

При дальнейшем увеличении концентрации соли  $c_0 \gg c^*$  происходит асимптотическое приближение к прямой  $c_0 = c'$ . Это вполне понятно: если  $c_n \ll c_0$ , то увеличение исходной концентрации соли будет приводить ко все меньшему отклонению от биссектрисы.

Таким образом, обнаружено аномальное поведение кривой сорбции ионов поливалентных металлов сверхнабухающим гидрогелем при исходной концентрации соли  $c_0 \sim c_n$ , обусловленное кооперативным эффектом проникновения ионов металлов в гидрогель.

Авторы выражают признательность А. Л. Буянову (ИВС АН СССР) за предоставление образцов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубровский С. А., Афанасьева М. В., Рыжкин М. А., Казанский К. С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 321.
2. Василевская В. В., Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 316.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23.04.91

УДК 541(14+64):542.943

© 1991 г. А. Л. Марголин

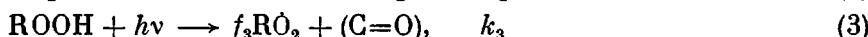
### КИНЕТИКА НЕГОМОГЕННОГО АВТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ УФ-ОБЛУЧЕНИИ

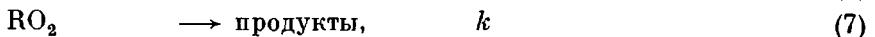
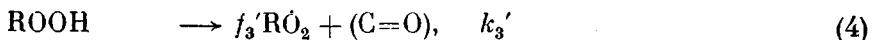
Предложена схема, объясняющая особенности фотоокисления ПП негомогенным радикально-цепным процессом с разветвлением на гидропероксиде и с распределением активных центров по объему и реакционной способности. Схема включает линейный и квадратичный обрывы цепей окисления. Расчет схемы дает хорошее согласие теории с экспериментом в широком диапазоне условий фотоокисления до глубоких степеней превращения полимера.

В термоокислении изотактического ПП при повышенных температурах неоднородное протекание реакций играет важную роль [1, 2]. Роль неоднородного фотоокисления при температурах, характерных для старения полимеров в естественных условиях, выявлена еще недостаточно. Кинетику фотоокисления ПП описывают жидкофазными уравнениями, полученными в предположении гомогенного протекания реакций [3–6]. Однако кинетические параметры, необходимые для такого описания, не согласуются с теми, что измерены для отдельных стадий, они аномально высоки и зависят от предыстории образца [5]. Последнее обстоятельство указывает на то, что фотоокисление ПП протекает негомогенно, следовательно, жидкофазное приближение не отражает действительный характер процесса.

В настоящей работе предпринята попытка описать кинетику фотоокисления ПП как многостадийного негомогенного процесса и выявить проблемы, связанные с таким описанием.

**Схема фотоокисления ПП.** Кинетическая схема фотоокисления ПП при комнатной температуре включает следующие стадии [6]:





Здесь X – фотоинициатор или примесь, обеспечивающие первичное фотоинициирование,  $\text{R}\dot{\text{O}}_2$  – пероксидные радикалы полимера RH; ROOH – гидропероксид, ( $\text{C=O}$ ) – карбонильные соединения;  $k_2$ – $k_6$ ,  $k$  – константы скоростей реакций;  $f_3$ ,  $f_3'$  и  $f_5$  – вероятности выхода радикалов из клетки в соответствующих реакциях.

Особенностью системы реакций (1)–(7) является вырожденное разветвление цепей, благодаря чему фотоокисление ПП имеет автокаталитический характер. Содержащиеся в исходном ПП гидропероксиды ( $[\text{ROOH}]_0 = (1-20) \cdot 10^{-4}$  моль/кг) уже являются главными источниками радикалов [3], в связи с чем реакция (1) далее не рассматривается. Численное интегрирование системы дифференциальных уравнений, соответствующих реакциям (2)–(6), показало, что в наиболее важном диапазоне степеней окисления (до 0,2 моль/кг) кетоны (реакция (5)) не влияют на инициирование фотоокисления ПП. Это позволяет исключить из дальнейшего рассмотрения реакцию (5). Полученная система реакций (2)–(4), (6), (7) представляет собой автоокисление с комбинированным (квадратичным и линейным) обрывом цепи.

