

Роль топологического беспорядка в физико-химии полимеров

Ю.А.Шляпников

*Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–4101*

Топологический беспорядок, представляющий собой набор разнообразных узлов, складок и переплетений полимерных цепей, определяет многие свойства полимерного вещества. Он проявляется в процессах сорбции низкомолекулярных веществ полимером и в химических реакциях веществ, растворенных в полимере.

Библиография — 59 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1064
II. Гомолимер как двухкомпонентная система	1065
III. Способы изучения степени беспорядка	1065
IV. Сорбция низкомолекулярных веществ полимером	1067
V. Формирование центров сорбции при осаждении полимеров из раствора	1068
VI. Перестройка центров сорбции под влиянием растворенного вещества	1069
VII. О возможности варьирования степени беспорядка при переосаждении полимера	1069
VIII. Аномалии некоторых равновесий	1070
IX. Особенности кинетики химических реакций в среде полимеров	1071
X. Вытеснительный катализ и нехимический синергизм	1073
XI. Зонная модель окисления полимеров	1074
XII. Заключение	1075

I. Введение

Известно, что в реальных полимерах существуют участки с относительной упорядоченностью в расположении мономерных единиц (ближний порядок), которые чередуются с участками, где этот порядок нарушен. Последние возникают вокруг таких топологических структур, как петли, складки, различные переплетения полимерных цепей (см., например,¹⁾, а также на концах макромолекул. По-видимому, большинство участков с нарушенным ближним порядком (единицы нарушения порядка (ЕНП)) образуется при синтезе полимера или при его осаждении из раствора и сохраняется в течение всего срока существования данного образца полимера, не исчезая даже при плавлении. Совокупность разнообразных ЕНП называется устойчивым топологическим беспорядком, определяющим многие свойства полимера.^{2,3} По мнению автора, степень топологического беспорядка является тем недостающим параметром, без учета которого невозможно количественно описать свойства

полимерного вещества.⁴ Примеры простейших ЕНП показаны на рис. 1.

Известно большое число работ, посвященных роли переплетений макромолекул в динамике расплавов и концентрированных растворов полимеров.^{5–8} Уровень беспорядка должен влиять на механические свойства полимерного вещества, зависящие от характера переплетения макромолекул.⁹ Однако рассмотрение этих вопросов не входит в задачу настоящего обзора, в котором основное внимание уделяется связи топологического беспорядка с физико-химическими свойствами системы полимер – низкомолекулярное вещество.

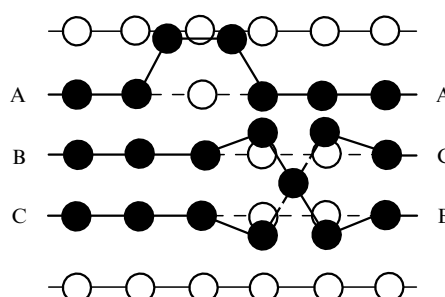


Рис. 1. Схема простейших единичных нарушений порядка: А – А — складка, В – В и С – С — переплетение.

Ю.А.Шляпников. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ИБФ РАН. Телефоны: (095)939–7285; 939–7348; 939–7479.

Область научных интересов: физическая химия полимеров, кинетика реакций в полимерах, старение и стабилизация полимеров.

Дата поступления 29 января 1997 г.

II. Гомополимер как двухкомпонентная система

Существует обширный класс кристаллизующихся полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, алифатические полиамиды и др. Особенностью этих полимеров является неполнота кристаллизации. Физической причиной, препятствующей полной кристаллизации полимерного вещества, является наличие устойчивого беспорядка в расположении полимерных цепей. «Кристалличность», т.е. содержание кристаллического вещества в таких полимерах варьирует, как правило, в широком интервале (от 20 до 80%)¹⁰ и может обратимо изменяться с температурой¹¹ и, по-видимому, с давлением. Следует отметить, что абсолютное значение «кристалличности» одного и того же полимера, измеренное разными способами, может заметно различаться, поэтому, говоря о «кристалличности» полимера, всегда следует указывать метод ее измерения.¹²

Неполнота кристаллизации означает, что в индивидуальном гомополимере в некотором интервале температур и давлений сосуществуют две фазы: кристаллическая и аморфная. Согласно правилу фаз Гиббса

$$F + P \leq C + 2, \quad (1)$$

где F — число степеней свободы, равное 2 (температура и давление); P — число фаз, также равное 2 (кристаллическая и аморфная); C — число компонентов, которое должно быть, по крайней мере, не меньше двух. Если принять единицы беспорядка (или единицы нарушения порядка ЕНП) за квазимолекулы второго компонента, то степень беспорядка можно выразить в единицах концентрации. С учетом разноразмерности элементов беспорядка ζ_i можно записать

$$[\zeta] = \sum [\zeta_i] = \frac{1}{VN_A} \sum N_i, \quad (2)$$

где V — объем образца, N_A — число Авогадро, N_i — число ЕНП i -го типа в образце.

Квазимолекулы, подобно частицам низкомолекулярного вещества, могут, хотя и ограниченно, перемещаться в расплаве полимера: складки ($A-A$ на рис. 1) — путем волнообразного движения («рептация»⁷), а простейшие узлы ($B-B$ и $C-C$) — путем обмена местами мономерных звеньев, прилегающих к узлу («скольжение» вдоль параллельных цепей).

Полагая, что полной кристаллизации полимера препятствует осмотическое давление раствора ЕНП в незакристаллизованной его части, равное $P_{os} = RT[\zeta](1-x)^{-1}$ (x — степень кристалличности), автор настоящей статьи (см. 2) предложил уравнение, описывающее зависимость степени кристалличности полимера от концентрации инородных звеньев ω :

$$(1-x) = \frac{RT[\zeta]}{-\Delta F_{cr} - \sum_i \kappa_i [\omega_i]}, \quad (3)$$

где $-\Delta F_{cr}$ — уменьшение свободной энергии при кристаллизации полимера, рассчитанное на единицу его массы, κ_i — коэффициенты, учитывающие снижение $-\Delta F_{cr}$ при включении в кристаллит инородных звеньев i -го типа. Как видно из формулы (3), при $[\zeta] = 0$ полимер полностью закристаллизуется (т.е. x будет равен 1), и наоборот, выше некоторого значения $[\zeta]$ полимер будет полностью аморфным.

