

УДК 541(64+127).542.943

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ

© 1997 г. Ю. А. Михеев, Л. Н. Гусева, Г. Е. Заиков

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 22.11.96 г.

Принята в печать 05.12.96 г.

Рассмотрены основные положения существующих кинетических моделей окисления частично кристаллических полиолефинов, основанных на схемах гомогенного жидкоконтактного процесса и представлениях Gugumus о комбинации гомогенного и гетерогенного механизмов инициирования окисления аморфных доменов полимера. Отмечен ряд наиболее существенных противоречий указанных моделей с имеющимися в литературе экспериментальными фактами. Описана структурно-кинетическая модель процесса, учитывающая микрогетерогенное строение аморфных доменов и позволяющая с единых позиций интерпретировать кинетику цепного окисления этих доменов как в твердых, так и в расплавленных полимерах.

ВВЕДЕНИЕ

В недавно опубликованных работах Gugumus [1–3] предложил новую модель автоокисления частично кристаллических полиолефинов. В основе модели лежат представления о гетерогенном механизме автоокисления, локализующегося в аморфных доменах и не затрагивающего кристаллической фазы. Однако Gugumus оставляет вне рассмотрения существенные особенности окисления, характерные также и для других аморфных полимеров. Вместе с тем эти особенности требуют применения таких моделей, которые учитывали бы гетерогенность иного масштаба, а именно, микрогетерогенную структуру аморфных доменов.

Сам по себе факт появления статей указывает на необходимость усовершенствования существующих представлений в данной области, однако эффективность развивающегося подхода была бы существенно выше, если бы не был исключен из рассмотрения экспериментальный материал, составляющий фундамент знаний о старении полимеров.

Модель автоокисления по Gugumus

Анализируя большое число кинетических данных по окислению ПЭНП, полученных с помощью ИК-спектроскопии, автор [1–3] выделяет в общем процессе три кинетические макростадии: период индукции, стадию автоускорения и стадию, характеризующуюся постоянной скоростью поглощения кислорода. Обращаясь к феноменологии автоускоренного этапа, автор подвергает сомнению устоявшееся в литературе представле-

ние о том, что на данном этапе окисления скорость поглощения кислорода и скорость накопления полимерного гидропероксида изменяются прямо пропорционально времени и что соответствующие концентрационные изменения описываются законом параболы [4–7].

Согласно Gugumus, автоускоренная фаза должна отвечать экспоненциальному кинетическому закону. Действие этого закона на определенном отрезке времени он демонстрирует математической обработкой кривых изменения оптической плотности ИК-полос поглощения продуктов окисления, накапливающихся в пленках и пластинах из ПЭНП и ПП. Между тем полученные им и используемые для расчетов кинетические кривые изменения оптической плотности групп ООН ($\nu = 3410 \text{ см}^{-1}$) и CO ($\nu = 1714 \text{ см}^{-1}$) по своему виду не отличаются от тех, которые характеризуются параболическим законом в работах других авторов. Для Gugumus экспоненциальный закон более привлекателен ввиду того, что он позволяет в рамках естественного математического формализма отделить стадию автоускорения от периода индукции t_i , путем простого преобразования

$$a \exp[b(t - t_i)] = a \exp(-bt_i) \exp(bt) = a_1 \exp(bt)$$

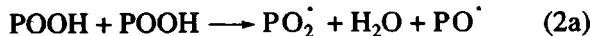
По его мнению, таким образом удачно объясняется то, что наблюдаемый большой разброс значений t_i не отражается на темпе автоускорения, характеризующемся коэффициентом b .

Пытаясь обосновать сделанный выбор, автор [1–3] подробно анализирует гипотетическую схему гомогенного окисления полиолефинов, в

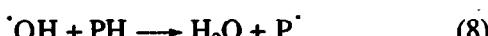
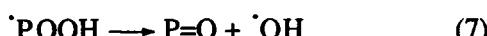
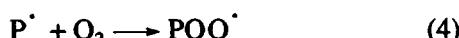
которую вместо актов зарождения свободных радикалов по реакции первого порядка



вводят бимолекулярные акты:



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



В соответствии с данной схемой кинетическое дифференциальное уравнение для изменения концентрации гидропероксида имеет вид

$$\begin{aligned} dg/dt = & k_5(\text{PH}) \sqrt{k_{2a}/(k_{9a} + k_{9b})} g - \\ & - 2(k_{2a} + k_{2b})g^2 = a_1g - a_2g^2 \end{aligned} \quad (I)$$

(g – концентрация групп OOH), и его интегральная форма удовлетворительно согласуется с кривой накопления групп OOH в той стадии, когда процесс выходит из периода индукции, проходит максимальную скорость и, замедляясь, достигает предельной концентрации g_∞ .

В то же время согласование полученных из схем теоретических кривых накопления групп OOH и CO друг с другом автор [1–3] считает недостаточно удовлетворительным. Принимая это во внимание и учитывая наличие явной гетерогенности окисляющегося частично кристаллического полимера, большой разброс значений t_i и влияние толщины образцов на скорости накопления групп

OOH и CO при том, что процесс не лимитируется скоростью диффузии кислорода, автор [3] строит свою гетерогенную модель.

В соответствии с моделью, окисляющая среда представляется как совокупность аморфных доменов полиолефина, разделенных кристаллическими прослойками. Протекающий в них процесс, по мнению автора, является суперпозицией двух процессов – гомогенного зарождения реакционных цепей в аморфных доменах и их гетерогенного рассеивания от одного домена, достигшего предельной пероксидации, к другому аморфному домену за счет миграции образующихся низкомолекулярных инициаторов. При этом постулируется, что гетерогенный процесс распространяется от изначально более окисленных поверхностей образца в сторону более глубоких слоев, и что скорость распространения (spreading) окисления от одного домена к другому значительно меньше скорости развитого гомогенного окисления внутри аморфных доменов.

Таким образом, предложенная в работе [3] гетерогенная spreading-модель налагает на период индукции такое важное условие, как необходимость его подчинения законам гомогенного механизма окисления. С точки зрения Gugumus, период индукции обусловлен затратой того времени, которое необходимо для окисления изначально более или менее окисленных аморфных доменов, находящихся вблизи поверхности, до степени предельной пероксидации. После этого такие домены становятся источниками низкомолекулярных пероксидов-мигрантов.

Важная роль периода индукции как начальной стадии автоокисления заставляет нас отметить ряд противоречий в этих представлениях Gugumus, не согласующихся с физической сущностью описываемого процесса, и с некоторыми известными экспериментальными фактами.

1. В схему включена бимолекулярная реакция групп OOH без учета того факта, что автор оперирует двумя химическими формами гидропероксида, приписывая одной из них полосу поглощения 3550 cm^{-1} (OOH_{free} , свободные группы), а другой – полосу 3410 cm^{-1} (OOH_{ass} , ассоциированные группы). Выполняя расчеты, автор применяет свою схему и вытекающую из нее кинетическое уравнение (1) отдельно для групп OOH_{free} и OOH_{ass} , тем самым искусственно исключая неизбежные для гомогенных условий реакции перекрестного взаимодействия $\text{OOH}_{\text{free}} + \text{OOH}_{\text{ass}}$ и превращения групп OOH_{free} в группы OOH_{ass} . Между тем перекрестная реакция должна протекать с большей скоростью по сравнению с реакцией $\text{OOH}_{\text{free}} + \text{OOH}_{\text{free}}$, так как в соответствии с экспериментом выполняется соотношение $[\text{OOH}_{\text{ass}}] > [\text{OOH}_{\text{free}}]$.

Делая свои оценки порознь для групп OОН_{free} и OОН_{ass} , т.е. так, как будто в одном гомогенном реакторе протекают два независимых друг от друга цепных превращения с собственными актами зарождения, продолжения и обрыва реакционных цепей, автор [1–3] фактически подменяет постулируемую им гомогенную схему гетерогенной.

2. Принимается, что полоса поглощения 3550 см^{-1} принадлежит группам OОН_{free} . Вместе с тем, согласно работам [1, 2], эта полоса соответствует реагентам, расходующимся быстрее, чем группы OОН_{ass} , что противоречит физической сущности элементарной бимолекулярной реакции. Такая реакция изолированных групп должна иметь динамическую природу, поскольку группам необходимо соудариться друг с другом. Такие соударения в твердом гомогенном растворе маловероятны по сравнению с соударениями исходно ассоциированных групп: группам OОН_{ass} не надо встречаться в динамических условиях, их взаимодействие протекает в состоянии образовавшихся парных статических заготовок. Отметим, что прямое определение концентрации гидропероксида при окислении ПЭНП в аналогичных условиях (90°C , $p_{\text{O}_2} = 150 \text{ мм рт. ст.}$, толщина пленок 220 мкм) [4, 8] обнаружило ее изменение после периода индукции от $g_1 = 2.5 \times 10^{-5}$ до $g_2 = 1.12 \times 10^{-2}$ моль/кг (через 500 ч) в расчете на аморфную fazу. Простой расчет показывает, что при условии гомогенного распределения групп OОН в аморфных доменах среднее расстояние между ними изменяется после периода индукции от $r_1 = 322$ до $r_2 = 54 \text{ \AA}$. Такие расстояния исключают возможность элементарной бимолекулярной реакции в матрице твердого ПЭНП в силу жесткой привязки групп OОН к полимерным цепям [4, 9].

3. Записанные в схеме акты бимолекулярного взаимодействия групп OОН_{ass} тоже нереальны. Такие группы распадаются по уравнению первого порядка как в твердой полимерной матрице (см., например, [5]), так и в жидких растворах, когда подобные пары жестко зафиксированы прочными водородными связями [10].

4. Сомнителен постулат о принадлежности полосы поглощения 3550 см^{-1} в окисляющемся ПЭ исключительно изолированным группам OОН_{free} по причине более высокой реакционной способности соответствующего реагента по сравнению с группами OОН_{ass} . В той же области спектра поглощают и другие группировки, которые могут участвовать в данном процессе. К ним относятся, например, α -диолы и изолированные карбоксильные группы, а также молекулы и кластеры воды [11, 12]. В этой связи вопрос о принадлежно-

сти ИК-полосы 3550 см^{-1} в окисляющемся полиолефине требует специального изучения.

