

7. Толкачев В. А., Михайлов А. И. Приборы и техника эксперимента, 1964. № 6. С. 95.
8. Thomas J. C., Tolman C. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 15. P. 2930.

Ярославский политехнический
институт

Поступила в редакцию
13.I.1987

УДК 541(515+64):542.943

МЕХАНИЗМ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ В КРИСТАЛЛИТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА

Максимов В. Л., Агнивцева Т. Г.

В работе [1] показано, что скорость окисления аллильных радикалов в кристаллитах ПЭНП на два порядка выше, чем в кристаллитах ПЭВП, а окисление радикалов в первом и втором случаях происходит по-разному. В кристаллитах ПЭНП окисление аллильных радикалов приводит к образованию пероксидных радикалов, в то время как в кристаллитах ПЭВП наряду с пероксидными радикалами образуются в значительном количестве алcoxильные радикалы. Образование алcoxильных радикалов вместо пероксидных объяснено затрудненностью размещения последних в кристаллической решетке ПЭВП, более плотной, чем решетка ПЭНП.

Данные, полученные в работе [1], показывают, что окисление радикалов в кристаллитах ПЭ идет двумя параллельными путями, при этом отношение концентраций образующихся продуктов (пероксидных и алcoxильных радикалов) зависит от плотности кристаллитов.

Для получения данных о величинах энергий активации окисления радикалов в кристаллитах ПЭ в настоящей работе изучено изменение отношения концентраций продуктов окисления в зависимости от температуры и содержания ответвлений в молекулах ПЭ.

Исследовали образцы в виде пленок толщиной 200 мкм, изготовленные из ПЭВП марки 20901-040 ГОСТ 16338-77 и сополимеров этилена с бутеном-1 (СЭБ), синтезированных на катализаторах типа Циглера – Натта и содержащих от 0,2 до 3% мономерных звеньев бутена-1. Для создания в полимерах аллильных радикалов пленки облучали в вакууме при комнатной температуре γ -лучами изотопа ^{60}Co до дозы 0,4 МГр. Аллильные радикалы ПЭ в вакууме стабильны [2]. Окисление радикалов проводили на воздухе при 303–343 К для ПЭВП и при комнатной температуре для СЭБ. Образующиеся при окислении пероксидные радикалы нестабильны и быстро гибнут, в то время как алcoxильные радикалы являются устойчивыми [1]. Время полного окисления (от 5 ч при 343 К до $5 \cdot 10^2$ ч при 303 К) определяли методом ЭПР по исчезновению всех радикалов, кроме алcoxильных, имеющих спектр ЭПР в виде одиночной линии шириной $5 \cdot 10^{-4}$ Тл [1]. Отношение концентраций образовавшихся в кристаллитах при окислении пероксидных $c_{\text{п}}$ и алcoxильных c_{o} радикалов определяли через отношение начальной концентрации аллильных $c_{\text{а}}$ и конечной концентрации алcoxильных радикалов, считая, что аллильные радикалы равномерно распределены в образце. Тогда

$$c_{\text{п}}/c_{\text{o}} = (X c_{\text{а}} - c_{\text{o}})/c_{\text{o}}, \quad (1)$$

где X – масса кристаллической фазы, которая по данным рентгеноструктурного анализа по методике [3] равнялась для ПЭВП 57%, а для СЭБ в зависимости от состава от 31 до 54%. Отношение концентраций аллильных и алcoxильных радикалов определяли как отношение площадей под их спектрами ЭПР; площади получали графическим двойным интегрированием первых производных спектров ЭПР. Спектры регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин». В качестве эталона интенсивности спектра использовали линию ЭПР иона Cr^{+3} в кристалле рубина, находившемся в резонаторе спектрометра вместе с исследуемым образцом.