III. Способы изучения степени беспорядка

Любое нарушение ближнего порядка связано с некоторым избыточным объемом: плотность полимерного вещества в области переплетения полимерных цепей должна быть пониженной. Таким образом, ЕНП, а точнее — структурные образования, возникшие на их основе, Z_j , можно считать элементами свободного объема. Подобно тому как объем сосуда можно измерить, заполняя его водой или другой

жидкостью, так и свободный объем, соответствующий структурному образованию Z_j , измеряют, заполняя его низкомолекулярным веществом. Однако из-за малости объема элемента Z_j заполнить его (точнее, поместиться в нем) могут только те вещества, объем молекулы которых V_A не больше величины свободного объема V_j , содержащегося в этом элементе:

$$V_A \leq \beta V_j, \quad (4)$$

где β — коэффициент, учитывающий несоответствие форм молекулы вещества A и элемента объема ζ_j . Таким образом, изучая растворение (сорбцию) различных низкомолекулярных веществ в полимере, можно получить информацию о концентрации ЕНП и их распределении по размеру растворенных (сорбированных) молекул.

Наиболее естественной мерой свободного объема могла бы служить плотность полимера, точнее, разность между теоретически рассчитанным объемом единицы массы идеально закристаллизованного полимера и реальным объемом единицы массы исследуемого образца (так называемый свободный объем), однако при таком подходе мы не можем оценить распределение элементов свободного объема по размеру. Кроме того, наиболее чувствительный метод определения плотности — гидростатическое взвешивание — требует погружения образца в низкомолекулярную жидкость, молекулы которой частично заполняют эти элементы.

Полагая, что сорбция вещества A включает стадию образования истинного раствора A в аморфной части полимера с последующим проникновением его в центры сорбции по схеме



причем первая стадия подчиняется закону Генри

$$[A] = \gamma_A [A]_m \quad (6)$$

($[A]$ — концентрация истинно растворенных молекул A , $[A]_m$ — концентрация A в окружающей среде, γ_A — коэффициент Генри), нетрудно найти изотерму сорбции вещества A полимером по формуле

$$[A]_p = \gamma_A [A]_m + \sum_j [AZ_j] = \gamma_A [A]_m + \sum_j \frac{\gamma_A K_j [Z_j] [A]_m}{1 + \gamma_A K_j [A]_m} \quad (7)$$

или, пренебрегая истинной растворимостью A вне центров сорбции, по формуле

$$[A]_p = \sum_j \frac{\gamma_A K_j [Z_j] [A]_m}{1 + \gamma_A K_j [A]_m}. \quad (8)$$

С ростом концентрации молекул A в окружающей среде каждое из слагаемых в уравнении (8) будет стремиться к $[Z_j]$, а значение $[A]_p$ — к величине $\sum [Z_j] = [Z_A]$ (суммарной концентрации центров, сорбирующих данное вещество).

Ниже будет показано, что даже при значительных различиях в константах сорбции K_j изотерма сорбции на неоднородных центрах экспериментально неотличима от изотермы Лэнгмюра

$$[A]_p = \frac{a[A]_m}{1 + b[A]_m}. \quad (9)$$

Однако при высоких значениях $[A]_m$ эта зависимость может нарушаться. Оставаясь в области соблюдения лэнгмюровского закона, можно определить «лэнгмюровскую сорбционную емкость»,^{13,14} т.е. величину $[Z_A]$. Зависимость лэнгмюровского типа (9) может быть трансформирована в прямую линию в координатах $1/[A]_m - 1/[A]_p$, при этом ордината точки пересечения прямой с осью ординат будет соответствовать обратному значению концентрации центров сорбции: $b/a = 1/[Z_A]$.

При простейшем предположении о том, что в некотором интервале $K_1 \leq K_j \leq K_2$ величина

$$\rho = \frac{\Delta[Z_i]}{\Delta K_i} = \frac{[Z_A]}{K_2 - K_1} \quad (10)$$

постоянна, а вне этого интервала равна нулю, заменяя сумму (8) интегралом, находим

$$[A]_p = \rho \int_{K_1}^{K_2} \frac{K\gamma_A[A]_m dK}{1 + K\gamma_A[A]_m} = \quad (11)$$

$$= [Z_A] \left\{ 1 + \frac{1}{(K_2 - K_1)\gamma_A[A]_m} \ln \frac{1 + K_1\gamma_A[A]_m}{1 + K_2\gamma_A[A]_m} \right\}.$$

При $[A]_m \rightarrow \infty$ величина $[A]_p$ стремится к пределу $\lim [A]_p = [Z_A]$.

На рис. 2 приведена кривая зависимости $[A]_p$, точнее, отношения $[A]_p/[Z_A]$ от $[A]_m$, вычисленная по формуле (11) при $\gamma_A = 1$, $K_1 = 1$ и $K_2 = 10$ в прямых и обратных координатах. Из рисунка видно, что кривая, описываемая уравнением (11), в координатах $1/[A]_p - 1/[A]_m$ трансформируется в прямую линию, а значит, уравнение (11) может быть заменено более простым выражением

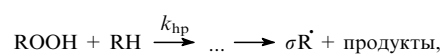
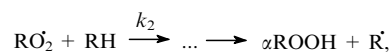
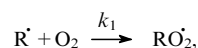
$$[A]_p = \frac{[Z_A]K\gamma_A[A]_m}{1 + K\gamma_A[A]_m}.$$

По-видимому, большинство явлений, связанных с ролью беспорядка, можно удовлетворительно объяснить, принимая, что ЕНП по отношению к любому воздействию делятся либо на участвующие или не участвующие в процессе, либо по-разному реагирующие на данное воздействие (во всех случаях количественными различиями внутри каждой из групп пренебрегают).