Полученное Gugumus уравнение (1) для скорости накопления групп OОН отличается от уравнения гомогенной реакции с зарождением свободных радикалов по реакции первого порядка относительно групп OОН

$$dg/dt = b_1 g^{1/2} - b_2 g, \quad (\text{Ia})$$

где b_1, b_2 – комплексные константы.

Последнее тоже предсказывает выход автоокисления на постоянную скорость при достижении g_∞ , но приводит к параболическому закону автоускорения вместо экспоненциального. Не решаясь отдать предпочтение ни тому, ни другому уравнению, Gugumus пытается устранить саму необходимость выбора между (I) и (Ia), предложив уравнение

$$dn/dt = rn - sn^2 \quad (\text{II})$$

Здесь n – число аморфных доменов, достигших предельной степени пероксидации (с g_∞) путем гомогенной внутридоменной реакции с тем или иным способом зарождения свободных радикалов, r – скорость распространения автоокисления, s – параметр, характеризующий систему.

Интегрируя уравнение (II) при тех предельных условиях, когда моменту $t = 0$ отвечает число n_0 , а полной пероксидации – число N всех имеющихся аморфных доменов, и анализируя все возможные сочетания гомогенной и гетерогенной составных частей общего процесса, Gugumus получает уравнение

$$\begin{aligned} n_s + n_b &= N / \{ 1 + [N - (n_{s0} + n_{b0})] \times \\ &\times [\exp(-rt)] / [n_{s0} + n_{b0}] \}, \end{aligned} \quad (\text{III})$$

характеризующее процесс окисления после его выхода из периода индукции. В нем n_s обозначает число аморфных доменов, окисленных за счет инициирования, начинающегося с поверхности образцов, n_b – число доменов, окисленных благодаря случайному гомогенному инициированию в объеме образцов. При бесконечном времени окисления $t = \infty$ имеет место равенство $(n_s + n_b)_\infty = N = \gamma \Phi d$, где Φ – коэффициент пропорциональности, d – толщина пленки; величины n_{s0} и n_{b0} представляют собой начальные числа окисленных аморфных доменов соответственно в поверхностных слоях и в объеме образцов, $\gamma = [\text{OОН}_{\text{free}}]_\infty$.

Заменяя экспоненциальный сомножитель в уравнении (III) первыми членами его разложения в ряд, выполняя преобразования и упрощения, отвечающие малым значениям экспоненты $(rt) < 1$,

$$\begin{aligned} (n_s + n_b) &\approx N / \{ N(1 - rt) / (n_{s0} + n_{b0}) \} = \\ &\approx (n_{s0} + n_{b0})(1 + rt), \end{aligned}$$

и вводя предположения, что начальное число пероксидированных доменов в объеме полимерной пленки прямо пропорционально ее толщине d , т.е. $n_{b0} = V_0 d$ (V_0 – коэффициент пропорциональности), а начальное число пероксидированных доменов в поверхностных слоях не зависит от d , автор получает в итоге формулу

$$(n_s + n_b) \approx (n_{s0} + V_0 d)(1 + rt), \quad (\text{IV})$$

которая, как он утверждает, хорошо соответствует наблюдаемому им эффекту, связанному с влиянием толщины пленки на количество накапливаемого гидропероксида. В целях подтверждения согласия теории с экспериментом он приводит серию прямых, зарегистрированных для разных моментов окисления в начальной стадии автоускорения (рис. 1). Из приведенных данных следует, что вывод о согласии между формулой (IV) и экспериментальными прямыми является слишком грубым. Действительно, согласно логике сделанных математических упрощений, экспонента rt должна быть меньше единицы. По крайней мере сомножитель $(1 + rt)$ не может превышать 1.5 независимо от величины зафиксированного времени t . Пропорционально этому в соответствии с формулой (IV) должна изменяться и величина отсекаемого на оси ординат отрезка $n_{s0}(1 + rt)$, и тангенс угла наклона $V_0(1 + rt)$. Вопреки этому прямые рис. 1 демонстрируют большое изменение тангенса угла наклона при практически постоянной величине отсекаемого отрезка на оси ординат.

Однаковое изменение указанных параметров должно, согласно уравнению (III), продолжаться в ходе возрастания экспоненты rt также и в интервале $rt \geq 1$ до тех пор, пока выполняется неравенство $(n_{s0} + n_{b0}) < N \exp(-rt)$, преобразующее формулу (III) к виду $(n_s + n_b) = (n_{s0} + V_0 d) \exp(rt)$. Лишь после достижения условия $(n_{s0} + n_{b0}) \geq N \exp(-rt)$ произойдет прирост тангенса угла наклона прямых при одновременном уменьшении отсекаемого на оси ординат отрезка. В действительности же этот отрезок не увеличивается во всем интервале изменения наклона прямых (рис. 1, 2).

Кинетические закономерности макростадий автоокисления

Уже в одной из ранних работ [13], было установлено, что разложение гидропероксида ПЭ в отсутствие кислорода (100–135°C) протекает по реакции первого порядка относительно РООН. В образцах с очень высокой концентрацией групп ООН (0.694 моль/кг) процесс разложения включал в себя быструю и медленную макроскопические стадии, причем в быстрой стадии разлагалось до 90% гидропероксида. В образцах с низкой концентрацией (0.064 моль/кг) медленная стадия не наблюдалась. Константа скорости реакции

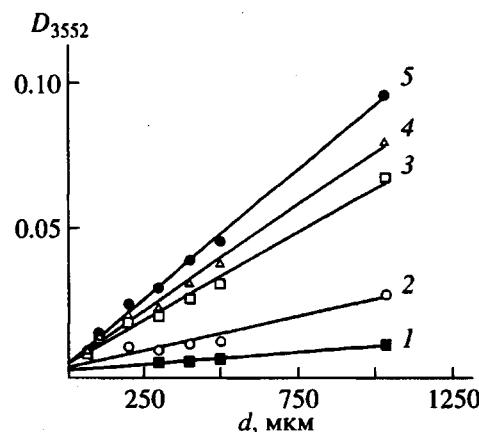


Рис. 1. Влияние толщины образца на оптическую плотность изолированных гидропероксидных групп, образующихся при 80°C в пленках ПЭНП, приготовленных из расплава под давлением [1]. Начальная стадия окисления, $t = 497$ (1), 589 (2), 732 (3), 778 (4) и 832 ч (5).

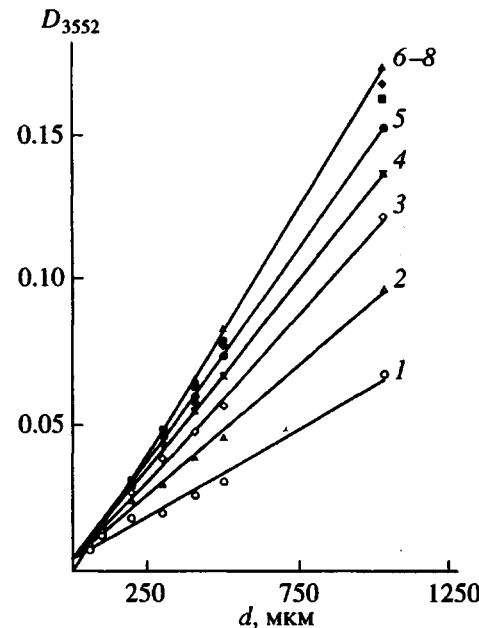


Рис. 2. Влияние толщины образца на оптическую плотность изолированных гидропероксидных групп, образующихся при 80°C в пленках ПЭНП, приготовленных из расплава под давлением [1]. Поздние стадии окисления, $t = 732$ (1), 832 (2), 920 (3), 994 (4), 1069 (5), 1137 (6), 1207 (7) и 1422 ч (8).

во всех случаях не зависела от содержания в образцах введенного ингибитора 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола (0.0038 и 0.38 моль/кг). Первый порядок разложения гидропероксида в окисленном ПЭНП имеет место в анаэробных условиях и в температурной области 60–100°C ($g_0 = 0.02$ –0.04 моль/кг) [8]. Эти результаты доказывают несостоятельность идеи о важной роли элементар-

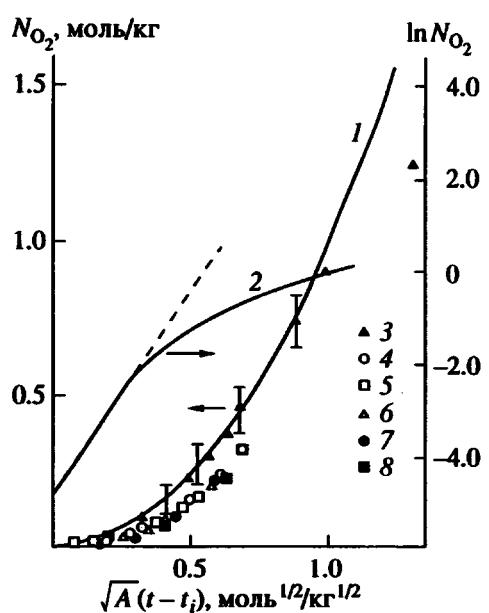


Рис. 3. Кинетика поглощения кислорода при 90°C пленками ПЭНП. Кривая 1 и точки 3 взяты из работы [4], точки 4–8 рассчитаны из данных работы [1], представленных на рис. 4, 5. Кривая 2 – полулогарифмическая анаморфоза кривой 1.

