль, в то время как расчетное  $\Delta U=6,3$  кДж/моль. Это кажущееся противоречие объясняют тем, что энтропия мономерной единицы на стыке выше, чем в спиральном участке, поскольку спирали данного знака соответствуют только одна конформация мономерной единицы (0, 120°) или (−120, 0°), а стыку – две или более конформаций (0, 120, −60, 0°) или (0, 60, −120, 0°) и др.

9. Для предлагаемой модели важно, что конформация макромолекулы ПП на стыке спирали допускает протекание реакции продолжения цепи окисления, а спиральная конформация ее запрещает. Поэтому скорость внутримолекулярной реакции должна быть пропорциональна вероятности образования стыка спиралей в месте локализации RO<sub>2</sub>-радикала. Для разорванных макромолекул эта вероятность равна

$$W_p = \frac{p}{1 + p}, \quad (5)$$

где *p* определяется формулами (2) и (3).

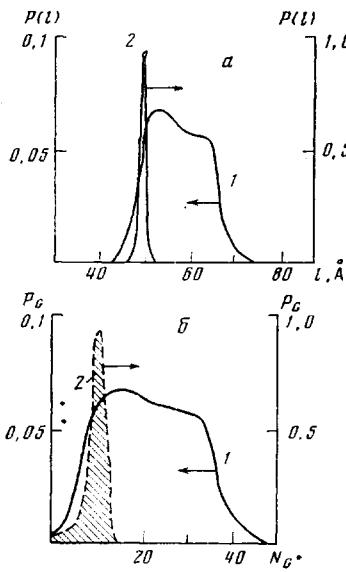


Рис. 1

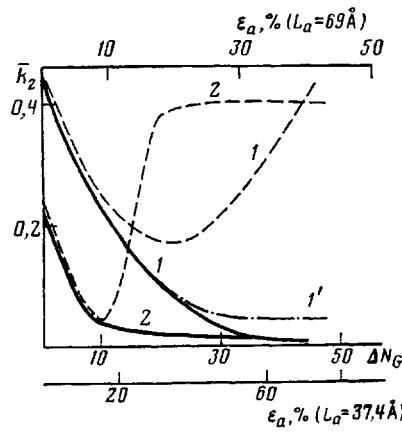


Рис. 2

Рис. 1. Формы распределения отрезков проходных цепей в аморфной фазе ПП: по контурным длинам (а) и по числу  $GG^*$ -конформеров (б). Здесь и на рис. 2: 1 и 2 — широкое и узкое распределение

Рис. 2. Зависимость среднего значения константы  $k_2$  от степени деформации аморфной прослойки ПП при 20 (1, 2) и 130° (1').  $\Delta U = 12,5$  (сплошные линии) и 2,5 кДж/моль (штриховые линии)

10. Для неразорванных проходных цепей концентрация искажений спиральной структуры типа стыков (0, 120, -60, 0°) или (0, 60, -120, 0°) определяется соотношением контурной длины макромолекулы с расстоянием между ее концами.

Схема расчета состояла в следующем.

1. Задавали определенную функцию распределения макромолекул по контурной длине  $l_k$  в аморфной прослойке (рис. 1). Число связей в скелете макромолекулы  $N$  рассчитывали по формуле

$$N = \frac{L_k (\text{\AA})}{1,27} \quad (6)$$

Исходный размер аморфной прослойки соответствовал наиболее коротким цепям, имеющим предельно вытянутую спиральную конформацию

$$L_{a(0)} = 0,85 L_k (\text{мин}) \quad (7)$$

2. Непрерывную функцию распределения заменяли дискретной, рассчитывая плотность вероятности для проходных макромолекул, имеющих число связей С-Н, на 1, 2, 3... $n$  связей С-Н превышающее их число в самых коротких полностью вытянутых спиральных макромолекулах (для которых  $0,85 L_k = L_a$ ). Для макромолекул, у которых  $0,85 L_k > L_a$ , рассчитывали число  $N_{G^*}$  и концентрацию  $P_{G^*}$  лишенных  $G^*$ -конформеров по формулам

$$N_{G^*} = \frac{L_k - 1,176 L_{a(0)}}{0,63} \quad (8)$$

$$P_{G^*} = \frac{2 [L_k - 1,176 L_{a(0)}]}{L_k} \quad (9)$$

Поскольку лишенные  $G^*$ -конформеры обязательно соседствуют с  $G$ -конформерами регулярной спирали ИПП, концентрация  $P_{G^*}$  есть концентрация реакционноспособных  $GG^*$ -конформаций. Константу скорости реакции продолжения цепи окисления считали пропорциональной концентрации  $P_{G^*}$  на данной проходной цепи и одинаковой для всех мономерных единиц этой цепи. Константу скорости принимали за единицу при  $P_{G^*} = 1$ . Константа скорости обращалась в ноль при отсутствии лишенных  $G$ -конформеров на цепи, т. е. в регулярной спирали.

