

УДК 541(64+127).539.3:543.943

**МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАКЦИИ ОЗОНА
СО СВЯЗЯМИ С—Н ПОЛИПРОПИЛЕНА.
ДИФФУЗИОННЫЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ РЕЖИМЫ**

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

Изделия из полимеров в процессе эксплуатации часто подвергаются воздействию механических напряжений. Это может привести как к изменению скорости химических реакций в них, так и к изменению скорости диффузии реагентов. Ранее было показано, что при растяжении ПП [1–3] и ПЭ [3, 4] увеличивается скорость накопления кислородсодержащих групп, образующихся в результате взаимодействия этих полимеров с озоном. Однако данные группы (карбонильные и гидропероксидные) являются продуктами вторичных реакций радикалов, образующихся в полимере при воздействии озона. Цель настоящей работы – исследование влияния растягивающих напряжений σ на константу скорости поглощения озона sk_{O_3} (s – коэффициент сорбции озона ПП), на константу скорости образования радикалов в этой реакции sk_i , а также на озонопроницаемость ПП sD (D – коэффициент диффузии O_3).

В работе использовали пленки изотактического ПП с $\bar{M}_w=3,8 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n=1,3 \cdot 10^5$, индексом расплава 1,05 г/10 мин. Использованный способ очистки ПП и приготовления пленок различной толщины l описаны в работах [5, 6]. Ориентационную вытяжку осуществляли в температурной камере разрывной машины «Инстрон» по режиму, описанному в работе [6]. Значение sk_{O_3} в ненагруженных образцах $sk_{O_3}^0$ измеряли по методу [6]. Для определения величины sk_{O_3} в нагруженном ПП пакет из десяти пленок с рабочей длиной 10 см растягивали в стеклянном термостатируемом реакторе. Величину σ поддерживали постоянной с помощью фигурного рычага [7]. Реактор герметизировали. Разность между концентрацией озона в газовой фазе на входе и выходе реактора измеряли с помощью двухлучевого УФ-детектора. В таких опытах определяли изменение sk_{O_3} при нагружении, а абсолютную величину sk_{O_3} в нагруженном полимере вычисляли с использованием измеренной в других опытах величины $sk_{O_3}^0$.

Значение sk_i измеряли методом акцепторов свободных радикалов, разработанным для озонирования полимеров ранее [5]. Озонопроницаемость sD нагруженных образцов определяли по значениям константы скорости поглощения озона в диффузионном режиме с помощью соотношений, также приведенных в работе [6].

В работе [6] показано, что для образцов ПП с кратностью вытяжки $\lambda=6$ процесс взаимодействия с O_3 протекает в кинетическом режиме при $l < 10$ мкм, а для ПП с $\lambda=10$ – при $l < 7$ мкм. Для таких образцов исследована зависимость константы скорости в кинетическом режиме sk от σ при различных температурах. Результаты представлены в таблице. Оказалось, что при всех температурах нагружение приводит к увеличению sk , причем это увеличение обратимо, так как после снятия нагрузки константа скорости принимает исходное значение. Отметим также, что величины sk^0 (значение sk при $\sigma=0$) для ПП с $\lambda=6$ и 10 близки к значениям, вычисленным по температурной зависимости этих констант, полученной в работе [6], что свидетельствует о хорошей воспроизводимости результатов (таблица).

На рис. 1 представлен массив данных о зависимости sk от σ в координатах $\ln (sk/sk^0) - \sigma/RT$. Видно, что при всех температурах точки для ПП с $\lambda=6$ и 10 группируются вдоль одной прямой, т. е. выполняется соотношение

$$\ln (sk/sk^0) = \alpha \sigma / RT, \quad (1)$$

где коэффициент пропорциональности $\alpha_{O_3} = (9,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Если