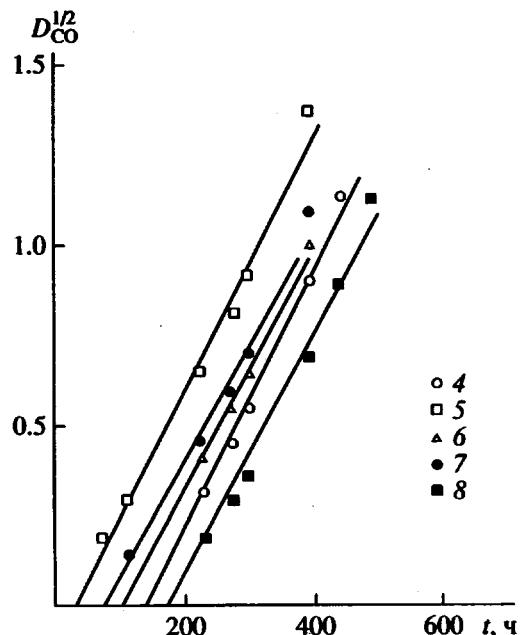


Рис. 4. Анаморфозы кривых изменения оптической плотности D_{1714} карбонильных групп, полученные путем пересчета данных работы [1] для образцов 4–8 (точки 4–8 соответственно).

ной бимолекулярной реакции групп ООН, предложенной Gugumus в варианте гомогенной схемы.

Касаясь механизма разложения полимерного гидропероксида, следует указать на характерные

особенности, связанные со спецификой организации некристаллической фазы. В работах [9, 14–19] показано, что бимолекулярные реакции групп ООН имеют место в полимерной матрице, но ограничиваются специфическим гетерофазным механизмом и не приводят к зарождению свободных радикалов. Кроме того, их вклад в процесс расходования гидропероксида пренебрежимо мал по сравнению с цепным (в анаэробных условиях) и катализитическим распадом под влиянием продуктов в ходе окисления. В соответствии с работами [14–19] зарождение радикалов в полимерах осуществляется путем диссоциации групп ООН, скорость которой существенно различна в разных структурных зонах полимерно-цепочечной губки, формирующей некристаллические области полимера.

Возвращаясь к автоускоренной фазе окисления, отметим, что опубликованные в литературе исследования надежно доказывают действие уравнения параболы после периода индукции. Наличие такого кинетического участка хорошо видно, например, из представленных в работе [4] кривых накопления гидропероксида и поглощения кислорода в окисляющемся ПЭНП. На рис. 3 приведена обобщенная кривая 1 поглощения O_2 после выхода процесса из периода индукции. Она, согласно работе [4], одинаково характеризует восемь карбонильных полимеров: ПЭНП, ПП, сополимер этилена с пропиленом – 13.5%, поли-4-метилпентен-1, ПС, каучук СКИ, полигептен и полинонен. Характеристики каждого конкретного полимера даны в работе [4]. Для нас важно то, что условия опытов с ПЭНП (рис. 3, точки 3) соответствовали условиям работы [1] (90°C, $p_{O_2} = 150$ мм рт. ст.). В связи с этим мы имеем возможность, используя приведенный в работе [4] для ПЭНП коэффициент $\sqrt{A} = 5.5 \times 10^{-7}$ (моль^{1/2}/кг^{1/2} с), сопоставить данные Gugumus и Шляпникова.

Образцы работы [1] (рис. 3, точки 4–8) различаются между собой длительностью периодов индукции, которые мы определили путем экстраполяции, перестроив приведенные в работе [1] графики в координатах ($D_{CO}^{1/2}$, t) и ($[POOH]^{1/2}$, t) (рис. 4 и 5). При расчете концентрации групп OOH_{as} использовали величину коэффициента поглощения 50 л/моль см [20], а для групп CO – среднее значение 220 л/моль см [21]. Результаты, представленные на рис. 4, 5, свидетельствуют о хорошем выполнении параболического закона окисления в интервале времени $\Delta t \approx 400$ ч.

При вычислении количества поглощенного полимером кислорода мы использовали соотношение

$$\Delta[O_2] = [POOH] + [CO] \quad (V)$$

В нем наряду с вкладом гидропероксида учтен вклад групп СО, вытекающий из работы [22], согласно которой количество остальных полимерных продуктов незначительно.

Найдя в соответствии с зависимостями, приведенными на рис. 4, значения t_i (20, 75, 100, 120 и 170 ч для образцов 5, 7, 6, 4 и 8) и произведя необходимые расчеты, мы получили кинетические серии точек, которые приведены на рис. 3. Учитывая приближенный характер наших вычислений, можно констатировать наличие удовлетворительного согласия между данными обоих исследователей. На рис. 3 для сравнения начальный участок кривой 1 перестроен в полулогарифмических координатах (кривая 2). Как видно, он включает в себя прямолинейный отрезок, описываемый уравнением

$$\ln(N_{O_2}) = \ln(0.009) + 8.0\sqrt{A}(t - t_i), \quad (VI)$$

которое соответствует экспоненциальному закону $N_{O_2} = ae^{\alpha x}$ с коэффициентами $a = 0.009 \pm 0.003$ моль/кг (получен путем экстраполяции на ось ординат), $\alpha = 8.0 \text{ кг}^{1/2}/\text{моль}^{1/2}$, $x = \sqrt{A}(t - t_i)$.

Это уравнение описывает более узкий отрезок кривой 1 (0–0.3 моль^{1/2}/кг^{1/2}) по сравнению с уравнением параболы (0–1.0 моль^{1/2}/кг^{1/2}) и потому не может служить основанием для предпочтения экспоненциального закона. Точно так же достаточно узкий отрезок любой непрерывной кривой можно аппроксимировать прямолинейным отрезком, который, однако, не является характеристикой для криволинейных участков.

Отметим, что близкое соответствие данных Gugusius и Шляпникова (рис. 3) в отношении поглощенного кислорода наблюдается при значительном превышении концентрации групп ООН в образцах Gugusius. Данная ситуация при учете баланса по кислороду (уравнение (V)) означает наличие взаимной компенсации, когда уменьшение количества групп ООН равно увеличению количества групп СО. Такая компенсация может реализоваться только в негомогенной системе в связи с изменением характера укладки полимерных цепей, не меняющим длины реакционных цепей.

Подчеркнем также, что параболический закон окисления, хотя он и противоречит уравнению (I), не может служить доказательством в пользу уравнения (Ia). Дело в том, что оба уравнения не отвечают кинетическим особенностям автоокисления в периоде индукции и в третьей макроскопической стадии.

Кинетические особенности периода индукции

Как уже отмечалось, данные о величинах периода индукции автоокисления полиолефинов имеют значительный разброс. В течение периода

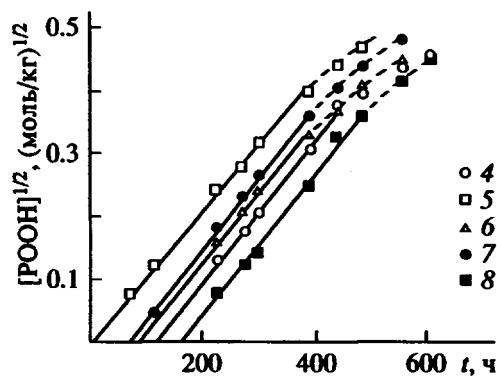


Рис. 5. Аноморфозы кривых накопления гидропероксида, полученные путем пересчета данных работы [1] для образцов 4–8 (точки 4–8 соответственно).

индукции полимерные образцы поглощают определенное количество кислорода, вследствие чего автоускоренная стадия начинается, когда полимер уже частично окислен. Количество поглощенного в периоде индукции кислорода можно определить путем экстраполяции начального участка обобщенной кривой (рис. 3) на ось ординат ($t = 0$). Однако такая экстраполяция связана с большой неточностью, поэтому лучше воспользоваться экстраполяцией прямолинейного участка кривой 2 на рис. 3, построенного в полулогарифмических координатах (уравнение (VI)). Этот прием дает величину $\Delta[O_2]_i = 0.009 \pm 0.003$ моль/кг, одинаковую для всех исследованных образцов. Их среднюю скорость окисления в периоде индукции v_i можно охарактеризовать отношением $\Delta[O_2]/t_i$.

Найденное значение $\Delta[O_2]$, хорошо согласуется с результатом прямого определения этой величины, содержащимся в работе [23], в которой тщательно очищенный ПП окисляли в виде мелкого порошка при давлении кислорода $p_{O_2} = 150$ мм рт. ст. (воздух) и температуре 92°C. Использованный в работе [23] манометрический прибор обладал в 1000 раз более высокой чувствительностью по сравнению с той установкой, на которой была получена обобщенная кривая (рис. 3), и позволил установить наличие продолжительного начального этапа, не отвечающего указанной выше параболической кривой. Этап начинался от момента установления температуры и заканчивался через ~6000 с после поглощения 0.008–0.01 моль/кг кислорода. Характерно, что наблюдаемая в этом периоде скорость окисления не изменялась после специального нагревания образцов в вакууме при 145°C (3 ч) с целью разложения следов гидропероксида. Тем самым было показано, что окисление на данном этапе не связано с реакцией групп ООН. После окончания первой стадии начиналась параболическая кинетика поглощения O₂, четко

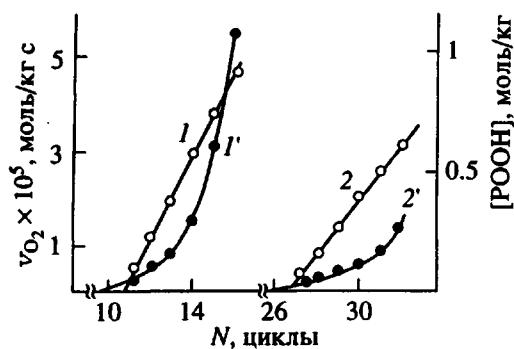


Рис. 6. Зависимость скорости поглощения кислорода образцами неориентированного (1) и ориентированного (2) ПП при 80°C от числа циклов окисления при 130°C и кривые накопления гидропероксида при 130°C в неориентированных (1') и ориентированных (2') образцах при $P_{O_2} = 78$ (130°C) и 99 кПа (80°C). Графики даны в расчете на аморфную фазу полимера [5].

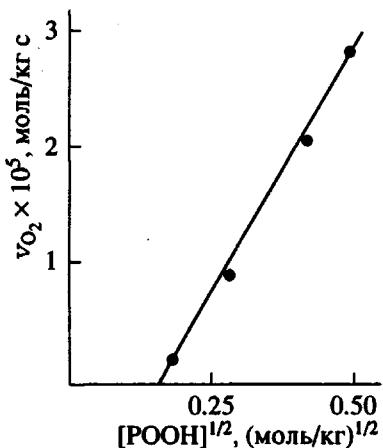


Рис. 7. Зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации гидропероксида в ходе окисления неориентированных пленок ПП при 80°C [5].