В некоторых случаях в качестве меры концентрации центров $[Z_A]$ можно использовать значение равновесной растворимости вещества А в полимере (S_A). Очевидно, величина S_A всегда меньше $[Z_A]$, однако в некоторых случаях, когда S_A близка к своему теоретическому пределу $[Z_A]$, можно считать, что $S_A \approx [Z_A]$. О близости S_A к $[Z_A]$ может свидетельствовать, например, слабая зависимость растворимости от температуры.

Если вещество, растворенное в полимере, является антиоксидантом, можно оценить изменение концентрации его подвижной части, используя метод критических концентраций. Данный метод детально описан в работах ^{15, 16}, здесь мы рассмотрим лишь упрощенный вариант.

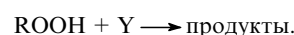
Чтобы затормозить радикальную цепную реакцию окисления, протекающую в полимере, состоящем из звеньев RH



где $R^\bullet$ — свободный радикал (обычно углеводород), ROOH — разветвляющий продукт, реагирующий с исходным веществом с образованием новых свободных радикалов, α — выход гидропероксидных групп, σ — вероятность выраженного разветвления цепей, необходимо внести в реагирующее вещество ингибитор ИH ¹⁷



или вещество Y, реагирующее с разветвляющим продуктом



В первом случае баланс концентраций $RO_2^\bullet$ и ROOH будет описываться системой уравнений

$$\frac{d[RO_2^\bullet]}{dt} = W_0 + \sigma k_{hp}[ROOH][RH] - k_t[RO_2^\bullet][IH], \quad (13)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \alpha k_2[RO_2^\bullet][RH] - k_{hp}[ROOH][RH]. \quad (14)$$

Здесь W_0 — скорость зарождения цепи.

Полагая, что концентрация $RO_2^\bullet$ стационарна, т.е. скорости образования и расходования $RO_2^\bullet$ равны между собой, $d[RO_2^\bullet]/dt = 0$, можно записать

$$[RO_2^\bullet] = \frac{W_0 + \sigma k_{hp}[ROOH][RH]}{k_t[IH]}.$$

Пренебрегая скоростью зарождения цепи W_0 по сравнению со скоростью разветвления $\sigma k_{hp}[ROOH]$, находим

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_{hp}[ROOH][RH]}{k_t[IH]} (\alpha \sigma k_2[RH] - k_t[IH]). \quad (15)$$

Как видно из последнего выражения, величина $d[ROOH]/dt$ будет положительной, т.е. процесс будет самоускоренным, если выражение в скобках будет положительным, т.е.

$$(\alpha \sigma k_2[RH] - k_t[IH]) > 0 \quad (16)$$

или

$$[IH] < [IH]_{cr} = \frac{\alpha \sigma k_2[RH]}{k_t} \quad (17)$$

и, наоборот, скорость процесса будет убывать, стремясь к некоторому пределу, если это выражение меньше нуля.

Величина $[IH]_{cr}$, т.е. концентрация ингибитора (антиоксиданта), соответствующая границе между двумя режимами реакции, называется критической концентрацией. Соединения, которые разрушают разветвляющий продукт, могут смещать критическую концентрацию ингибитора, но сами в отсутствие ингибитора критической концентрации не имеют. ^{16, 17}

Критическая концентрация антиоксиданта сравнительно легко определяется экспериментально как граница между областью относительно медленного стационарного процесса и более быстрого самоускоренного. ¹⁸ В частности, период индукции, т.е. время задержки быстрой реакции антиоксидантом, не растет или медленно растет при $[IH] < [IH]_{cr}$ и быстро — при $[IH] > [IH]_{cr}$, что проявляется, как излом на кривой зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта при $[IH]_0 = [IH]_{cr}$. ^{16, 18}

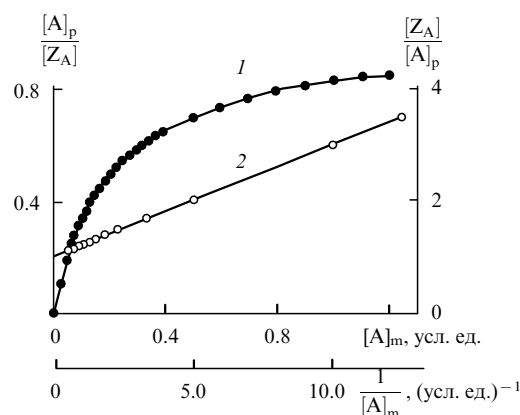


Рис. 2. Изотерма сорбции низкомолекулярного вещества полимером в прямых (1) и обратных (2) координатах: расчет по формуле (11) при $K_2/K_1 = 10$.

Молекулы антиоксиданта делятся на связанные с центрами сорбции в комплексы $Z_i\text{IH}$ и подвижные IH . В обрыве цепи окисления в среде полимера, при участии макрорадикалов M^* и MO_2 , поступательная подвижность которых близка к нулю, принимают участие в основном подвижные молекулы IH . Концентрация подвижных молекул связана с общей концентрацией IH в полимере зависимостью

$$[\text{IH}] = \frac{[\text{IH}]_p}{K_{\text{IH}}[Z_{\text{IH}}]} \quad (18)$$

($[Z_{\text{IH}}]$ — концентрация центров, сорбирующих IH , K_{IH} — константа равновесия сорбции), которая справедлива только при низких концентрациях антиоксиданта ($[\text{IH}] \ll [Z_{\text{IH}}]$), какими являются критические концентрации. Таким образом, различие в экспериментальных значениях критической концентрации одного и того же антиоксиданта в разных образцах одного и того же по химической природе полимера будет определяться различием в концентрациях и свойствах центров сорбции, т.е. различием в характере беспорядка в расположении полимерных цепей. Метод критических концентраций может использоваться в тех случаях, когда метод изучения изотермы сорбции по той или иной причине неприменим, в частности, при изучении расплавов полимеров.