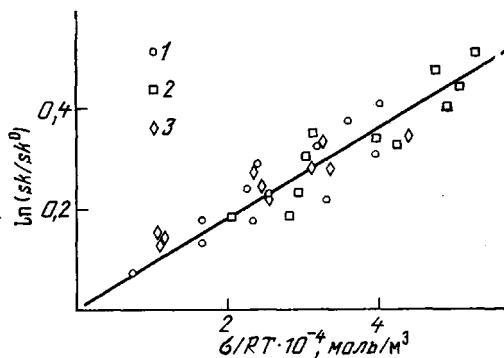


Рис. 1. Зависимость константы скорости поглощения озона в кинетическом режиме sk от напряжения σ при различных температурах (sk^0 — значение sk при $\sigma=0$). Характеристики образцов: 1 — $\lambda=6$, $l=7\pm 1$ мкм; 2 — $\lambda=6$, $l=9\pm 1$ мкм; 3 — $\lambda=10$, $l=4,5\pm 0,5$ мкм

по методу наименьших квадратов вычислить наклон этой зависимости отдельно для образцов различной вытяжки, то для ПП с $\lambda=6$ $\alpha_{O_3}=9,1 \cdot 10^{-6}$, а для ПП с $\lambda=10$ $\alpha_{O_3}=8,6 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Последняя величина несколько меньше, что и должно быть, поскольку в более ориентированном полимере нагрузка распределяется по цепям равномернее, но такое различие не достоверно и обсуждать его мы не будем. Таким образом, при $328 \leq T \leq 370$ К и $\sigma \leq 150$ МПа для образцов обеих кратностей вытяжки величина sk экспоненциально зависит σ с одним показателем экспоненты.

Значение sk_i в нагруженных образцах ПП с $\lambda=8$ измеряли при $291 \leq T \leq 313$ К и $\sigma \leq 330$ МПа следующим образом. В работе [5] для реакции ПП с O_3 подобран в качестве акцептора свободных радикалов стабильный радикал 4,4'-диметоксидифенил азотокись $>N^{\bullet}O$, который обладает двумя существенными недостатками. Во-первых, он реагирует с озоном со значительной скоростью. Это мы учитывали и использовали определенные в

Экспериментальные значения sk пленок ПП при различных температурах и напряжении (кинетический режим реакции)

Значение $sk \cdot 10^3$ (кг/моль·с) при σ (МПа)					
$\lambda=6, l=7\pm 1$ мкм, навеска 23 мг					
T, К	0	51	69	97	116
328	35,7 (35,4)	—	45,0	52,0	—
348	88,2 (87,8)	—	118	—	133
356	124 (123)	142	148	154	169
369	199 (205)	238	253	275	—
$\lambda=6, l=9\pm 1$ мкм, навеска 16 мг					
T, К	0	64	87	120	145
334	47,6 (47,1)	—	67,5	—	79,5
344	70,0 (73,9)	—	94,8	97,5	109
355	114 (118)	—	144	—	171
368	183 (197)	220	220	257	295
$\lambda=10, l=4,5\pm 0,5$ мкм, навеска 17 мг					
T, К	0	33	72	95	135
338	55,9 (53,9)	64,4	69,8	73,9	—
353	107 (105)	122	137	150	—
368	199 (193)	232	262	265	281

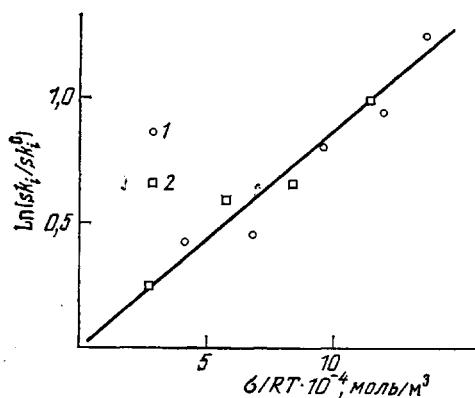


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы скорости образования радикалов от напряжения σ при озонировании ПП с $\lambda=8$ в кинетическом режиме. Температура 291 (1), 313 К (2)