фиксируемая в интервале значений скорости v_2 от 2×10^{-6} моль/кг с до 20×10^{-6} моль/кг с при прямом пропорциональном увеличении скорости в зависимости от времени, и, следовательно, в зависимости от содержания образовавшегося гидропероксида.

Таким образом, можно полагать, что для представленных на рис. 3 полимеров окисление в периоде индукции инициируется не гидропероксидом, а прямой реакцией кислорода с макромолекулами.

Заключение о таком механизме инициирования сделано также в работе [5], в которой использована методика эксперимента с чередованием этапов предварительного пероксидирования пленок ПП

(10 мин при 130°C) и последующего окисления при пониженной температуре 80°C (по 10 мин). При этом использовался высокочувствительный прибор (5×10^{-9} моль O₂ на 1 мм столба манометрической жидкости) и изучались изотропные и ориентационно вытянутые пленки.

Результаты опытов [5] показаны на рис. 6. Они свидетельствуют, что в течение 10 циклов для изотропного и 26 циклов для ориентированного ПП концентрация определяемого методом титрования гидропероксида и скорость поглощения O₂ находятся ниже порога чувствительности аналитических методик. Измеряемые значения концентрации ROOH и скорости поглощения O₂ (v₂) обнаруживаются одновременно, после чего при 80°C на значительном интервале времени наблюдается прямо пропорциональная зависимость v₂ от продолжительности окисления при 130°C. Характер представленных на рис. 6 кривых 1, 2 поглощения O₂ и 1', 2' накопления гидропероксида свидетельствует о наличии параболической закона окисления после выхода из периода индукции.

На рис. 7 приведена зависимость v₂ (при 80°C) от квадратного корня из концентрации гидропероксида для изотропных пленок ПП [5]. Видно, что соответствующая параболической кинетике прямая линия идет не в начало координат, а отсекает на оси абсцисс отрезок, соответствующий концентрации групп ООН ~0.02 моль/кг аморфной фазы (~0.008 моль/кг полимера). При меньших концентрациях групп ООН автоокисление протекает в периоде индукции, и тогда его скорость значительно меньше скорости второй стадии процесса. Таким образом, можно полагать, что образующийся на первой стадии автоокисления гидропероксид не обладает способностью инициировать процесс, предоставляемый эту функцию прямой реакции полимера с кислородом.

Указанное свойство сочетается с тем фактом, что на первой стадии процесса скорость окисления $v_i = \Delta [O_2]/t_i \sim t_i^{-1}$ зависит от давления кислорода в значительно более широком интервале давлений по сравнению с максимальной скоростью ρ_m . На рис. 8 показано влияние давления кислорода на t_i^{-1} и ρ_m , установленное в работе [24] для пленок ПП (90°C) по изменению оптической плотности образующихся групп CO. Видно, что скорость окисления ρ_m становится постоянной значительно быстрее по сравнению с первым этапом, где инициирующая функция ООН-групп еще не проявляется. Похожая картина была установлена также для начальной и максимальной скоростей поглощения кислорода окисляющимся расплавом ПЭ в работе [25].

К особенностям периода индукции следует отнести также зависимость величины t_i от предыс-

тории и способа приготовления полимерных образцов. Именно их предыстория во многом определяет разброс значений t_i . Свой вклад в это явление могут внести ориентационная вытяжка и наличие у образцов структурной релаксации.

Ориентационная вытяжка (ее влияние подробно рассматривается в монографии [5]) увеличивает периоды индукции окисления пленок ПП (рис. 6, 9), ПЭВП и полиметилпентена [5, 21], но уменьшает период индукции у ПЭНП [21]. Чем больше степень вытяжки пленок ПП, тем меньше в них выход РООН и тем больше выход группы СО на 1 г моль поглощенного кислорода (рис. 9) [5]. Эффект вытяжки нивелируется при термическом отжиге ориентированных образцов и под влиянием окислительной деструкции в результате протекания в них структурной релаксации.

Влияние структурной релаксации на скорость первой и второй стадий окисления до настоящего времени не принималось во внимание. Отметим, что именно наличие релаксации привело авторов работ [26, 27] к выводам, не отвечающим окислению образцов ПП с более устойчивой структурой [7]. Авторы [26, 27] не придали значениям особенностям своего способа приготовления пленок, заключавшегося в кратковременном прессовании порошка изотактического ПП при 125–130°C, т.е. ниже температуры плавления кристаллов (165°C). Сжатие частиц, связанное с условиями прессования, фиксировалось каркасом нерасплавленных деформированных кристаллов. Окисляясь в отсутствие внешнего давления, образцы постепенно восстанавливали исходную структуру, и этот процесс сопровождался релаксационным возрастанием молекулярно-сегментальной динамики в некристаллических участках. В результате данного явления, аналогичного механической тиксотропии [28], вторая стадия автоокисления значительно затянулась и достигла большей степени пероксидации (рис. 10) по сравнению с теми образцами изотактического ПП, которые обладают низкой структурно-релаксационной динамикой.

К последним можно отнести приготовленные из расплава пленки с мелкими и крупными сферолитами (см. работы [29–31] и рис. 11). Крупные сферолиты формировали в условиях длительного нагревания в вакууме, при этом перекристаллизация не изменяла степени кристалличности. Сопоставляя кинетические кривые рис. 10 и 11 (для них концентрации даны в расчете на массу образца), можно видеть, что три указанных способа приготовления пленок приводят к значительно различающимся между собой картинам. В отличие от структурно динамичных пленок (рис. 10), окисление низко динамичных (рис. 11) имеет менее продолжительную стадию автоускорения после выхода из периода индукции, и для них быст-

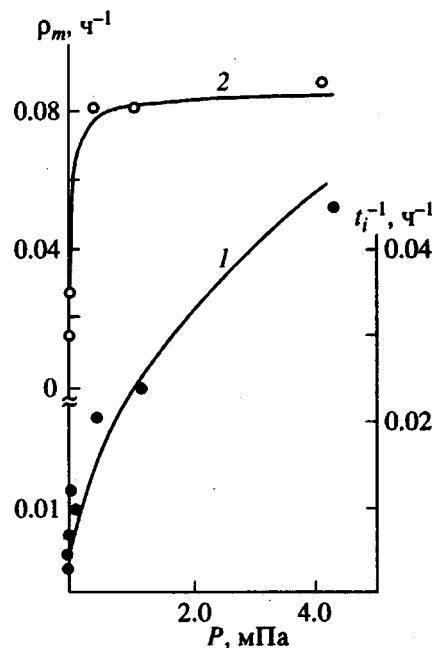


Рис. 8. Влияние давления кислорода на период индукции (1) и максимальную скорость накопления карбонильных групп (2) в пленках ПП при 90°C. Экспериментальные точки взяты из работы [24], расчетные кривые – из работы [18].

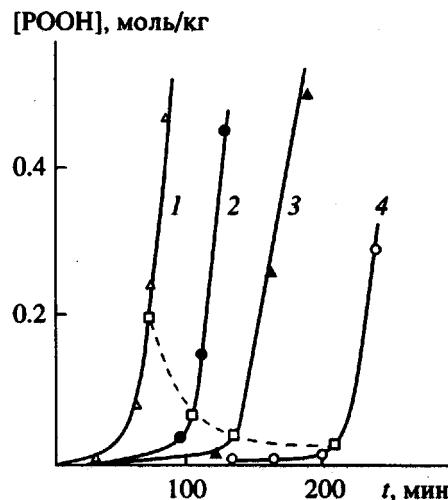


Рис. 9. Кривые накопления гидропероксида при 130°C и 78 кПа кислорода в ходе окисления пленок ПП со степенью вытяжки $\lambda = 1$ (1), 5.5 (2), 8 (3) и 10 (4). Штриховой линией соединены точки, отвечающие одному и тому же количеству поглощенного кислорода 0.5 моль/кг полимера [5, 6].

рее достигается стадия расходования гидропероксида и соответственно низкая концентрация последнего (кривые 3, 4). В свою очередь эффект перекристаллизации, связанный с длительным отжигом пленок, вызывает значительное увеличение периода индукции (кривые 2, 4).

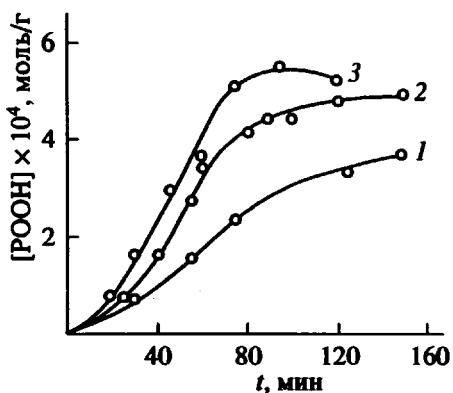


Рис. 10. Кривые накопления гидропероксида при 130°C в ходе окисления пленок, спрессованных из нерасплавленного порошка ПП, $p_{O_2} = 200$ (1), 400 (2) и 600 мм рт. ст. (3) [26, 27].

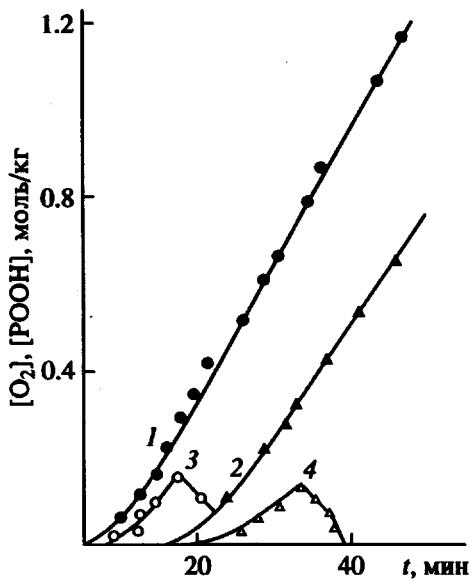


Рис. 11. Кривые поглощения кислорода (1, 2) и накопления гидропероксида (3, 4) в ходе окисления пленок ПП, приготовленных из расплава и армированных мелкими (1, 3) и крупными сферолитами (2, 4). $T = 130^\circ\text{C}$, $p_{O_2} = 500$ мм рт. ст. [29].