3. Среднюю константу скорости  $k_2$  рассчитывали по формуле

$$\bar{k}_2 = \sum_{L_k} P_{L_k} P_{G^*} L_k / \sum_{L_k} P_{L_k} L_k \quad (10)$$

4. Аморфную прослойку деформировали (растягивали), увеличивая последовательно на  $(2, 4, 6 \dots 2n) \cdot 0,63 \text{ \AA}$  (где  $n = N_{G^*} / 2$ ). Считали, что при растяжении прослойки на  $2 n \cdot 0,63 \text{ \AA}$  в каждой проходной цепи исчезает  $2 n G^*$ -конформеров. Для каждой степени деформации рассчитывали  $k_2(L)$  и  $\bar{k}_2$  по следующим правилам.

Если  $L_k > 1,176 L_{a(\varepsilon)}$ , то  $k_2(L_k) = P_{G^*(\varepsilon)}$ , где

$$P_{G^*(\varepsilon)} = \frac{2 [L_k - 1,176 L_{a(\varepsilon)}]}{L_k} \quad (11)$$

Если  $1,07 L_{a(\varepsilon)} \leq L_k \leq 1,176 L_{a(\varepsilon)}$ , то  $k_2(L_k) = 0$ , так как  $P_{G^*} = 0$ .

Если  $L_k < 1,07 L_{a(\varepsilon)}$ , то проходная макромолекула разорвана и

$$k_2(L_k) = \frac{P_c}{2} = \frac{e^{-\Delta U/RT}}{1 + e^{-\Delta U/RT}}, \quad (12)$$

где  $P_c$  — концентрация стыков,  $\Delta U$  — энергия деспирализации цепи.

Расчет проводили для двух значений  $\Delta U$ : 2,5 (получено из экспериментально наблюдаемых размеров макромолекулы ИПП в  $\theta$ -растворителе (см. выше)), что соответствует гибкой цепи, и 12,5 кДж/моль (жесткая цепь). Это значение получено нами совместно с Гореликом из температурной зависимости интенсивности полос, соответствующих спиральной конформации, в ИК-спектрах твердого ИПП (в условиях полной обратимости спектров в циклах нагревание — охлаждение). В первом случае разорванные цепи принимали достаточно свернутые конформации с высокой концентрацией реакционноспособных стыков отрезков правых и левых спиралей. Во втором случае разорванные цепи оставались преимущественно в вытянутых конформациях.

Таким образом получали зависимость  $\bar{k}_2(\varepsilon)$ ; следили также за изменением формы распределения мономерных единиц по константам скорости при растягивающей деформации. Полученные результаты приведены на рис. 2. Например, при исходной ширине аморфной прослойки  $L_a = 37,4 \text{ \AA}$  и широком распределении по  $N_{G^*}$  (рис. 1, б, кривая 1)  $k_2 = 0,445$ ; при той же форме распределения по  $N_{G^*}$ , но при  $L_a = 69 \text{ \AA}$   $k_2 = 0,25$ . Этот эффект может вносить свой вклад в структурную чувствительность кинетических параметров окисления полимеров.

При растяжении аморфных прослоек распределение по  $k_2$  «выгорает» со стороны высоких значений констант, в результате чего на первых этапах деформации среднее значение  $k_2$  падает (рис. 2).

Форма зависимости  $\bar{k}_2$  от  $\varepsilon$  определяется следующими параметрами.

Термодинамической гибкостью макромолекул: если разорванные макромолекулы гибкие ( $\Delta U \approx kT$ ) и легко принимают свернутые конформации, то при определенных степенях деформации «выгорание» распределения со стороны высоких констант за счет распрямления проходных макромолекул компенсируется обогащением его за счет свернутых конформеров в разорванных макромолекулах. В результате  $\bar{k}_2$  с ростом  $\varepsilon$  проходит через минимум (рис. 2, штриховые кривые 1, 2). Если макромолекулы жесткие ( $\Delta U > kT$ ), равновесная концентрация свернутых конформеров в разорванных «хвостах» макромолекулы может оказаться даже ниже концентрации их в исходной проходной цепи (при  $\varepsilon = 0$ ). В этом случае с ростом деформации  $\bar{k}_2$  монотонно убывает (рис. 2, сплошные кривые 1, 2).