Зависимости отношения концентраций продуктов окисления аллильных радикалов в кристаллитах ПЭ от температуры и содержания этильных от-

ветвлений в молекулах ПЭ приведены на рис. 1 и 2. Отношение c_n/c_o возрастает при повышении как температуры, так и содержания ответвлений. Этот результат подтверждает представление о том, что препятствия для образования пероксидных радикалов зависят от плотности кристаллитов [1]. При повышении температуры и содержания ответвлений плотность кристаллитов ПЭ уменьшается [4, 5]. Это приводит к уменьшению препятствий для размещения пероксидных радикалов в кристаллатах, вслед-

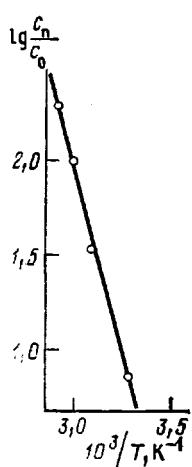


Рис. 1

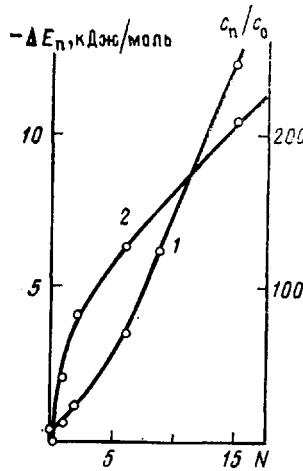


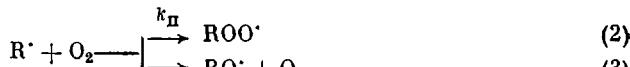
Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость отношения концентраций пероксидных и алкоксильных радикалов в кристаллатах ПЭВП

Рис. 2. Зависимость отношения концентраций пероксидных и алкоксильных радикалов (1) и изменения энергии активации образования пероксидных радикалов (2) от количества этильных ответвлений N на 10^3 атомов углерода в молекулах СЭБ

ствии чего их доля в составе продуктов окисления увеличивается, и отношение c_n/c_o растет. Температурная зависимость c_n/c_o в координатах $\ln(c_n/c_o) - 1/T$ (рис. 1) линейна.

Поскольку окисление радикалов в кристаллатах идет двумя параллельными путями, взаимодействие радикала и молекулы кислорода, находящихся в клетке, соответствует схеме



Здесь k_p и k_o — соответственно константы скорости образования пероксидных и алкоксильных радикалов.

Для параллельных бимолекулярных реакций, в которых исходные вещества одни и те же, отношение концентраций продуктов равно отношению констант скорости [6, с. 36]. Поэтому

$$c_n/c_o = k_p/k_o \quad (4)$$

Учитывая, что температурная зависимость константы скорости реакции описывается уравнением Аррениуса, получим

$$\frac{c_n}{c_o} = \frac{A_p}{A_o} \exp \left(-\frac{E_p - E_o}{RT} \right), \quad (5)$$

где A_{π} , A_o , E_{π} , E_o – соответственно предэкспоненциальные множители и энергии активации, полученные из температурных зависимостей k_{π} и k_o . Реакция (2) является экзотермической и в газовой фазе имеет энергию активации, близкую к нулю [6, с. 210]. Экспериментальные данные о реакции (3) для углеводородных радикалов отсутствуют. В работе [6, с. 530] предполагается, что реакция (3) вследствие значительной эндотермичности (~ 100 кДж/моль) должна иметь высокую энергию активации, составляющую 100–120 кДж/моль. Поэтому, как отмечено в работе [6, с. 530], реакция (3) может конкурировать с реакцией (2) в газовой фазе лишь при высоких температурах, в частности при высокотемпературном горении углеводородов.

В рассматриваемом случае окисления радикалов в кристаллитах ПЭ реакция (2) затруднена, поскольку пероксидные радикалы не «вписываются» в кристаллическую решетку. Образование пероксидного радикала эквивалентно образованию короткоцепного ответвления в молекуле ПЭ. Наличие ответвлений, как известно, приводит к уменьшению плотности кристаллитов [4]. Поэтому образование пероксидного радикала требует локального уменьшения плотности кристаллита, достаточного для размещения образовавшегося ответвления в кристаллической решетке. Это должно приводить к существенному увеличению энергии активации реакции (2) E_{π} в кристаллатах ПЭ. Поскольку плотность кристаллитов ПЭ зависит от температуры [5] и содержания ответвлений в молекулах [4], энергия активации E_{π} в кристаллатах, очевидно, также зависит от температуры и разветвленности, уменьшаясь при повышении температуры и содержания ответвлений. Реакция (3) в отличие от реакции (2) не требует заметного изменения плотности, так как алcoxильные радикалы вследствие существенно меньшего объема ответвления лучше «вписываются» в кристаллическую решетку ПЭ, чем пероксидные. Поэтому можно считать приближенно энергию активации E_o в кристаллатах близкой к таковой в газовой фазе и не зависящей от температуры и содержания ответвлений. Таким образом, конкуренция реакции (3) с реакцией (2) в кристаллатах ПЭ становится возможной благодаря увеличению энергии активации и соответственно снижению скорости реакции (2), вследствие чего различие между энергиями активации и скоростями реакций (2) и (3) уменьшается. Для получения данных о величинах энергий активации E_{π} и E_o по экспериментальной зависимости, приведенной на рис. 1, следует предварительно учесть влияние на эту зависимость изменения энергии E_{π} с изменением температуры.