Следует подчеркнуть, что отмеченные свойства наблюдаются в отсутствие диффузионных препятствий для кислорода и при неизменной доле аморфной фазы в пленках ПП. Они не объясняются моделью Gugusmus и классической схемой гомогенного окисления углеводородов. Их связывают с микрогетерогенной структурой некристаллических областей, формирующихся в виде мицеллярных агрегатов со строением полимерно-цепочечной губки [32–35]. Обладая более или менее интенсивной флюктуационной динамикой своих звеньев губчатая мицелла представляет со-

бой лабильный микрогетерогенный агрегат, изменяющий свое состояние под влиянием механических и термических воздействий. С функционированием цепочечных губчатых мицелл связаны многие интересные физические и химические свойства аморфных полимеров [32–35] и, в частности, отмеченный выше эффект ориентационной вытяжки, обусловленный перестройкой губки в фибрillярную систему ориентированных полимерных цепей.

Динамическое состояние мицеллярной губки в приведенных выше примерах изменялось под влиянием ориентационной вытяжки, механической тиксотропии и перекристаллизации. Сюда же следует отнести и эффект термической тиксотропии, обнаруженный в работе [18], где показано, что промышленный нестабилизированный порошкообразный ПП обладает внутренней структурой, устойчивой к старению при хранении в лабораторных условиях. Регистрируемые при окислении порошка ПП кривые поглощения кислорода устойчиво воспроизводятся в течение ряда лет, и определяемый по ним период индукции зависит от температуры в соответствии с выражением

$$t_i = 3.4 \times 10^{-20} \exp(E/RT), \text{ ч}; \quad E = 150 \text{ кДж/моль},$$

предсказывающим для $T = 20^\circ\text{C}$ величину $t_i \sim 2200$ лет.

Нагревание исходного порошка ПП в вакууме нарушает "устойчивость" величины t_i . В частности, после 10 ч выдерживания его при 120°C величина t_i окисления (120°C) становится 5–7 ч вместо первоначального $t_{i0} = 3$ ч. Сохранение нагретых образцов в вакууме при комнатной температуре в течение 5 месяцев не влияет на $t_i = 5$ –7 ч, тогда как их хранение на воздухе сопровождается постепенным уменьшением периода индукции. Под влиянием воздуха величина t_i (120°C) через 1.5 месяца становится равной 4 ч, а через 4 месяца – 2 ч. Подобным образом ведут себя и образцы ПП, подвергнутые плавлению в вакууме (200°C), обнаруживая после 5 месяцев хранения на воздухе (20°C) величину $t_i = 1$ ч вместо первоначальной – 5 ч.

Химический анализ показал, что вакуумная термообработка, увеличив t_i , не изменила концентрации гидропероксида (1×10^{-4} моль/кг в исходном порошке ПП и 1.1×10^{-4} моль/кг после нагревания в вакууме), тогда как при старении прогретого порошка на воздухе концентрация ROOH увеличивается в нем через месяц до 1.4×10^{-3} моль/кг. Однако, несмотря на такое существенное увеличение, период индукции окисления при 120° составил ~3 ч, совпадая с исходной величиной t_{i0} . Процесс постокисления (воздух 20°C) отмечался и для пленок, полученных прессованием расплава ПП (210°C) и дополнительно нагретых в вакууме (2.5 ч при 160°C): через 6 месяцев концентрация ROOH в них достигла 3×10^{-3} моль/кг.

Результаты работы [18] свидетельствуют об изменении исходной физической структуры полимера при термическом воздействии, влекущем за собой изменение скорости окисления в периоде индукции. В результате термообработки полимер становится чувствительным к структурно-релаксационному воздействию воздуха, благодаря чему у ПП повышается реакционная способность к кислороду и индуцируется его окисление при комнатной температуре.

Свойства первой макростадии автоокисления ПП не согласуются с гомогенными реакционными схемами. Эти схемы не объясняют влияния способа упаковки и динамики полимерных цепей на скорость реакции и того факта, что при одинаковом содержании гидропероксида у полимера обнаруживаются разные по величине периоды индукции или, наоборот, одинаковые периоды индукции наблюдаются при концентрациях РООН, различающихся в десятки раз.

Кинетические особенности третьей стадии автоокисления

Одним из важных свойств процесса на данной стадии является упомянутая ранее характерная зависимость скорости поглощения кислорода от его давления. Она насыщается быстрее по сравнению со скоростью первого этапа окисления полимера, но медленнее по сравнению со стационарной скоростью окисления жидкых углеводородов. Вопрос о механизме влияния давления кислорода на скорость окисления полимеров дискутировался в работах [4–7], однако положительный результат при этом не был достигнут.

Другой важной особенностью третьего этапа является то, что на нем окисление приобретает нулевой кинетический порядок по гидропероксиду, накопившемуся в образце. Причина данного явления практически не обсуждалась в литературе. Основное внимание исследователей было обращено на механизм предшествующей автоускоренной стадии в связи с тем, что именно на этой стадии полиолефины теряют свои практически полезные свойства. Обычно принималось, что скорость поглощения кислорода должна достичь максимального значения в момент достижения максимальной концентрации РООН.

Между тем для образцов ПП с устойчивой внутренней структурой момент достижения максимальной скорости (v_3) поглощения кислорода заметно опережает момент достижения $[POOH]_{\max}$. На это указывалось, в частности, в работах Шляпникова [30, 31]. Данная кинетическая особенность (она выступает достаточно ясно и в случае зависимостей, приведенных на рис. 11) противоречит уравнениям (I) и (Ia) и одновременно свидетельствует о наличии параллельных реакций

онных цепей потребления кислорода с образованием РООН и групп СО. Кроме того, достигнув максимальной величины, скорость v_3 остается практически постоянной в то время, когда концентрация гидропероксида проходит через точку максимума и затем значительно снижается.

Подчеркнем, что кинетическая картина, аналогичная представленной на рис. 11, характерна не только для ПП, ее можно наблюдать и в случае окисления расплавов ПЭ [22], ПЭО [14–17] и ПС [36].

Факт независимости величины v_3 от текущей концентрации РООН в полимере, наблюдаемый как во время увеличения, так и последующего уменьшения [РООН], явно противоречит схемам гомогенного окисления и модели Guggenheim. В соответствии с этими схемами, достигнув своего предельного значения, концентрация [РООН] должна расходоваться лишь с незначительной скоростью в соответствии с темпом расходования окисляемых мономерных звеньев. Последний же настолько мал, что на всем интервале изменения концентрации РООН почти не происходит убыли мономерных звеньев, поэтому величина v_3 падает несущественно. Иначе говоря, наблюдаемое на третьем этапе снижение концентрации РООН нельзя связывать ни с мономолекулярными, ни с бимолекулярными по гидропероксиду реакциями, как того требуют уравнения (I) и (Ia). Для объяснения этого необходимо учитывать реакцию групп ООН с накапливающимися продуктами окисления [14–17]. С другой стороны, связывая факт быстрого снижения концентрации групп ООН после точки $[POOH]_{\max}$ с указанными выше реакционными схемами, следовало ожидать существенного уменьшения скорости поглощения кислорода, что не согласуется с данными рис. 11.

Отмеченные кинетические аномалии характерны не только для твердых полиолефинов. Целенаправленное сопоставление закономерностей окисления расплава ПЭО [14–17] и твердого ПП [18, 19] подтвердило общий характер особенностей третьей стадии автоокисления полимеров в некристаллическом состоянии.

На рис. 12 приведены характеризующие окисление расплавленного ПЭО кинетические кривые поглощения кислорода (прямая 1), изменения оптической плотности ИК-полос поглощения связей СН (прямая 3) и групп СО (прямые 4, 5), накопления гидропероксида (кривые 2, 6–9), причем прямые 5, 7–9 получены в присутствии специально введенного инициатора – дифенилпероксида в концентрации 0.06, 0.0165, 0.039 и 0.12 моль/кг соответственно.

Из данных рис. 12 вытекает, что скорости поглощения кислорода, расходования полимерных связей СН и накопления групп СО после окончания периода автоускорения не зависят от концен-

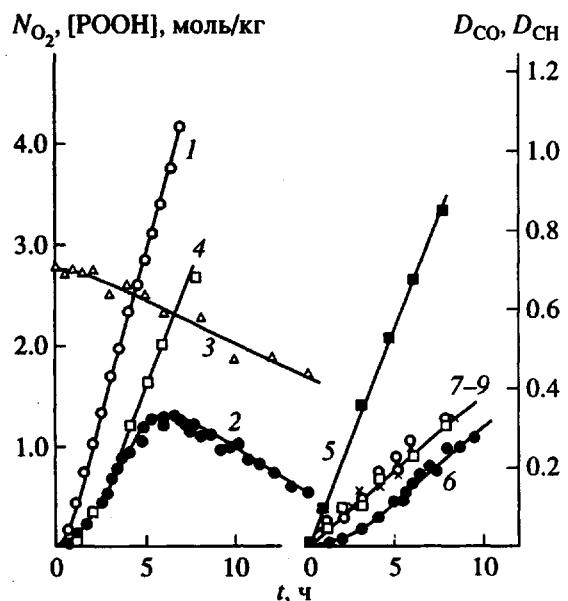


Рис. 12. Кривые окисления расплавленного полиэтиленоксида при 90 (1–5) и 80°C (6–9): 1 – поглощение кислорода, 2, 6–9 – накопление гидропероксида, 3 – расходование СН-связей, 4, 5 – накопление СО-групп. Концентрация примесного инициатора дibenзоилпероксида 0 (1–4, 6), 0.06 (5), 0.0165 (7), 0.039 (8) и 0.12 моль/кг (9). ИК-спектры регистрировали, используя растворы полимера в хлороформе с концентрацией 10 мг/мл [15, 16].