IV. Сорбция низкомолекулярных веществ полимером

В качестве простейшего примера рассмотрим равновесную сорбцию низкомолекулярного вещества — фенилбензоата (А) — полиэтиленом. Кривые зависимости концентрации этого вещества в полиэтилене $[A]_p$ от его концентрации в газовой фазе $[A]_m$, окружающей полимер, трансформируются в прямые линии в координатах $1/[A]_m - 1/[A]_p$ (рис. 3),¹⁹ причем все прямые, отвечающие температурам от 80 до 180°C, т.е. от твердого полимера до его расплава, пересекают ось ординат в одной и той же точке, отвечающей

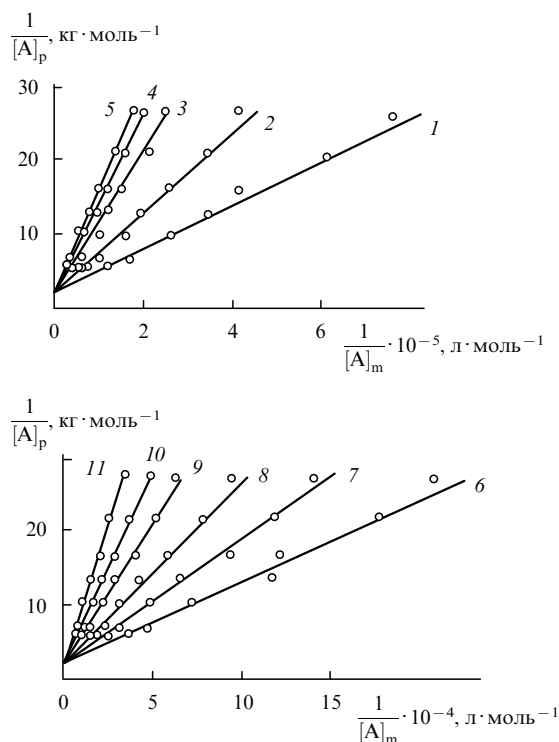


Рис. 3. Изотермы сорбции фенилбензоата полиэтиленом высокой плотности из газовой фазы.¹⁹ Температура, °C: 80 (1), 90 (2), 100 (3), 110 (4), 120 (5), 130 (6), 140 (7), 150 (8), 160 (9), 170 (10) и 180 (11).

величине $[Z_A] = 0.55 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Найденные экспериментально линейные зависимости типа

$$\frac{1}{[A]_p} = \frac{1}{[Z_A]} + \frac{K_A \gamma_A [Z_A]}{[A]_m}$$

могут быть трансформированы в зависимости «лэнгмюровского» типа

$$[A]_p = \frac{K_A \gamma_A [Z_A][A]_m}{1 + K_A \gamma_A [A]_m} \quad (20)$$

при $[Z_A] = \text{const}$.

То, что величина $[Z_A]$ не зависит от температуры и сохраняется даже при переходе через область плавления (для полиэтилена $\sim 130^\circ\text{C}$), хорошо согласуется с топологической природой центров сорбции: складки, узлы и переплетения длинных полимерных цепей не исчезают при плавлении полимера. Аналогично фенилбензоату ведут себя и многие другие вещества как при сорбции из газовой фазы, так и из растворов в низкомолекулярных жидкостях (рис. 4).²⁰ При этом предел сорбции из растворов, т.е. величина $[Z_A]$, как правило, ниже, чем при сорбции из газовой фазы, и зависит от природы растворителя.²¹ В более сложных случаях при одновременной сорбции двух различных веществ из одного и того же растворителя наблюдается вытеснение одного вещества из раствора в полимере другим.

Пусть два вещества, А и В, сорбируются одними и теми же центрами Z_i . При этом можно ожидать, что эти вещества будут конкурировать за центры сорбции, т.е. будет протекать процесс



В результате растворимость вещества А в полимере будет убывать с ростом концентрации вещества В в окружающей среде. Такая зависимость неоднократно наблюдалась на практике (рис. 5).^{20, 22}

В некоторых случаях, однако, имеет место более сложная зависимость: на спадающих кривых зависимости растворимости одного вещества от концентрации второго появляются максимумы (рис. 6).²⁰ Эти максимумы можно объяснить образованием на некоторых центрах сорбции Z_j более сложных комплексов ABZ_j :

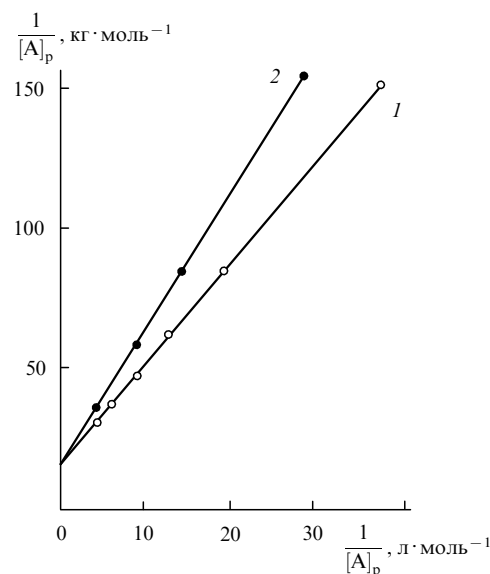


Рис. 4. Изотермы сорбции фенилбензоата (1) и дифениламина (2) полиэтиленом высокой плотности из *n*-гексана в координатах $1/[A]_m - 1/[A]_p$ при 50°C .²⁰