Как показано в работе [7], уменьшение энергии активации с повышением температуры приводит к увеличению определяемых экспериментально по температурной зависимости константы скорости значений энергии активации и предэкспоненциального множителя. При этом кажущиеся, эффективные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя $E_{\text{эфф}}$ и $A_{\text{эфф}}$ связаны с истинными значениями E и A соотношениями

$$E_{\text{эфф}} = E - T \frac{\partial E}{\partial T} \quad (6)$$

$$A_{\text{эфф}} = A \exp \left(- \frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (7)$$

С учетом этих данных равенство (5) принимает вид

$$\frac{c_{\pi}}{c_o} = \frac{A_{\pi}}{A_o} \exp \left(- \frac{1}{R} \frac{\partial E_{\pi}}{\partial T} \right) \exp \left(- \frac{E_{\pi} - T \frac{\partial E_{\pi}}{\partial T} - E_o}{RT} \right) \quad (8)$$

Сопоставление равенства (8) с экспериментальной зависимостью, при-

веденной на рис. 1, дает следующие значения показателя экспоненты и предэкспоненциального множителя в уравнении (8):

$$E_{\text{п}} - T \frac{\partial E_{\text{п}}}{\partial T} - E_{\text{o}} = 71 \text{ кДж/моль} \quad (9)$$

$$\frac{A_{\text{п}}}{A_{\text{o}}} \exp \left(- \frac{1}{R} \frac{\partial E_{\text{п}}}{\partial T} \right) = 10^{13} \quad (10)$$

Равенство (10) позволяет оценить величину $\partial E_{\text{п}}/\partial T$, характеризующую темп уменьшения энергии активации $E_{\text{п}}$ с повышением температуры. Можно полагать, что входящие в это равенство предэкспоненциальные множители $A_{\text{п}}$ и A_{o} близки по величине, поскольку относятся к реакциям между одними и теми же исходными веществами. В подтверждение этого отметим, что предэкспоненциальные множители параллельных реакций рекомбинации и диспропорционирования двух алкильных радикалов имеют близкие значения [6, с. 231]. Принимая приближенно в равенстве (10) $A_{\text{п}}/A_{\text{o}}=1$, получим величину $\partial E_{\text{п}}/\partial T=-0,25 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град}$.

Оценка величины $\partial E_{\text{п}}/\partial T$ может быть проведена также другим способом — по зависимости отношения $c_{\text{в}}/c_{\text{o}}$ от содержания этильных ответвлений в ПЭ, приведенной на рис. 2. Введение ответвлений уменьшает плотность кристаллов [4] и тем самым уменьшает величину $E_{\text{п}}$. Полагая, что при уменьшении плотности кристаллитов $E_{\text{o}}, A_{\text{п}}, A_{\text{o}}$ не меняются или меняются незначительно в сравнении с изменением $E_{\text{п}}$, получим, учитывая равенство (5), следующее выражение для изменения $\Delta E_{\text{п}}$ энергии $E_{\text{п}}$ при введении ответвлений

$$\Delta E_{\text{п}} = RT \left[\ln \left(\frac{c_{\text{п}}}{c_{\text{o}}} \right)_{\text{л}} - \ln \left(\frac{c_{\text{п}}}{c_{\text{o}}} \right)_{\text{р}} \right] \quad (11)$$

Здесь величины $(c_{\text{п}}/c_{\text{o}})_{\text{л}}$ и $(c_{\text{п}}/c_{\text{o}})_{\text{р}}$ относятся соответственно к линейному и разветвленному ПЭ.

На рис. 2 приведена зависимость $\Delta E_{\text{п}}$ от содержания этильных ответвлений в молекулах ПЭ, рассчитанная с помощью равенства (11) по данным, представленным на рис. 2.