трации гидропероксида. В том же интервале времени в опытах с дibenзоилпероксидом остается постоянной и скорость накопления групп СО и ООН. Этот факт свидетельствует о том, что примесный инициатор теряет свое влияние на скорость окисления ПЭО после перехода процесса в третью кинетическую стадию. Подобные закономерности наблюдались и в опытах с твердым ПП и сополимером этилена с пропиленом [19].

В целом весь третий этап автоокисления можно представить в виде двух последовательных фаз. В первой фазе имеет место параллельное увеличение концентрации групп ООН и СО вследствие присоединения кислорода к полимеру и скорости этих процессов не зависит от содержания групп ООН. Во второй фазе происходит значительное увеличение скорости разложения гидропероксида, катализируемого продуктами, концентрация пероксида достигает предельной величины и затем быстро снижается, но скорость окисления полимера остается практически неизменной.

К характерной особенности третьего этапа следует отнести и то, что, получив первоначальное ускорение под влиянием примесного инициатора и достигнув максимальной скорости, окисление продолжается с той же скоростью независимо от количества примесного инициатора и

текущей концентрации гидропероксида. Другими словами, на третьем этапе автоокисление приобретает нулевой порядок как по гидропероксиду, так и по примесному инициатору.

Из рассмотренных нами кинетических закономерностей автоокисления аморфных полимеров следует, что ни классическая схема жидкофазного окисления, ни сделанная Gugumus [1–3] попытка модифицировать эту схему с учетом явной гетерогенности твердого частично кристаллического полиолефина не дают объяснения тем особенностям процесса, которые одинаково присущи и твердому и расплавленному состоянию. Существующие схемы не годятся для описания процессов, протекающих в аморфных полимерах, отличающихся специфической микрогетерогенной структурой. В недавно опубликованных работах [14–19, 32–35] эта структура представлена в виде модели мицеллярных агрегатов, построенных по типу полимерно-цепочечной губки. Из указанных (еще немногочисленных) работ вытекает, что свойства полимерных губчатых мицелл порождают многие особенности физических и химических свойств аморфных полимеров. Ниже дается краткое изложение структурно-кинетической модели гетерофазной реакции в применении к процессу автоокисления полиолефинов.

Структурно-кинетическая модель автоокисления

Как уже отмечалось, для построения кинетической модели автоокисления полимера необходимо учесть микрогетерогенную упаковку полимерных цепей в губчатых мицеллах, заполняющих аморфные области как в твердых полиолефинах, так и в полимерных расплавах.

Схема некристаллической мицеллы показана на рис. 13. Входящая в структуру аморфной фазы твердого полиолефина, такая мицелла формируется в окружении кристаллитов, которые выполняют роль жесткой каркасной арматуры, способной, однако, перестраиваться под влиянием ориентационной вытяжки. В матрице некристаллического (стеклообразного или расплавленного) полимера роль такой арматуры выполняют паракристаллические домены, отличающиеся меньшими размерами и обладающие более или менее развитой динамикой [32–35].

Основные события цепного превращения развиваются в двух структурных зонах губчатой мицеллы, различающихся по размерам и флуктуационной динамике принадлежащих им микропор. На рис. 13 схематично показано, что первый слой (прилегающий к кристаллитам) формируется по типу бахромы, окружающей губчатое зерно. Внутри зерна полимерные цепи стремятся принять наиболее выгодную конформацию статистического клубка и, стягиваясь к центру зерна, вызы-

вают радиальную ориентацию цепных звеньев, формирующих бахрому. Ориентированные таким образом цепные звенья выступают в качестве стенок относительно крупных *s*-микропор (супер-микропор) с размерами порядка величины термодинамического сегмента (15–20 Å). Наличие относительно жесткой механической фиксации *s*-микропор, разделяющих кристаллиты и мицеллярное зерно, значительно снижает их флуктуационную динамику по сравнению с динамикой звеньев, формирующих зерно, в связи с чем *s*-зона может рассматриваться как стационарная относительно мицеллярного зерна.

В отличие от *s*-зоны мицеллярное зерно (*v*-зона) включает в себя основную массу внекристаллитных цепных звеньев и формируется по типу губчатого тела, содержащего узкие микропоры с размерами порядка длины химической связи и толщины полимерной цепи (1–5 Å). Частота флуктуационного изменения размеров *v*-микропор должна рассматриваться как значительно более высокая по сравнению с *s*-микропорами потому, что мицеллярное зерно, обладая определенным свободным объемом, выступает как разрыхленная жидккая капля [37], подвешенная на *s*-сегментах как на механических растяжках и способная к колебательно-вращательному движению, стимулирующему мерцательную динамику *v*-микропор.

Гетерогенная структура губчатой мицеллы отвечает за реализацию большого числа так называемых эффектов губки, из которых мы коснемся тех, которые непосредственно влияют на цепное превращение. К числу таких эффектов следует отнести особенности межзонного распределения низкомолекулярных примесей, в частности молекул инициатора I, ингибитора In, кислорода. Эти молекулы аккумулируются преимущественно в тесных *v*-микропорах, попадая в *s*-зоны в меньшем количестве в силу малого объема и более низкого адсорбционного потенциала *s*-зоны.

Условие равновесия для межзонного обмена примесных низкомолекулярных частиц устанавливается при изменении температуры быстро



и как правило не лимитирует скорость цепных реакций при температурах, начиная от комнатной и выше (здесь m_s и m_v – массы зон).

Другое важное следствие структурного расложения мицеллы на *s*- и *v*-зоны связано с влиянием этих зон на реакционную способность попадающих в них частиц. В частности, тесные *v*-микропоры в значительной степени снижают вероятность диссоциации молекул инициаторов и групп ООН в силу стерических и энергетических

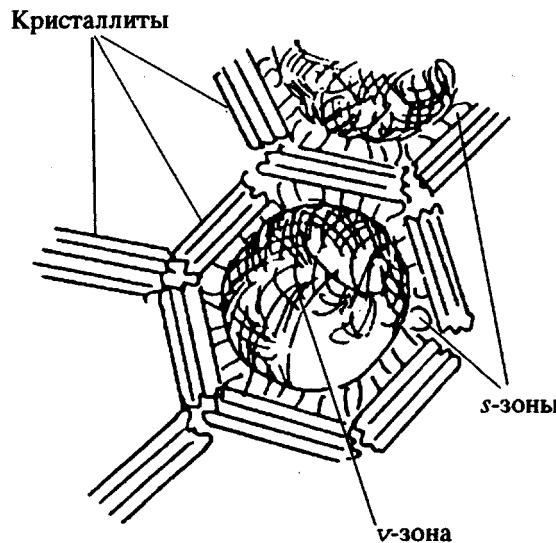
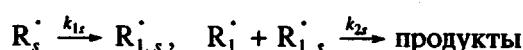
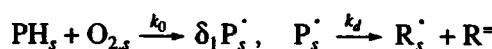


Рис. 13. Схема полимерного мицеллярно-губчатого "микрореактора".

причин. В то же время условия для актов диссоциации и зарождения свободных радикалов вполне благоприятны в просторных микропорах *s*-зон. Сочетание указанных свойств приводит к тому, что при условии невысокой молекулярно-сегментальной динамики развитие цепного процесса в губчатых мицеллах осуществляется по гетерофазному механизму. При этом зарождающиеся в *s*-зонах свободные радикалы превращаются и погибают почти на цело, не покидая *s*-зон, и лишь их незначительная доля "инжектируется" в матрицу *v*-зон. Вследствие такой "инжекции" в *v*-зонах инициируются вторичные реакционные цепи, обладающие большой длиной.

Отметим, что при наличии у мицеллярной губки достаточно высокой молекулярно-сегментальной подвижности, последняя может значительно повысить частоту флуктуационного образования супермикропор непосредственно внутри *v*-зон, и скорость инициирования в *v*-зонах становится значительной [9, 35]. Вместе с тем этот путь не характерен для структурно-устойчивых образцов, поэтому в настоящей главе мы остановимся на гетерогенно-гетерофазной модели процесса.

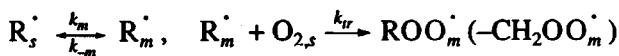
Запишем схему первичной реакционной цепи, зарождающейся и погибающей в *s*-зонах мицеллярных агрегатов и учтем, что в отсутствие гидропероксида в *s*-зонах процесс начинается путем прямого взаимодействия полимерных связей CH с кислородом



Здесь индекс “*s*” характеризует принадлежность частицы к *s*-зоне; РН – звено макромолекулы; Р_{*s*} – радикалы, несущие свободную валентность на главной полимерной цепочке; R_{*s*} и R⁺ – радикал и ненасыщенная группа, образующиеся на концах разорванных макромолекул; R_{1,*s*} – продукт изомеризации радикала R_{*s*}. Химическое строение указанных *s*-радикалов ПП рассмотрено в работе [19].

Подчеркнем, что данная *s*-схема фиксирует только начальную стадию окисления, когда источником свободных радикалов является реакция макромолекул с кислородом.