Константа скорости продолжения цепи  $k_2$  не зависит от предыстории образца и имеет близкие значения в жидкой и твердой фазах [7]; переход к кристаллической фазе, где фотоокисление ПП не идет, снижает  $k_2$  в 20 раз [8]. В аморфной фазе ПП при комнатной температуре  $k_2 = 5,5 \cdot 10^{-4}$  кг/моль·с [7]. Эти данные показывают, что если и существуют различия в значениях  $k_2$  в зависимости от локализации цепи, то небольшие и ими в условиях фотоокисления можно пренебречь. Реакция (3) фотораспада ROOH идет при каждом поглощении кванта света и не зависит от локализации ROOH; значения  $k_3$  рассчитываются по экспериментальным данным об интенсивности света и спектре поглощения ROOH. Значение  $f_3 = 0,2$  под действием света [3]. Экстраполированные к комнатной температуре данные большого числа авторов о  $k_3'$  и  $f_3'k_3'$  лежат в диапазоне  $0,2 \cdot 10^{-8} - 0,7 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> и  $6 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-8}$  с<sup>-1</sup> соответственно [1, 7]. Они существенно ниже экспериментальных значений  $k_3$  и  $f_3k_3$  под действием света.

Наблюдаемая константа скорости обрыва цепи в аморфной фазе ПП по данным разных авторов различается по крайней мере на 4 порядка: от 0,5 [9] до  $10^4$  кг/моль·с [10]. Изменяя способ получения радикалов и предысторию образца, определяющих пространственное распределение радикалов, можно получить любое значение  $k_6$  из указанного диапазона [11]. Кроме того, значения  $k_6$  могут завышаться из-за неконтролируемого вклада линейного обрыва, который ранее не учитывали. Отношение скоростей квадратичного и линейного обрывов  $w_6/w_7 = k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2]/k$  увеличивается с ростом  $[\text{R}\dot{\text{O}}_2]$ , поэтому наиболее близкие к реальным значения  $k_6$  дают измерения при наиболее высоких концентрациях радикалов. Следуя этому правилу, в качестве оценки верхней границы  $k_6$  можно принять  $k_6 = 0,5$  кг/моль·с, измеренное при наиболее высоких концентрациях  $[\text{R}\dot{\text{O}}_2]_0 = (1,9-3,6) \cdot 10^{-3}$  моль/кг [9]. Сходный результат получается из расчета максимальной диффузионной константы скорости по эстафетно-сегментальному механизму [7, 12]:  $k_6 = 0,1-0,5$  кг/моль·с при размере сегмента 1,5–2,5 нм. Столь низкие значения  $k_6$  показывают, что на начальных стадиях автоокисления, которые представляют наибольший интерес, квадратичный обрыв не будет играть существенной роли. Более детально этот вывод будет обоснован при расчетах кинетики автоокисления.

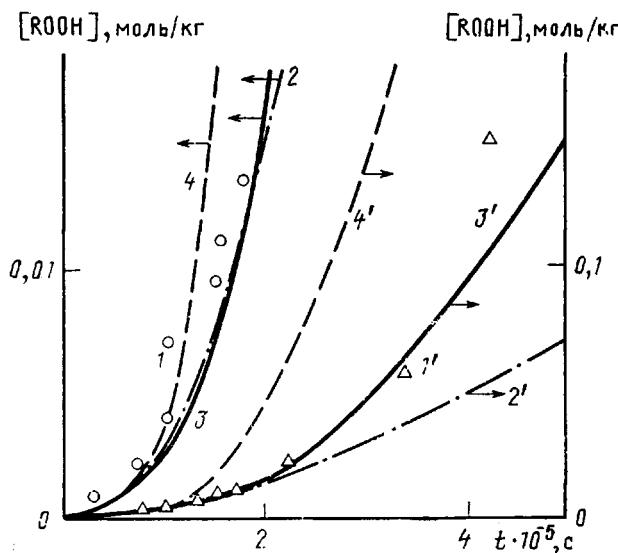


Рис. 1. Кинетика фотоокисления изотактического ПП (1, 1', 2, 2') на воздухе при 25° по данным работы [3] и теоретические кривые накопления ROOH при  $k_2=5,5 \cdot 10^{-4}$  кг/моль·с,  $f_3=0,2$ ,  $k_3=2,7 \cdot 10^{-6}$  с<sup>-1</sup> для жидкофазной модели с  $k_6=6$  л/моль·с (2, 2') и для негомогенной модели при  $\tau=200$  с,  $k_6=0,5$  (3, 3') и 0,1 л/моль·с (4, 4')