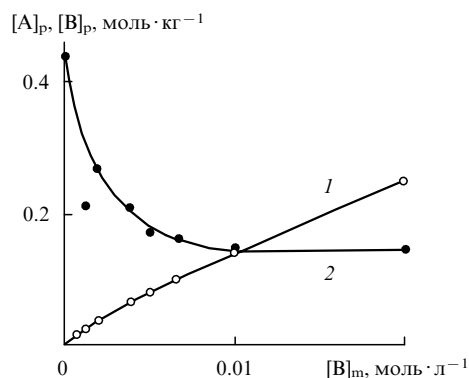


Рис. 5. Зависимость концентрации α -нафтола (A) (1) и α -нафтиламина (B) (2) в полиэтилене высокой плотности от концентрации α -нафтиламина в гексане при 50°C.²⁰

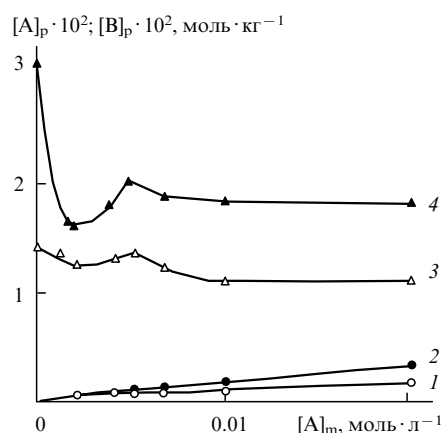


Рис. 6. Зависимость равновесной концентрации α -нафтола $[A]_p$ (1, 2) и дифенилметана $[B]_p$ (3, 4) в полиэтилене высокой (1, 3) и низкой (2, 4) плотности от концентрации α -нафтола в изопропанол при 50°C (концентрация дифенилметана в растворе $[B]_m = 0.2$ моль · л⁻¹).²⁰

В качестве второго вещества может выступать и растворитель, вследствие чего будет меняться характер изотермы сорбции. Этим объясняется наблюдавшаяся в ряде опытов²¹ зависимость растворимости низкомолекулярных веществ от природы растворителя, из которого сорбируется данное вещество.

Центрами сорбции могут быть различные микропустоты, образование которых не связано непосредственно с беспорядком в расположении полимерных цепей и которые исчезают при прессовании образцов под повышенным давлением.²³

Сорбция непосредственно связана с диффузией растворенного вещества. Полагая, что в диффузии участвуют только находящиеся вне центров подвижные молекулы A, можно найти теоретическую зависимость (наблюдаемого) коэффициента диффузии от полной концентрации вещества A в полимере. Согласно первому закону Фика, поток молекул A через единичное сечение образца полимера, перпендикулярного к оси x, равен

$$\Phi = -D_r \frac{d[A]}{dx} = -D_r \frac{d[A]}{d[A]_p} \frac{d[A]_p}{dx} = -D_{\text{eff}} \frac{d[A]_p}{dx}, \quad (23)$$

где D_r и D_{eff} — истинный и наблюдаемый коэффициенты диффузии.

Наблюдаемый коэффициент диффузии вещества A в полимере $D_{\text{eff}} = D_r(d[A]/d[A]_p)$. При малых значениях $[A]_p$

($[A]_p < [Z_A]$) $[A] = [A]_p/K_A([Z_A] - [A]_p)$. Дифференцируя эту величину по $[A]_p$, получаем²⁴

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_r[Z_A]}{K_A([Z_A] - [A]_p)^2}. \quad (24)$$

Аналогичная формула была выведена Фудзитой.²⁵ В работе²⁶ при изучении диффузии 2,2'-метиленис(4-метил-6-трет-бутилфенола), меченного ¹⁴C, в полиэтилен, содержащий различные концентрации того же, но не радиоактивного, вещества, не только была подтверждена формула (24), но и вычислено значение $[Z_A]$, практически совпадающее с растворимостью (0.034 моль · кг⁻¹ при 80°C).

Позднее с помощью метода ЯМР было показано,²⁷ что молекулы аммиака, растворенного в полистироле, делятся на высоко- и малоподвижные, причем подвижности различаются в 20 раз.

V. Формирование центров сорбции при осаждении полимеров из раствора

Рассмотрим случай, когда полимер формируется при осаждении из раствора низкомолекулярной жидкости.²⁸ Очевидно, осаждению должно предшествовать слипание участков полимерных цепей, при этом в полимере закладываются элементы будущих узлов нарушения порядка ζ_i^* .

Пусть элемент ζ_i^* содержит в себе некоторый объем растворителя v_i^* . Полагая, что энергия образования такого объема пропорциональна его величине и разнице энергий взаимодействия мономерного звена полимера с другим звеном и с растворителем ($q_p - q_s$), т.е. $\varepsilon_i = v_i^*(q_p - q_s)$, находим, что вероятность образования элемента объема $v_i^* \geq v_A^*$ равна

$$p_A = C \exp\left(\frac{-\varepsilon_A}{kT}\right) = C \exp\left[\frac{-v_A^*(q_p - q_s)}{kT}\right]. \quad (25)$$

При осаждении полимера структуры ζ_i^* деформируются. Естественнo предположить, что чем больше объем (v_i^*) элемента ζ_i^* , существовавшего в растворе, тем больше объем v_i образованного из него элемента ζ_i в сформировавшемся полимерном веществе. Вводя коэффициент пропорциональности β , находим выражение для концентрации центров $[Z_A]$ в осажденном полимере

$$[Z_A] = [Z]_0 \exp\left[\frac{-v_A^*\beta(q_p - q_s)}{kT}\right]. \quad (26)$$

Величина $[Z_A]$ в выражении (26) равна концентрации ЕНП, вокруг которых могут формироваться элементы свободного объема. Если полагать, что такие центры формируются вокруг точки соприкосновения двух участков одной и той же или разных полимерных цепей, то концентрация этих элементов будет тем выше, чем выше концентрация полимера в растворе в момент осаждения.