В условиях низкой молекулярно-сегментальной подвижности в полимере процесс передачи свободной валентности из s -зоны в v -зону с ее тесными микропорами весьма затруднен. Он может осуществляться лишь с малой частотой и при участии достаточно подвижных звеньев, в частности концевых радикалов R_s^+ . Последние должны занять в s -микропоре более или менее удобное положение и, окислившись, превратиться с отщеплением легкого радикала



Мигрируя в v -зону, легкие радикалы HO^{\cdot} инициируют там вторичные реакционные цепи с образованием гидропероксида

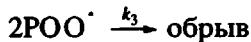
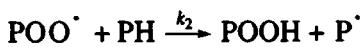
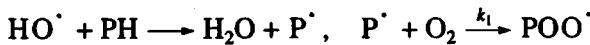
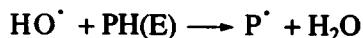
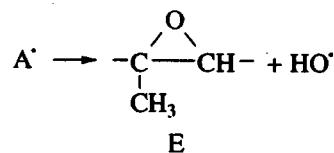
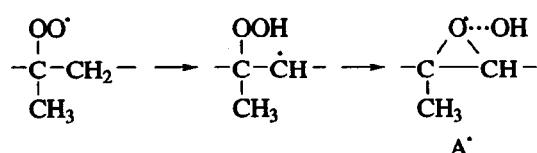
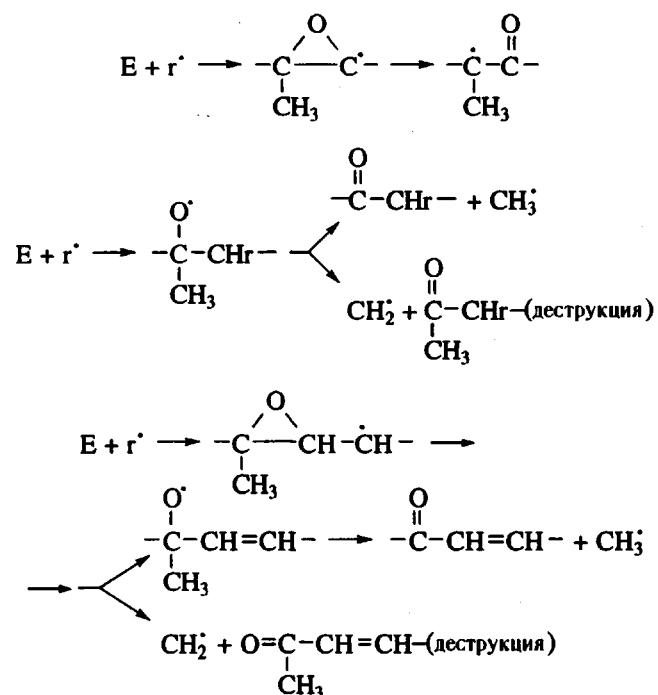


Схема v -реакции не должна включать диссоциацию РООН (последняя осуществляется лишь при появлении гидропероксида в δ -зонах), но должна быть дополнена параллельными реакциями цепного образования групп СО. Дополнительные реакции подробно рассмотрены в работе [19], здесь же мы ограничимся актами с промежуточным образованием эпоксидного цикла (Е) на цепях ПП:

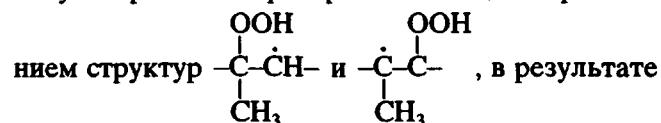


Эпоксидное соединение Е может одновременно с РООН претендовать на роль первичного валентно-насыщенного продукта окисления, объясняющего не только наличие параллельного пути расходования кислорода, но и цепной механизм образования воды [19], а также факт заметной задержки момента появления СО-соединений относительно гидропероксида (см. данные рис. 4 и 5). Эпоксидные соединения, как известно, легко изомеризуются в кетоны и альдегиды и взаимодействуют со свободными радикалами \cdot , отдавая атом Н и присоединяя \cdot [38]:



Благодаря этим реакциям эпоксидные соединения в окисляющихся полиолефинах должны достаточно быстро достигать стационарной концентрации, после чего накопление групп СО и окислительная деструкция через полимерные алcoxили должны идти параллельно с процессами образования РОН и поглощения кислорода.

Циклический радикал А[·] – предшественник Е, примечателен тем, что он имеет примерно одинаковую вероятность раскрытия кольца с образова-



чего в условиях крайне низкой скорости обрыва реакционных цепей и при достаточно интенсивной подвижности звеньев губки может быть обеспечена определенная скорость химически индуцированной миграции групп ООН в полимерной матрице. Совокупность всех возможных способов химической эстафеты с участием групп ООН, Р[·], POO[·] и HO[·] радикалов рано или поздно должна обеспечить попадание групп ООН в s-зоны, в результате чего в них возникнет более мощный источник инициирования. Однако до того момента гетерофазное окисление лимитируется первичной реакцией полимера с кислородом, и на данной стадии скорость поглощения кислорода характеризуется уравнением

$$v_i = k_2[\text{PH}][\text{POO}^{\cdot}]_i,$$

в котором концентрация [POO[·]]_i предстает в виде [18]

$$\begin{aligned} [\text{POO}^{\cdot}]_i &= (\delta_1 k_m k_0 [\text{PH}_s]/2k_3 k_{1s})^{1/2} \times \\ &\times [\text{O}_{2,s}]/\{(k_{-m}/k_{1s}) + [\text{O}_{2,s}]\}^{1/2} \end{aligned}$$

Учитывая соотношение $[\text{O}_{2,s}] = \gamma_s p$ (γ_s – константа, p – давление кислорода), получаем выражения для скорости поглощения O₂

$$v_i = a_1 p/(b + p)^{1/2} \quad (\text{VII})$$

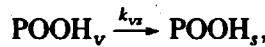
и периода индукции

$$t_i^{-1} = v_i/\Delta[\text{O}_2]_i = a_2 p/(b + p)^{1/2} \quad (\text{VIII})$$

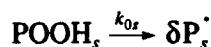
В полученных формулах параметры a , b , γ_s и $\Delta[\text{O}_2]$ будут константами, если физическая структура образцов существенно не изменяется в ходе окисления. В число таких образцов попадают, например, изученные в работе [24] пленки ПП и расплавы ПЭ [25], для которых экспериментальные закономерности хорошо описываются указанным теоретическим уравнением гетерофазного процесса [18]. В частности, построенная на рис. 8 расчетная кривая 1 хорошо согласуется с экспериментальными точками работы [24] (90°C) при использованных значениях коэффициентов $a_2 = 0.024 \text{ МПа}^{-1/2} \text{ ч}^{-1}$, $b = 0.1 \text{ МПа}$ (уравнение (VIII)). Выполнение теоретического уравнения (VII) демонстрируется в работе [18] также и для данных работы [25]. В этом случае теоретические кривые вычислялись по формуле (VII): $1 \times 10^{-4} p/(10 + p)^{1/2}$, $6.3 \times 10^{-4} p(50 + p)^{1/2}$ и $14 \times 10^{-4} (200 + p)^{1/2}$ соответственно для значений температуры 141.7; 157.3 и 165°C (здесь величина p дана в мм рт. ст.).

Период индукции заканчивается после того, как образцы (обладающие стабильной мицеллярной структурой) поглотят определенное количе-

ство кислорода $\Delta[\text{O}_2]$, и начнется процесс поступления групп ООН в s-зоны



контролируемый суммарной “пропускной способностью” k_{vs} . В результате межзонного перехода гидропероксид становится главным источником свободных радикалов

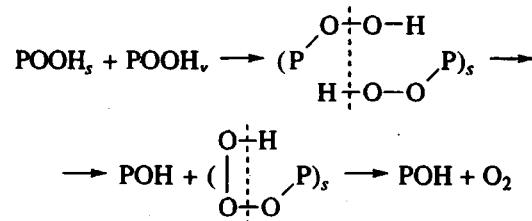


Процесс такого разветвления существенно модифицируется в результате появления гетерогенной бимолекулярной реакции групп ООН, не приводящей к свободным радикалам



Указанное сочетание реакций отражает то, что s-зона, являясь структурной границей для губчатой мицеллы, останавливает распространение групп ООН в окисляющейся губчатой матрице. При этом относящиеся к микрогетерогенной матрице вероятностные коэффициенты k_{vs} и k'' не имеют смысла элементарных констант скорости, поскольку связаны с межзонной передачей, а вероятность последней во многом зависит от структурно-динамического состояния полимера.

В результате встречи двух групп ООН в s-зонах, как уже отмечалось, осуществляется реакция, не дающая свободных радикалов. Ее можно представить следующим образом:



Данная совокупность гетерогенных актов позволяет записать уравнение для скорости накопления групп ООН_s

$$dg_s/dt = k_{vs}g_v - k_{0s}g_s - 2k''g_vg_s,$$

где g_s , g_v – концентрации групп ООН в s- и v-зонах.

Отсюда нетрудно выразить квазистационарную концентрацию групп ООН_s

$$g_s = k_{vs}g_v/(k_{0s} + 2k''g_v)$$

и уравнение скорости зарождения радикалов

$$w_i = \delta k_{0s}g_s = \delta k_{0s}k_{vs}g_v/(k_{0s} + 2k''g_v) \quad (\text{IX})$$

Согласно выражению (IX), кинетический этап включения групп ООН в процесс инициирования обеспечивается скоростью подачи в s-зоны при начальном условии $k_{0s} > 2k''g_v$, когда имеет место

равенство $w_i = \delta k_{vs} g_v$. Этот этап может значительно затянуться во времени, если мицеллярная структура отличается большой жесткостью. Его появление можно связать, например, с ориентационной вытяжкой пленок высококристаллических полиолефинов, у которых неразрушенная при вытяжке кристаллическая арматура оказывается сильным механическим препятствием для молекулярно-сегментального движения и структурной релаксации фибрillизованных полимерных цепей к исходному состоянию губчатых мицелл.

При наличии у окисляющихся образцов "нормальной" молекулярно-сегментальной подвижности процесс превращения групп ООН в *s*-зонах в соответствии с формулой (IX) начинается с условия

$$w_i = \delta k_{0s} g_s \gg \delta_1 [\text{PH}_s] [\text{O}_{2,s}],$$

характеризующего выход автоокисления в стадию действия параболического закона. Затем, по мере увеличения концентрации $[\text{OOH}_s]$ и скорости поступления гидропероксида в *s*-зоны скорость зарождения радикалов, согласно формуле (IX), достигает предельной кинетически равновесной величины (при $k_{0s} < 2k''g_v$)

$$w_i = \delta k_{0s} k_{vs} / 2k'',$$

уже не зависящей от концентрации гидропероксида. С такого момента автоокисление входит в третью стадию, на которой скорость поглощения кислорода v_3 зависит от давления кислорода следующим образом [18]:

$$\begin{aligned} v_3 &= k_2 [\text{PH}] [\text{PO}_2]_3 = k_2 [\text{PH}] \times \\ &\times \{k_m k_{vs} k_{0s} [\text{O}_{2,s}] / 2k_3 k_1 k''(k_{-m}/k_{ir} + [\text{O}_{2,s}])\}^{1/2} = \\ &= B \{p/(b + p)\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (\text{X})$$

где $b = (k_{-m}/\gamma_s k_{ir})$, B – константа.