Исходной формой распределения проходных цепей по контурным длинам. При узком распределении с пиком в области контурных длин, не слишком превышающих размер аморфной прослойки, зависимость  $\bar{k}_2$  от  $\varepsilon$  значительно более резкая, чем при широком распределении (рис. 2, ср. кривые 1 и 2). Поэтому при одинаковом  $\varepsilon_a$  можно ожидать более резкого падения  $\bar{k}_2$  в образцах ПП с большей исходной степенью ориентационной вытяжки (в которых, судя по исходной прочности и модулям упругости, распределение обогащено вытянутыми проходными цепями).

Температурой: чем выше температура деформации, тем большую роль играет обогащение распределения высокими константами за счет свернутых конформаций разорванных макромолекул. Этот эффект заметен даже в случае жестких цепей ( $\Delta U = 12,5 \text{ кДж/моль}$ ) (рис. 2, кривые 1', 1').

Основные результаты моделирования процесса сводятся к следующему: среднее значение внутримолекулярной константы скорости продолжения кинетических цепей окисления  $\bar{k}_2$  в недеформированном полимере зависит от формы распределения проходных цепей по длинам в аморфной фазе и, следовательно, от структуры полимера (рис. 2, ср. значения  $\bar{k}_2$  при  $\epsilon=0$ ). При переходе от изотропного к ориентированному полимеру аморфная фаза обогащается вытянутыми конформациями, а ширина распределения падает. Это должно приводить к уменьшению среднего значения  $\bar{k}_2$ , что и наблюдается экспериментально [8, 21]. При одинаковой форме распределения по числу лишних  $G$ -конформеров (рис. 1, б), среднее значение  $\bar{k}_2$  будет зависеть от исходной ширины аморфной прослойки, так как при заданном числе  $G$ -конформеров концентрация их на данной проходной цепи падает с ростом ее контурной длины и соответственно числа скелетных связей С—С (формула (9)).

Рассмотренные в настоящей работе причины проявления полихроматической кинетики реакции в твердой фазе специфичны для высокомолекулярных соединений, поскольку связаны с затрудненностью конформационных перестроек в закрепленной за концы длиной макромолекулой. Однако хорошо известно, что полихроматическая кинетика характерна и для реакций в низкомолекулярных стеклах. Это, по-видимому, означает, что она имеет более общую причину — вероятность конформационной перестройки в полимере и образования реакционного комплекса в низкомолекулярном стекле связаны с вероятностью возникновения необходимой флуктуации свободного объема, которая зависит от локальной структуры в «точке», несущей реакционный центр.

Авторы признательны Я. С. Лебедеву и О. Н. Карпухину за полезные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1982, т. 51, № 3, с. 361.
2. Hori Y., Shimada S., Kashiwabara H. Polymer, 1979, v. 20, № 4, p. 406.
3. Panoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Шибрягева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 393.
4. Davis L. A., Pamplillo C. A., Chiang T. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 5, p. 841.
5. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформация макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.
6. Mayo F. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 945.
7. Mill T., Montorsi G. Int. J. Chem. Kinetics, 1973, v. 5, № 1, p. 119.
8. Panoport H. Я., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 911.
9. Natta G., Korradini P., Ganis P. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 1191.
10. Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 2, с. 245.
11. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 447.
12. Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. В. К. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 358.
13. Eda B., Nuote K., Iwasaki M. J. Polymer Sci., 1967, v. B7, № 1, p. 91.
14. Panoport H. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1432.
15. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977, с. 147.
16. Жиженков В. В., Егоров Е. А., Куксенко В. С. Физика твердого тела, 1979, т. 21, № 7, с. 2184.
17. Егоров Е. А., Жиженков В. В., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Ганн Л. А., Будгов В. П. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1637.
18. Даринский А. А., Неелов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2381.
19. Борисова Н. П., Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 2, с. 279.
20. Kinsinger J., Hughes R. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, № 9, p. 1922.
21. Panoport H. Я. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 6, с. 1436.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
17.XI.1984

**SIMULATION OF POLYCHROMATIC KINETICS  
OF THE PROPAGATION STEP OF THE CHAIN OXIDATION REACTION  
IN STRAINED POLYPROPYLENE BASING ON THE ROTATIONAL  
ISOMERS MODEL**

Rapoport N. Ya., Mostovaya Ye. M., Zaikov G. Ye.

**S u m m a r y**

The change of the average intramolecular rate constant of propagation step of oxidation reaction in amorphous phase of oriented PP under stretching strain has been simulated with computer. The value of this constant depends on the type of the function of length distribution of communicating chains and on the size of amorphous part. This dependence can affect the structural sensitivity of kinetic parameters of oxidation of amorphous-crystalline polymers. This constant is decreased during strain of thermodynamically rigid chains and has a minimum for flexible ones.