Кинетическое уравнение гибели пероксидных радикалов при низких концентрациях ( $<7,8 \cdot 10^{-4}$  моль/кг) отличается от жидкофазного и имеет вид [12]

$$[\text{RO}_2]/[\text{RO}_2]_0 = 1 + t/\tau, \quad (8)$$

где  $\tau=\text{const}$  и не зависит от начальной концентрации радикалов  $[\text{RO}_2]_0$ . Для случая инициирования гидропероксидами  $\tau=200$  с.

Уравнение (8) объясняется тем, что радикалы имеют распределение по константам скорости гибели  $k$  [10].

**Модель негомогенной реакции.** Существенные различия скоростей окисления в различных областях твердого полимера могут быть обусловлены как структурной неоднородностью полимера, так и пространственной неоднородностью распределения радикалов и продуктов [1, 12]. Для описания структурной и реакционной неоднородностей представим полимер в виде системы изолированных микрореакторов, различающихся по константам скорости  $k$ , концентрациям радикалов  $R(k, t)$  и продуктов  $P(k, t)$ , объему  $V(k) dk$ . Тогда экспериментально измеряемые средние концентрации радикалов и продуктов определяются уравнениями

$$[\text{RO}_2]/[\text{RO}_2]_0 = \int_0^\infty R(k, t) V(k) dk \quad (9)$$

$$[\text{ROOH}]/[\text{ROOH}]_0 = \int_0^\infty P(k, t) V(k) dk \quad (10)$$

Для реакции первого порядка

$$R(k, t) = R(k, 0) \exp(-kt) \quad (11)$$

уравнение (9) дает экспериментальную зависимость (8) концентрации радикалов от времени при

$$R(k, 0) V(k) = \tau \exp(-k\tau) \quad (12)$$

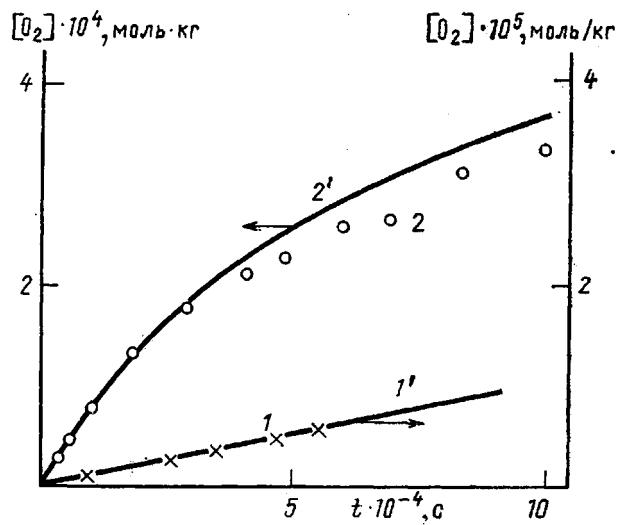


Рис. 2. Кинетика темнового окисления предокисленного ПП с  $[ROOH]_0 = 0,003$  моль/кг при  $25^\circ$  и давлении кислорода 150 мм рт. ст. до (1) и после УФ-облучения в течение 240 с (2) по данным работы [13]; 1', 2' – соответствующие теоретические кривые при  $k_2 = 5,5 \cdot 10^{-4}$  кг/моль·с,  $f_3' = 0,03$ ,  $k_3' = 4 \cdot 10^{-8}$  с $^{-1}$ ,  $k_6 = 0,5$  кг/моль·с,  $\tau = 200$  с