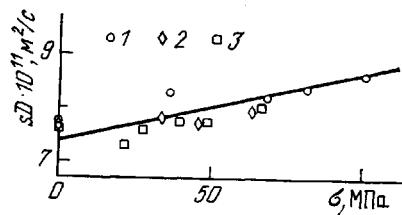


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость озонопроницаемости sD ПП с $\lambda=6$ от напряжения σ . Расчет sD проводили по данным к кинетике поглощения озона под нагрузкой при толщине образцов 107 (1), 64 (2), 40 мкм (3)

работе [5] значения эффективной константы скорости «холостого» расходования $>\text{N}^\bullet\text{O}$. Во-вторых, $>\text{N}^\bullet\text{O}$ плохо вводится в ПП вообще, а в ориентированный ПП в особенности. Количественного введения в ориентированный ПП нам добиться не удалось, а использованный в работе [5] метод ЭПР при измерении концентрации $>\text{N}^\bullet\text{O}$ в ПП дает слишком большую ошибку (как минимум $\pm 30\%$). Поэтому сначала подвергали озонному воздействию образец с $>\text{N}^\bullet\text{O}$ без нагрузки, затем этот же образец нагружали и вновь подвергали воздействию озона. При этом время опыта в целом не превышало времени, в течение которого расходование $>\text{N}^\bullet\text{O}$ происходит с постоянной скоростью, так как при достаточно больших временах озонного воздействия на ПП скорость расходования $>\text{N}^\bullet\text{O}$ начинает постепенно уменьшаться [5].

Таким образом, в одном опыте по отношению тангенсов углов наклона двух участков кривой расходования $>\text{N}^\bullet\text{O}$ (без нагрузки и под нагрузкой) определяли относительное изменение константы скорости образования радикалов sk_i/sk_i^0 . Полученная таким способом зависимость sk_i от σ при различных температурах представлена на рис. 2. Видно, что и в этом случае зависимость sk_i от σ описывается уравнением (1), причем значение коэффициента пропорциональности $\alpha_i = (8,6 \pm 1,5) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ в пределах точности эксперимента совпадает с величиной, полученной для α_0 .

В работе [2] по накоплению кислородсодержащих продуктов озонирования ПП также была получена аналогичная зависимость с $\alpha_n \sim (7-10) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Поскольку озон атакует С—Н-связи ПП с образованием свободных радикалов и молекулярных продуктов, из наших данных однозначно следует, что при растяжении ПП изменяется именно реакционная способность связей С—Н. Совпадение α_0 с α_i и α_n указывает на то, что клеточный эффект и константы скорости вторичных радикальных реакций в ПП в пределах точности измерений от напряжения не зависят. Поэтому за скоростью реакции можно следить как по поглощению озона, так и по образованию радикальных и молекулярных продуктов первичной реакции. Этот результат подтверждает высказанное ранее [8] предположение о том, что реакция взаимодействия озона с углеводородами лимитируется актом отрыва атома водорода, т. е. в отдельных случаях исследование влияния напряжений на скорость химических процессов позволяет сделать определенные выводы о самом механизме изучаемой реакции.

Причины увеличения реакционной способности связей С—Н при растяжении полимеров рассмотрены ранее [1-3]. Новые результаты подтверждают высказанные в этих работах предположения. Дело в том, что лими-

тирующая стадия процесса (отрыв атома Н) сопровождается изменением гибридизации атома углерода из sp^3 - и sp^2 -состояние с соответствующей подстройкой структуры всего реакционного центра. На такую перестройку структуры необходимо затратить энергию. Растворение цепи приводит к увеличению валентных углов, что сближает структуры исходного и переходного состояний. Это уменьшает энергетические затраты на структурную перестройку реакционного центра, что в свою очередь снижает энергию активации. Уравнение (1) отражает экспериментальный факт такого снижения барьера реакции. Однако подобная трактовка чисто качественна, для более четкого объяснения наблюдаемого явления требуется, по-видимому, квантовый расчет влияния растяжения полимерной цепи на реакционную способность связей С–Н, что является предметом дальнейшей работы.