Уменьшение $E_{\text{п}}$ при повышении температуры, как и при введении ответвлений, связано с уменьшением плотности кристаллитов. Поэтому можно считать, что при равном изменении плотности кристаллитов, вызванном введением ответвлений или повышением температуры, $E_{\text{п}}$ меняется на одну и ту же величину. Для сопоставления влияния ответвлений и изменения температуры на плотность кристаллитов воспользуемся данными, приведенными в работах [4, 5]. Сопоставление этих данных показывает, что введение этильных ответвлений в количестве 18 на 10^3 атомов углерода приводит к такому же уменьшению плотности кристаллитов ПЭВП при комнатной температуре, как и нагревание их на 50° . При этом $E_{\text{п}}$, согласно данным рис. 2, уменьшается на величину $\sim 12 \text{ кДж}$, что соответствует средней величине $\partial E_{\text{п}}/\partial T=-0,24 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град}$. Таким образом, применивая два независимых способа определения, получаем близкие значения $\partial E_{\text{п}}/\partial T$.

Для определения $E_{\text{п}}$ используем величину эффективной энергии активации диффузии кислорода в кристаллатах ПЭВП, которая, согласно температурной зависимости коэффициента диффузии, приведенной в работе [8], составляет $\sim 130 \text{ кДж/моль}$. Можно полагать, что энергии активации пероксидного окисления радикалов и диффузии кислорода в кристаллатах ПЭВП близки по величине, поскольку при активации обоих процессов происходят близкие по величине локальные уменьшения плотности, в результате которых между полимерными цепями размещается пероксидное ответвление (при окислении) или молекула кислорода (при диффузии).

Принимая для эффективной энергии активации пероксидного окисления величину 130 кДж/моль и учитывая соотношение (6), получим

$$E_{\pi} - T \frac{\partial E_{\pi}}{\partial T} = 130 \text{ кДж/моль} \quad (12)$$

Подстановка в это равенство значения $\partial E_{\pi}/\partial T = -0,25 \text{ кДж/моль}\cdot\text{град}$ при $T=300 \text{ К}$ дает величину $E_{\pi}=55 \text{ кДж/моль}$. Используя известные значения E_{π} , $\partial E_{\pi}/\partial T$ и соотношение (9), получаем при $T=300 \text{ К}$ величину $E_0=59 \text{ кДж/моль}$. Для сравнения отметим, что энергия активации образования гидроксильного радикала в реакции взаимодействия атома водорода с молекулой кислорода, аналогичной реакции (3), по данным работы [6, с. 515], составляет 63 кДж/моль.

Таким образом, необходимость для протекания реакции образования пероксидных радикалов локального уменьшения плотности кристаллита вызывает резкое возрастание энергии активации образования пероксидных радикалов. В результате при окислении образуются в соизмеримых количествах пероксидные и алcoxильные радикалы. Энергии активации образования пероксидных и алcoxильных радикалов, будучи близкими по величине, различаются по природе. Энергия активации образования алcoxильных радикалов определяется главным образом изменением химической структуры (структурой электронной оболочки), в то время как энергия активации образования пероксидных радикалов — изменением физической структуры (плотности).

Отличительной чертой физического вклада в энергию активации является его зависимость от плотности полимера. Требуемое для активации реакции локальное изменение плотности зависит от величины плотности, возрастаая при ее увеличении. Можно полагать, что наличие большего или меньшего физического вклада в энергию активации является общей особенностью химических реакций в полимерах. В результате энергия активации реакций в них зависит от плотности полимера. Эта зависимость является причиной изменения энергии активации реакции при переходе от аморфной фазы к кристаллической, при изменении температуры, давления или других факторов, вызывающих изменение плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов В. Л., Агнивцева Т. Г., Хайкин С. Я., Пукшанский М. Д. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 106.
2. Ohnishi S., Sugimoto, Nitta I. // J. Polymer Sci. A-1. 1963 V. 1. № 1. P. 605.
3. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 96 с.
4. Swan P. R. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 164. P. 409.
5. Swan P. R. // J. Polymer Sci. 1962. V. 56. № 164. P. 439.
6. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., 1958. 687 с.
7. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 4. С. 496.
8. Kashiwabara H., Hori Y. // Radiat. Phys. and Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1061.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
20.I.1987