Формула (X) алгебраически связана с формулами (VII) и (VIII). Наличие этой связи подтверждается при расчете кривых $v_3(p)$ с теми же значениями коэффициентов b , которые были использованы при построении расчетных кривых для ПП (рис. 8, кривая 1) и для расплава ПЭ [18].

На рис. 8 кривая 2 (окисление ПП при 90°C) вычислена по формуле

$$\rho_m = 0.085 [p/(b + p)]^{1/2},$$

где $b = 0.1$ МПа, ρ_m – максимальная скорость накопления групп СО [24]. В работе [18] показано, что зависимости $v_3(p)$, характеризующие расплав ПЭ при 141.7, 157.3 и 165°C, хорошо описываются формулами

$$\begin{aligned} v_3 &= 1.5 \times 10^{-2} [p/(10 + p)]^{1/2}, 8 \times 10^{-2} \times \\ &\times [p/(50 + p)]^{1/2}, 16 \times 10^{-2} [p/(200 + p)]^{1/2} \end{aligned}$$

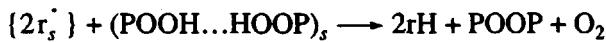
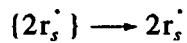
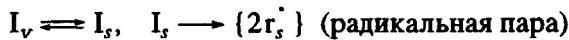
при тех же коэффициентах b , что и в зависимостях $v_3(p)$. Согласование формул (VII), (VIII) и (X) фиксирует тот факт, что изменение v_3 становится незначительным в той области давления кислорода, когда величина t_i^{-1} изменяется существенно.

Зависимость структурно-эволюционных процессов от степени неравновесности микрогетерогенной структуры окисляющегося образца служит причиной наблюдаемого разброса значений t_i . Так, представленные на рис. 10 кривые накопления групп ООН в пленках, приготовленных прессованием нерасплавленного порошка [26, 27], демонстрируют отсутствие периода индукции и более продолжительный этап накопления гидропероксида по сравнению со структурно более устойчивыми образцами (рис. 11). Учитывая исходную термомеханическую неравновесность пленок, использовавшихся в работах [26, 27], можно полагать, что их окисление сопровождалось структурной эволюцией в исходное недеформированное состояние и увеличением флуктуационной динамики. Связанное с этим возрастание частоты актов передачи радикалов из *s*-зоны в *v*-зоны и частоты флуктуационного появления супермикропор в *v*-зонах должно увеличить скорость накопления гидропероксида в *v*-зонах, "размазывая" четкость перехода процесса из первой стадии во вторую и влияя на соотношение выходов РООН и групп СО. Похожий релаксационный процесс возможен и в тиксотропных образцах ПП, получивших интенсивный тепловой импульс [18], и в ориентированных пленках ПЭНП, отличающихся от неориентированных увеличенной скоростью окисления [21]. По-видимому, низкая кристалличность ПЭНП не влияет на скорость релаксационной дезориентации полимерных цепей. Не исключено, что и отмеченное ранее несоответствие кинетически данных по выходу РООН в образцах Gugumus [1] и Шляпникова [4] также связано с особенностями структурной эволюции изученных ими пленок ПЭ, отличавшихся способами приготовления.

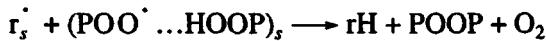
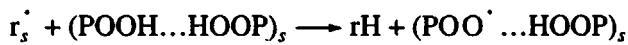
Следует иметь в виду, что процесс теплоотвода при охлаждении полимерных пленок неизбежно связан с релаксационным механизмом сопутствующих ему структурных изменений. Наличие релаксации приказалось бы неизменном способе формирования образцов, отличающихся только своей толщиной, закладывает в них более или менее развитую слоевую гетерогенность, налагающую свой отпечаток на микрогетерогенную структуру губчатых мицелл. Эта особенность проявляется, по крайней мере в качественном отношении, возможность того или иного влияния тол-

щины пленок на кинетику процесса автоокисления. Вместе с тем само проявление подобного эффекта (например, отмеченного Gugumus) связано не столько с макроскопической гетерогенностью полимера, сколько именно с тонкой, изменяющейся в ходе реакции, гетерогенной структурой губчатых мицелл.

Возвращаясь к окислению образцов с "нормальным" строением губчатых мицелл и не испытывающих интенсивной структурной эволюции, напомним, что третья стадия данного процесса отличается не только нулевым порядком по гидропероксиду, но также и нулевым порядком по примесному инициатору [19]. Механизм этого явления связан с тем, что примесный инициатор диссоциирует на радикалы в тех же *s*-зонах, которые в ходе окисления заполняются ассоциированными группами OОН_s . Реакционная способность образующихся свободных низкомолекулярных радикалов по отношению к атому водорода гидропероксидной группы значительно выше, чем по отношению к связям СН [39]. Поэтому можно полагать, что ассоциированные группы OОН_s не только участвуют в нерадикальной реакции, но и выступают в качестве специфического акцептора радикалов примесного инициатора [19]:



или



Образующийся таким путем полимерный диалкилпероксид POOP не является инициатором [7], поэтому накопившийся гидропероксид становится единственным инициатором автоокисления на третьем этапе процесса, обеспечивая "аномальный" нулевой порядок как по группам OОН , так и по примесному инициатору.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный в настоящем обзоре материал показывает, что ни широко используемые в литературе реакционные схемы, предполагающие гомогенность процесса окисления, ни spreading-модель Gugumus не объясняют известных особенностей макрокинетических стадий окисления, одинаково касающихся как полукристаллических полимеров, так и их расплавов. Успешное описание кинетических закономерностей возможно в рамках такой модели, которая бы учитывала микрогетерогенную организацию аморфных поли-

меров. Разработанная недавно модель полимерной губчатой мицеллы позволяет количественно описать кинетику автоокисления полимеров, характеризуя важные особенности каждого этапа в их взаимосвязи.

Эта модель выводит на первый план фактор коллоидной микрогетерогенности в качестве особого рычага воздействия на химический процесс. Принимая во внимание данный фактор, следует помнить, что элементарные химические акты в полимерной мицеллярной губке не имеют того простого физического смысла, который отвечает газофазным и гомогенно-жидкофазным реакциям. Фактически каждый химический акт в такой матрице протекает во взаимосвязи реагента с ближайшим окружением. Находясь в губке, реагент всегда попадает в поле действия поверхностных сил цепных звеньев, организованных в виде микропор того или иного размера. Учет указанного структурного фактора заставляет по-новому оценить весь массив параметров реакционной способности, рассчитанных с применением гомогенных реакционных схем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gugumus F. // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 52. № 2. P. 131.
2. Gugumus F. // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 52. № 2. P. 159.
3. Gugumus F. // Polym. Degrad. Stab. 1996. V. 53. № 2. P. 161.
4. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
5. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
6. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988.
7. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
8. Эмануэль Н.М., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П., Торсуева Е.С., Гумаргалиева К.З., Моисеев Ю.В., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
9. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 9. С. 131.
10. Кучер Р.В., Иваненко П.Ф., Шевчук И.П. // Нефтехимия. 1970. Т. 10. № 5. С. 731.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1965.
13. Chien J.C.W. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. V. 6. № 2. P. 375.

14. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Михеева Л.Е., Каланирова С.В. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 4. С. 528.
15. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1259.
16. Гусева Л.Н., Михеев Ю.А., Михеева Л.Е., Сухарева С.В., Топтыгин Д.Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 968.
17. Михеев Ю.А. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 3. С. 399.
18. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 7. С. 964.
19. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 8. С. 1081.
20. Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 554.
21. Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E. // Intern. J. Polym. Mater. 1992. V. 16. № 1-4. P. 71.
22. Iring M., Laslo-Hedvig S., Barabas K., Kelen T., Tudos F. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 6. P. 439.
23. Шанина Е.Л., Рогинский В.А., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 12. С. 892.
24. Faulkner D.E. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 8. P. 466.
25. Kelen T., Iring M., Tudos F. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 1. P. 35.
26. Пудов В.С., Громов Б.А., Склярова Е.Г., Нейман М.Б. // Нефтехимия. 1963. Т. 3. № 5. С. 743.
27. Пудов В.С., Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Кузьминского А.С. М.: Химия, 1966. С. 5.
28. Андрианова Г.П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
29. Богаевская Т.А., Громов Б.А., Миллер В.Б., Монахова Т.В., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1552.
30. Монахова Т.В., Богаевская Т.А., Громов Б.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 2. С. 91.
31. Богаевская Т.А., Монахова Т.В., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 465.
32. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 5. С. 724.
33. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 7.
34. Михеев Ю.А., Пустошина Л.С., Заиков Г.Е. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 126.
35. Михеев Ю.А., Гусева Л.Н., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 1. С. 3.
36. Гольдберг В.М., Есенин В.Н., Красоткина И.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1720.
37. Mikheev Yu.A., Zaikov G.E. // Intern. J. Polym. Mater. 1996. V. 34. № 1. P. 29.
38. Мелешевич А.П. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 3. С. 444.
39. Липес В.В. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 5. С. 1046.

An Analysis of the Kinetic Models of Polyolefin Oxidation

Yu. A. Mikheev, L. N. Guseva, and G. E. Zaikov

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract—The main concepts of the existing kinetic models, describing the oxidation of partly crystalline polyolefins, are critically analyzed. These models are based on the schemes of homogeneous liquid-phase processes and the Gugumus notions of a combination of homogeneous and heterogeneous mechanisms in the initiation of oxidation of the amorphous polymer domains. The most significant discrepancies between the existing models and experimental facts reported in the literature are considered. A structural-kinetic model of the oxidation process is described, which takes into account a microheterogeneous structure of the amorphous domains and allows the chain oxidation kinetics of these domains in both solid and melted polymers to be interpreted on the common grounds.