Формула (26) описывает закон распределения центров сорбции по объему сорбируемых ими молекул. В случае сорбции органических веществ, состоящих из атомов С, Н, О и N, плотности которых в индивидуальном состоянии мало различаются ($\rho_A = 1.1 \pm 0.1$ г · см⁻³), можно принять $v_A = M_A(\rho_A N_A)^{-1}$, где $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро. В этом случае выражение (26) преобразуется к виду

$$[Z_A] = [Z]_0 \exp(-\chi M), \quad (27)$$

где

$$\chi = \frac{\beta(q_p - q_s)}{\rho N_A k T_s}. \quad (28)$$

Здесь T_s означает температуру формирования центра, т.е. температуру осаждения полимера из раствора.

Как видно из рис. 7,^{28, 29} зависимость (28) хорошо согласуется с экспериментальными данными, а найденная из наклона прямой величина $q_p - q_s$ оказалась равной

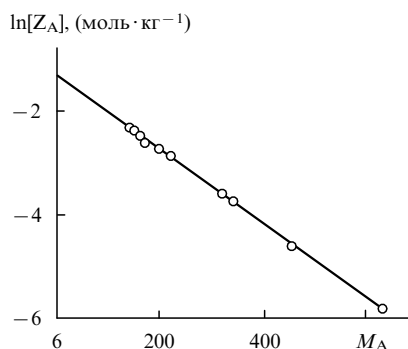


Рис. 7. Зависимость логарифма концентрации центров сорбции низкомолекулярных веществ $\ln[Z_A]$ в полиэтилене высокой плотности от молекулярной массы сорбируемого вещества (M_A) при 50°C (растворитель — *n*-гексан).²⁹

51 Дж $\cdot$ см $^{-3}$. Для сравнения укажем, что теплота плавления кристаллов полиэтилена равна 293 Дж $\cdot$ г $^{-1}$.

VI. Перестройка центров сорбции под влиянием растворенного вещества

Как было показано выше (см. рис. 3), лэнгмюровский предел сорбции, т.е. величина $[Z_A]$, сохраняет в большинстве случаев постоянное значение в широком интервале температур (от температуры существования твердого полимера до температуры расплава). Однако при прямом внесении добавки в расплав закон сорбции может нарушиться:^{30–33} при этом предел сорбции может существенно возрасти.

На рис. 8 показано изменение концентрации фенилбензоата, внесенного в расплав изотактического полипропилена в разных начальных концентрациях, при выдержке охлажденных образцов полимера в запаянных ампулах, содержащих избыток фенилбензоата. В ходе таких опытов большая часть растворенного вещества выделяется из полимера, однако остаточная его концентрация заметно превышает растворимость в необработанном полимере. Если внести в расплав полимера низкомолекулярное вещество *A* в концентрации, превышающей растворимость ($[A]_p > [Z_A]$), а затем экстрагировать это вещество из расплава спиртом при невысокой температуре (40°C), то растворимость того же вещества в этом полимере оказывается заметно выше, чем в необработанном.³⁰ При нагревании таких образцов до

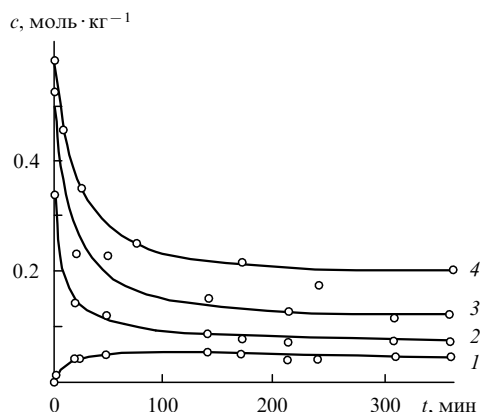


Рис. 8. Изменение концентрации фенилбензоата в изотактическом полипропилене при выдержке в насыщенных парах этого вещества при 40°C. Начальная концентрация фенилбензоата в расплаве (240°C), моль $\cdot$ кг $^{-1}$: 0 (1), 0.34 (2), 0.53 (3) и 0.58 (4).³³

80–100°C растворимость постепенно снижается до первоначального значения. Эти процессы могут быть изображены схемой



где ζ_k — элементы беспорядка, не образующие в нормальных условиях центры сорбции, а Z_k — центры сорбции, образованные вокруг этих элементов при высоких концентрациях *A*.

Перестройка элементов ζ_k в центры сорбции сопровождается увеличением содержащегося в них свободного объема, что требует затраты энергии $\Delta e_k = (q_p - q_A)\Delta v_k$, где q_A — энергия взаимодействия элемента полимерной цепи с добавкой *A*, отнесенная к единице объема. Размерность величин q_p , q_s и q_A (энергия/объем) совпадает с размерностью давления, а по физическому смыслу q равно осмотическому давлению раствора вещества *A* в полимере, необходимому для перестройки центров (т.е. для «ломки» структуры полимера)

$$RT[A] \approx \frac{RT[A_p]}{[Z_A]K_A},$$

где $[A]$ — концентрация подвижных молекул, а $[A]_p$ — полная концентрация *A* в полимере. Поскольку в выражение величины Δe_k не входят параметры исходного элемента ζ_k , это давление должно быть одинаковым для всех элементов, и перестройка всех центров должна начинаться при одной и той же концентрации данной добавки. Как видно из рис. 9, растворимости (*L*) фенил-β-нафтиламина и фенилбензоата в полипропилене начинают возрастать при следующих концентрациях этих добавок в расплаве: ~0.15 и 0.25 моль $\cdot$ кг $^{-1}$ соответственно.

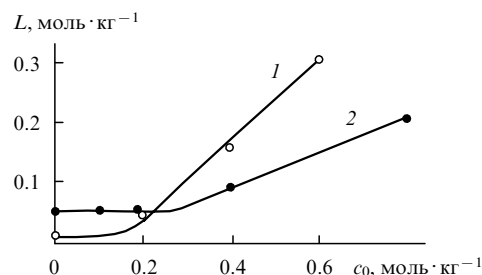


Рис. 9. Растворимость (*L*) фенил-β-нафтиламина (1) и фенилбензоата (2) в изотактическом полипропилене при 40°C как функция начальной концентрации этого же вещества в расплаве (240°C).³⁴

VII. О возможности варьирования степени беспорядка при переосаждении полимера

Согласно формулам (26) и (27),²⁸ уровень топологического беспорядка, т.е. общая концентрация элементов ζ_i и их распределение по размеру, зависит от условий формирования полимерного вещества при его осаждении из раствора — от природы растворителя, концентрации и температуры, т.е. величины q_A . В наших работах использованы все эти способы изменения уровня беспорядка.