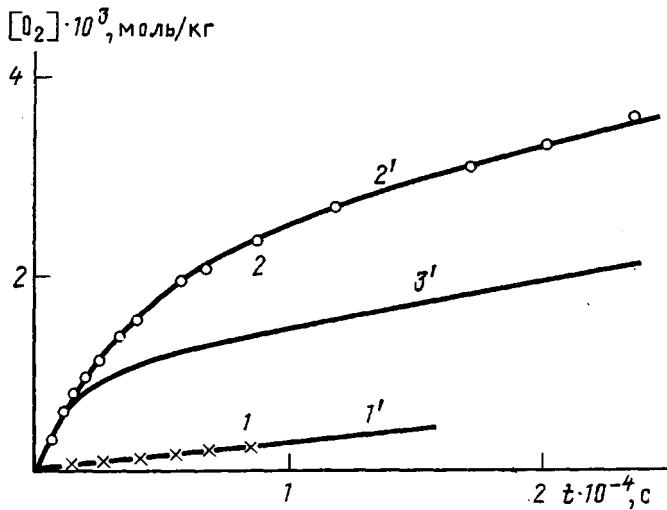


Рис. 3. Кинетика темнового окисления предокисленного ПП с  $[ROOH]_0 = 0,13$  моль/кг при  $25^\circ$  и давлении кислорода 150 мм рт. ст. до (1) и после УФ-облучения в течение 270 с (2) по данным работы [5]; 1'–3' – соответствующие теоретические кривые при  $k_2 = 5,5 \cdot 10^{-4}$  кг/моль·с,  $f_3' = 0,03$ ,  $k_3' = 1,8 \cdot 10^{-7}$  с $^{-1}$ ,  $\tau = 200$  с и  $k_6 = 0,1$  (1', 2') и 0,5 кг/моль·с (3')

Распределение (12) использовали в качестве начального при расчете кинетики автоокисления ПП. Для старта реакции всегда принимали, что в начальный момент времени концентрация гидропероксидов во всех микропреакторах одинакова и равна  $(1-5) \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Решение системы дифференциальных уравнений, описывающих схему фотоокисления ПП (реакции (2)–(7)), и усреднение концентраций радикалов и продуктов по уравнениям (9), (10) проводили численным интегрированием.

**Кинетика фотоокисления ПП.** На рис. 1 приведены экспериментальные данные [3] по кинетике накопления гидропероксидов при УФ-облучении. При малых степенях окисления (до 0,01 моль/кг) эти данные можно опи-

сать жидкокристаллической моделью без линейного обрывка, используя, как это сделано в работе [3], параметр  $k_6=6$  кг/моль·с (рис. 1, кривая 2). Отметим, что непосредственные измерения  $k_6$  по кинетике гибели радикалов дают на 1–2 порядка более высокие значения. При дальнейшем облучении наблюдается расхождение жидкокристаллической модели с экспериментом (кривая 2'). Отставание жидкокристаллической концентрации 2' от экспериментальной 1' становится особенно заметно при больших временах облучения, где теоретические концентрации в 3–4 раза ниже действительных. Произвольным подбором параметров не удается сделать теоретическую кривую более крутой. В то же время негомогенная модель дает хорошее согласие с экспериментом как при малых (кривая 3), так и при больших степенях окисления (кривая 3').

Это становится понятным, если учесть, что при квадратичном обрывке накопление ROOH идет по параболе, а при линейном обрывке — по экспоненте, т. е. намного круче. Негомогенная модель за счет комбинированного обрывка и усреднения дает кривую между параболой и экспонентой, что и является необходимым условием согласия с опытом.

Как и следовало ожидать, изменение  $k_6$  в 5 раз (от 0,5 до 0,1 кг/моль·с) практически не влияет на период индукции фотоокисления ПП. Реакция всегда стартует из состояния с линейным обрывом. По мере увеличения концентраций [ROOH] и [R $\dot{O}_2$ ] растет скорость квадратичного обрывка, который в развивающемся процессе определяет стационарную концентрацию гидропероксидов.