Рассмотренные выше результаты относятся к кинетическому режиму протекания реакции. При толщинах образцов $l > 10$ мкм, на брутто-скорость процесса может влиять как изменение sk , так и изменение озонопроницаемости sD . Полученные в работе данные позволяют оценить изменение sD при растяжении ориентированного ПП. Для этого исследовали зависимость эффективной константы скорости поглощения озона sk_{O_3} от напряжения в образцах, заведомо окисляющихся в диффузионном режиме ($l = 40 - 120$ мкм [6]). Затем зависимость sD от σ получали из этих данных, используя приближенное соотношение, получающееся при решении уравнения диффузии в одномерном случае с реакцией первого порядка по $[O_3]$ при больших толщинах ($l > 4(sD/sk[RH])^{0.5}$ [6])

$$sD(\sigma) = [l(\sigma) sk_{O_3}(\sigma)]^2 \frac{[RH]}{4sk(\sigma)}, \quad (2)$$

где $sk(\sigma)$ – зависимость, для оценки которой использовали эмпирическое соотношение (1), $[RH]$ – концентрация мономерных звеньев в ПП, $l(\sigma)$ – толщина образца, которую измеряли в условиях эксперимента, так как она зависит от σ .

Оказалось, что для ПП с $\lambda = 6$ и 10 значение sD при растяжении несколько возрастает. На рис. 3 для примера приведена такая зависимость (аналогичные результаты получены и при других T и λ). Они близки к линейным, но большой разброс, связанный с квадратичностью зависимости (2) по экспериментально измеряемым величинам sk_{O_3} и l , не позволяет достоверно утверждать это. Ясно лишь, что растяжение ПП приводит к увеличению sD максимум на 70–80%, что, по-видимому, связано с увеличением свободного объема полимера. Аналогичное увеличение подвижности спиновых зондов при малых деформациях полимеров зафиксировано в работах [9–12].

Таким образом, прямые количественные измерения скорости поглощения озона ориентированным ПП в кинетическом режиме и скорости образования радикалов в этой реакции показали, что константы скорости обеих реакций экспоненциально зависят от величины внешнего растягивающего напряжения с одинаковыми показателями экспоненты. Это свидетельствует об увеличении реакционной способности связей С–Н. Исследование процесса в диффузионном режиме показало, что при растяжении предварительно ориентированного образца увеличивается его озонопроницаемость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1366.
2. Крисюк Б. Э., Полианчик Е. В., Попов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 558.
3. Popov A. A., Blinov N. N., Krisyuk B. E., Karpova S. G., Privalova L. G., Zaitkov G. E. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1017.
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., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5.
6. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8.

7. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 8. С. 994.
8. Попов А. А., Раковски С. К., Шопов Д. М., Рубан Л. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 5. С. 982.
9. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 868.
10. Карпова С. Г., Попов А. А., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2446.
11. Карпова С. Г., Попов А. А., Чевалун С. Н., Годовский Ю. К., Зубов Ю. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2435.
12. Карпова С. Г., Чевалун С. Н., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 327.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27.III.1987

**MECHANICAL ACTIVATION OF THE REACTION OF OZONE
WITH C—H BONDS OF POLYPROPYLENE.
DIFFUSIONAL AND KINETIC REGIMES**

Krisyuk B. E., Popov A. A., Denisov Ye. T.

S u m m a r y

The effect of stretching stress σ on the rate constants of ozone absorption and formation of radicals during interaction of O_3 with oriented PP of the stretching degree 6 and 10 has been studied for 328-370 K range. In the kinetic regime both rate constants exponentially depend on σ . These data point out an increase of reactivity of C—H bonds under stretching. Ozone permeability of PP is increased by 70-80% with increase of the strain following the law close to linear one.