Естественно предположить, что наименьшие значения q_A будут наблюдаться при осаждении неполярных полиолефинов из их низкомолекулярных аналогов — насыщенных углеводов, а наибольшие — при осаждении из полярных ароматических соединений. И действительно, образцы, полученные переосаждением изотактического полипропилена из растворов в *n*-декане и хлорбензоле (5 г на 150 мл) заметно отличались по свойствам. Кристалличность полипропилена, переосажденного из *n*-декана и хлорбензола, определенная методом ДСК, составляла 61.2 и 69.2%, а его плотность — 0.9115 и 0.9179 г $\cdot$ см $^{-3}$ соответственно. Равновесные растворимости антиоксидантов в образцах изотактического полипропилена, осажденного из

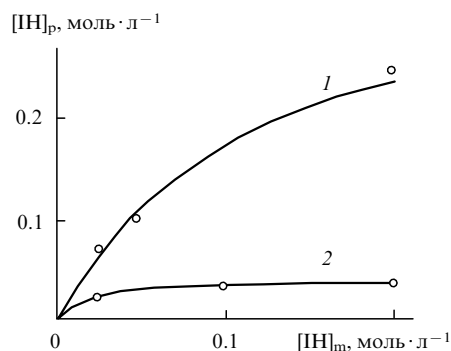


Рис. 10. Изотермы сорбции фенол-β-нафтиламина образцами полипропилена, пересаживаемого из *n*-декана (1) и хлорбензола (2) (растворитель — спирт, температура — 40°C).³⁴

растворов *n*-декана и хлорбензола при 60°C составляли: для фенол-β-нафтиламина 0.02 и 0.01 моль · кг⁻¹, а для более низкомолекулярного фенолбензоата — 0.17 и 0.13 моль · кг⁻¹. Еще сильнее различались изотермы сорбции фенол-β-нафтиламина этими образцами из спирта (рис. 10),³⁴ а рассчитанные из них значения $[Z_A]$ различались в 7.7 раза (0.30 и 0.039 моль · кг⁻¹). Следует подчеркнуть, что полученные при пересаживании полипропилена порошки спрессовывались в пленки при температурах 200–220°C, т.е. выше температуры плавления обоих образцов (158.5 и 160.1°C соответственно).

Ингибированное окисление образцов полимера было изучено при 180°C, т.е. выше температуры плавления. Опыты показали, что критические концентрации антиоксиданта — фенол-β-нафтиламина — в этих образцах различаются в 1.9 раза (рис. 11), причем более высокое значение отвечает образцам, пересаживаемым из *n*-декана.³⁴ Таким образом различие в концентрациях центров сорбции, возникших при пересаживании полимера, сохраняется и в расплаве.

Выражение (28) содержит температуру осаждения полимера T_s . В работе³⁵ раствор полипропилена в *m*-ксилоле, находящийся при температуре 130°C, либо смешивали с холодным спиртом (быстрое охлаждение), либо медленно охлаждали до комнатной температуры. В первом случае происходило быстрое замораживание центров, существую-

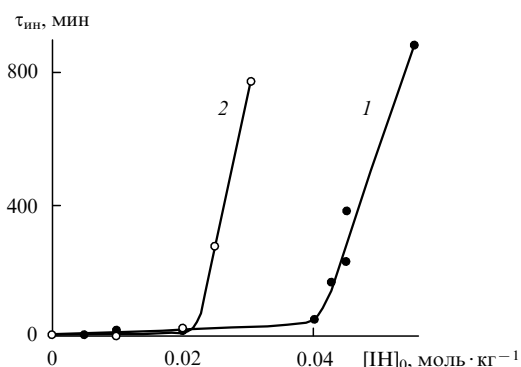


Рис. 11. Зависимость периода индукции окисления образцов полипропилена от начальной концентрации фенол-β-нафтиламина (180°C, кислород, 300 мм рт. ст.). 1 — полимер, пересаживаемый из *n*-декана, 2 — то же из хлорбензола.³⁰

Таблица 1. Изменение растворимости низкомолекулярных веществ-зондов в зависимости от числа циклов плавления — кристаллизации изотактического полипропилена (по данным^{19, 36}).

Вещество	Молекулярная масса	Число циклов			
		1	3	5	7
Дифениламин	169	0.234	0.208	0.068	0.063
Фенилбензоат	199	0.162	0.142	0.130	0.102
Фенил-β-нафтиламин	219	0.0148	0.0138	0.0135	0.0128

щих при 130°C (изотермические условия), во втором осаждение протекало в неизотермических условиях (~80°C). Полученные образцы полипропилена различались как по изотермам сорбции фенол-β-нафтиламина из этилового спирта, так и по критическим концентрациям того же фенол-β-нафтиламина, используемого в качестве антиоксиданта при окислении их расплавов: последние составляли 0.055 моль · кг⁻¹ (в образцах, приготовленных путем быстрого охлаждения) и 0.040 моль · кг⁻¹ (в образцах, приготовленных путем медленного охлаждения раствора).

В работе³⁶ образцы изотактического полипропилена подвергались обработке, состоящей в многократном повторении циклов «плавление — кристаллизация» по схеме: нагрев до 250°C, выдерживание в течение 90 мин, охлаждение до 150°C в течение 120 мин, выдерживание в течение 120 мин, и далее охлаждение до комнатной температуры. Предполагалось, что растущие грани кристаллов, перемещая сегменты макромолекул, будут «распутывать» некоторые их узлы. В качестве меры беспорядка использовались не изотермы сорбции, а растворимости дифениламина, фенолбензоата и фенол-β-нафтиламина. Как видно из табл. 1,³⁶ в результате семи циклов растворимость дифениламина (молекулярная масса $M = 169$) упала в 3.7 раза, фенолбензоата ($M = 199$) — в 1.6, а фенол-β-нафтиламина ($M = 219$) — всего на 15%. Таким образом, чем больше молекула, тем больше объем сорбирующего ее центра, а следовательно, тем сложнее и устойчивее к распутыванию лежащие в его основе ЕНП.