Другой особенностью негомогенной модели является различие микропрессоров по условиям автокатализа. На начальных стадиях имеем для реактора с константой скорости  $k$

$$[\text{ROOH}]_{k,t} = [\text{ROOH}]_{k,0} \exp((f_3 k_2 [\text{RH}]/k - 1) k_3 t) \quad (13)$$

Если  $k \geq f_3 k_2 [\text{RH}]$ , то реакция автокатализа не идет. В нашем случае  $f_3=0,62$ ,  $k_2=5,5 \cdot 10^{-4}$  кг/моль·с и  $[\text{RH}]=23,8$  моль/кг. Поэтому в реакторах с  $k \geq k^*=2,6 \cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> окисление не идет. Отсюда следует, что локальный

объем, в котором идет окисление, составляет  $V_{\text{лок}} = \int_0^{k^*} \tau \exp(-k\tau) dk =$

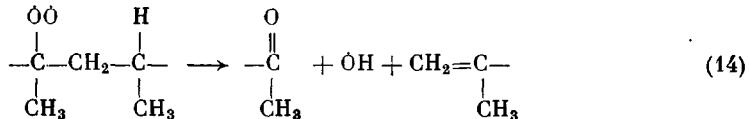
=0,4 от объема аморфной фазы, т. е. 24% от всего объема полимера при содержании аморфной фазы, равном 60%. Эта величина согласуется с экспериментальной (20%) в работе [3]. В рамках жидкокристаллической модели существование неокисленных областей в аморфной фазе полимера необъяснимо.

**Кинетика фотохимического последствия.** Нестационарную кинетику окисления ПП после включения света не удавалось объяснить единой системой констант в рамках жидкокристаллической модели: для описания кривых при разных степенях окисления требовались разные параметры  $k_6$ , которые различались на 3 порядка [13]. Как видно из рис. 2, 3, негомогенная модель дает хорошее согласие с экспериментом и с единичных позиций (одним набором констант) описывает особенности кинетики нестационарного окисления ПП с разными степенями окисления. Негомогенная модель описывает и кинетику темнового стационарного окисления ПП (рис. 2 и 3, прямые 1) при разумных значениях параметров распада ROOH в темноте  $f_3'$  и  $k_3'$ . Некоторое увеличение  $k_3'$  с ростом степени окисления, по-видимому, связано с образованием блочных гидропероксидов, имеющих более высокое значение  $k_3'$  [1].

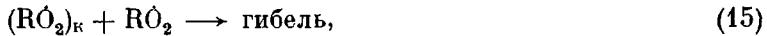
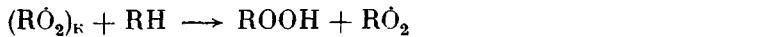
**О линейном обрывке.** Имеется несколько гипотез о механизме линейного обрывка: обрыв на примесных ингибиторах [7], вторичная клеточная рекомбинация радикалов [14], распад R $\dot{O}_2$  с отщеплением низкомолекулярного радикала, реагирующего с R $\dot{O}_2$  [15], диффузия радикалов в кристаллы [1]. Первая гипотеза не может объяснить зависимость линей-

ного обрыва от структуры ПП [1], а также его сохранение при длительном облучении. Вторая гипотеза не может объяснить переход от квадратичного обрыва к линейному при уменьшении концентрации радикалов после выключения света. Третья гипотеза требует образования при распаде макрорадикала низкомолекулярного радикала с низкой реакционной способностью, что не согласуется с опытом (образуется радикал  $\text{OH}$ ) [15]. Четвертая гипотеза не объясняет закономерности кинетики гибели  $\text{RO}_2$ , измеряемой при комнатной температуре методом ЭПР, так как диффузия радикалов в кристаллы не уменьшает их среднюю концентрацию.

В связи с этим мы предлагаем для обсуждения новую гипотезу о механизме линейного обрыва. Как известно, распад пероксидного радикала ведет к разрыву макромолекулы [7]



Гипотеза заключается в том, что образующийся радикал  $\text{OH}$  из-за своей высокой реакционной способности имеет определенную вероятность реакции (например, отрыв атома  $\text{H}$ ) с концом макромолекулы, находящимся в этой же клетке. В результате такой реакции образуется концевой радикал, имеющий существенно более высокую амплитуду и частоту движения, чем серединный макрорадикал, что значительно увеличивает скорость встреч (а следовательно, и гибели) концевого и серединного радикалов. Сказанное можно пояснить схемой линейного обрыва



где  $(\text{RO}_2)_k$  — концевой макрорадикал, обладающий высокой сегментальной подвижностью.

Согласно схеме, скорость гибели радикалов

$$w_{15} = 2k_{15}[\text{RO}_2] \frac{k_{14}[\text{RO}_2]}{k_2[\text{RH}] + k_{15}[\text{RO}_2]} \quad (16)$$

и при достаточно высоком значении  $k_{15}$  (когда  $k_{15}[\text{RO}_2] \gg k_2[\text{RH}]$ ) из уравнения (16) следует

$$w_{15} = 2k_{14}[\text{RO}_2] \quad (17)$$

Такой процесс гибели имеет формально первый порядок по концентрации радикалов. В этом случае основной причиной неоднородности фотоокисления ПП является реакция (14), лимитирующая стадия гибели радикалов. Эта реакция требует самосогласованного разрыва трех связей, поэтому следует ожидать ее сильной зависимости от строения и подвижности кластичного окружения.

В заключение отметим, что для применения негомогенной модели был выбран именно ПП, по фотоокислению которого накоплен большой объем экспериментальной информации, исключающей возможный произвол при учете негомогенности процесса. Негомогенная модель позволяет с единных позиций описать весь имеющийся в литературе массив экспериментальных данных по фотоокислению ПП, объясняет отклонение кинетики окисления от параболического закона и существование в аморфной фазе полимера неокисляемых областей, согласуется с качественными данными о высоких локальных концентрациях радикалов и продуктов и о распределении пероксидных радикалов ПП по молекулярной подвижности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. 256 с.
2. Попов А. А., Рапорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. 232 с.
3. Carlsson D. J., Garton A., Wiles D. M. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 5. P. 695.
4. Карпухин О. Н., Слободецкая Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 18. № 12. С. 2700.
5. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 3. С. 669.
6. Шляпнтох В. Я. Фотохимические превращения и светостабилизация полимеров. М., 1979. 344 с.
7. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., 1990. 288 с.
8. Постников Л. М., Гескенс Ж. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 89.
9. Бутягин П. Ю. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 10. P. 579.
10. Марголин А. Л., Кордонский Л. Э., Македонов Ю. В., Шляпнтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1067.
11. Марголин А. Л., Македонов Ю. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 1377.
12. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М., 1988. 308 с.
13. Македонов Ю. В., Марголин А. Л., Рапорт Н. Я., Шибряева Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1380.
14. Garton A., Carlsson D. J., Wiles D. M. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. № 9. P. 1841.
15. Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпнтох В. Я. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 165.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию  
05.05.91

УДК 541.64:539.2

© 1991 г. Л. А. Нудьга, Ю. Г. Баклагина, Г. А. Петропавловский,  
Г. И. Горяйнов, Г. М. Михайлов, Л. А. Копытченко

## НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНА ИЗ ХИТИНА С НИЗКОЙ СТЕПЕНЬЮ ДЕЗАЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Исследовано влияние состава комплексного растворителя на характеристическую вязкость хитина и установлен оптимальный состав растворителя: ДМАА: N-метилпирролидон и 5% LiCl. Растворитель указанного состава использован для приготовления прядильных растворов из образцов хитина с низкими степенями дезацетилирования (12–30%). При увеличении степени дезацетилирования наблюдается уменьшение модуля упругости и увеличение относительного удлинения. Данные рентгеновского рассеяния от волокон с различными степенями дезацетилирования показывают, что с их увеличением нарушается ориентация макроцепей и снижается интенсивность рефлексов, ответственных за трехмерный порядок, т. е. происходит аморфизация хитина.

Исследование хитинового волокна, сформованного из растворов в смеси ДМАА, N-метилпирролидон (МП) и LiCl, показало, что оно имеет ленточно-фибриллярную структуру, характерную для жесткоцепных полимеров, которая обусловливает хрупкий механизм разрушения [1]. Нарушение высокоупорядоченной надмолекулярной организации волокна вследствие частичного дезацетилирования хитина может вызвать улучшение эластичности волокна. Данные работы [2] по формированию волокон из хитина с различной степенью дезацетилирования (СД) подтверждают, что механические свойства волокна в значительной степени определяются СД. Однако цитируемая работа выполнена в области СД=40–90%, когда хи-