VIII. Аномалии некоторых равновесий

Как следует из формулы (27), величина $[Z]_0$ зависит от концентрации полимера в растворе, осаждением из которого приготовлен образец.

В работе³⁷ было изучено образование комплекса между тетраэтиленом (ТСЕ) и гексаметилбензолом (НМБ) в среде полиэтилена и полипропилена.



Изучая комплексообразование в среде полимера, мы вынуждены сравнивать полные концентрации индивидуальных веществ и комплексов, т.е. принимать $[TCE]_p \approx [TCE \cdot Z_{TCE}]$ и т.п., тогда как на деле в среде полимера имеет место серия равновесий типа (21). Согласно уравнению (26), концентрации центров сорбции быстро убывают с ростом молекулярной массы сорбируемого вещества. Поскольку концентрация комплекса в сравнительно мягких условиях изучения реакции (20–60°C) не может быть выше концентрации центров, сорбирующих эти комплексы, в экспериментах наблюдалась зависимость концентрации комплексов и вычисленной из нее константы комплексообразования K_C от концентрации раствора полиэтилена в *n*-декане в момент его осаждения (рис. 12).

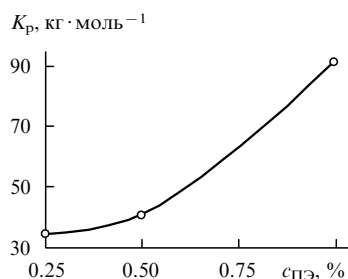


Рис. 12. Зависимость кажущейся константы равновесия образования комплекса, измеренной при 22°C, между гексаметилбензолом и тетрацианэтиленом в среде полиэтилена от концентрации полиэтилена в момент его осаждения в *n*-декане при 120°C.³⁸

IX. Особенности кинетики химических реакций в среде полимеров

Подробно изучены три типа относительно простых нецепных реакций, протекающих в среде полимеров.



Найдены отклонения в закономерностях их протекания от аналогичных реакций в жидкой фазе.

Реакция первого типа может протекать по двум механизмам: внутри и вне центров Z_A , причем центры в свою очередь могут различаться энергией сорбции. Для упрощения расчетов предположим, что все центры одинаковы, и реакция может протекать либо внутри центров, либо вне их. Обозначив константу скорости реакции внутри центров через k_{AZ} и вне центров через k_A , находим выражение для суммарной скорости реакции

$$-\frac{d[A]_p}{dt} = k_A[A] + k_{AZ}([A]_p - [A]). \quad (33)$$

Так как обычно большая часть растворенного вещества содержится в центрах сорбции, т.е. $[A] \ll [A]_p$, то заметные отклонения реакции от первого порядка будут наблюдаться только в случае $k_A \gg k_{AZ}$. Если распад соединения *A* осуществляется через промежуточное обратимое образование радикальной пары



то объем, необходимый для образования пары будет всегда больше объема исходной молекулы, и образование «клетки», совпадающей с центром сорбции, требует некоторой добавочной энергии. Поэтому скорость реакции внутри центра должна быть заметно ниже, чем вне центра. В центрах, форма которых наиболее близко соответствует форме содержащихся в них молекул, будут затруднены любые реакции, протекающие с изменением формы реагирующей молекулы.

Исходя из общих соображений, можно ожидать соблюдения условия $k_A \gg k_{AZ}$ и роста кажущейся константы скорости (отношение скорости к произведению концентраций реагентов) с ростом начальной концентрации реагирующего вещества. И действительно, такая зависимость наблюдалась при термическом разложении пероксида бензоила $C_6H_5C(O)-O-O-C(O)C_6H_5$ в среде изотактического полипропилена³⁸ (рис. 13). Реакция катализировалась добавками фенилбензоата, который мог замещать молекулы пероксида в центрах сорбции. Аналогично скорость изомеризации диметилбензилсилилпероксида в том же полимере увеличивалась с ростом его концентрации.³⁹ В работе⁴⁰ показано, что интегральный выход свободных радикалов, образующихся при распаде динитрила азоизомасляной

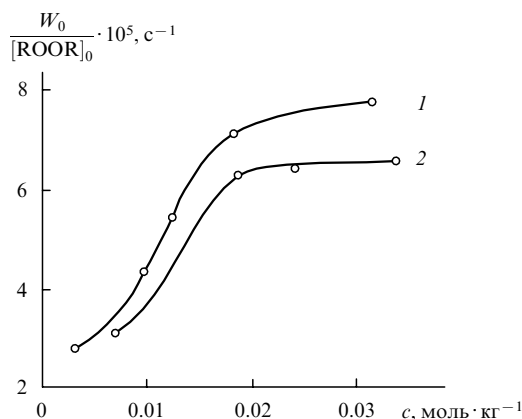


Рис. 13. Зависимость эффективной константы скорости термического разложения пероксида бензоила (80°C) в изотактическом полипропилене от начальной концентрации пероксида: 1 — обычный полимер, 2 — полимер с повышенной концентрацией центров сорбции.³⁸

кислоты в изотактическом полипропилене при 80°C нелинейно растет с ростом концентрации этого вещества: от 0.12 (при начальной концентрации 0.075 моль·кг⁻¹) до 0.48 (при концентрации 0.025 моль·кг⁻¹).

Реакции второго типа подробно изучались на примерах взаимодействия пероксида бензоила и гидропероксида дифенилэтана с дибензилсульфидом^{41–43} и пероксида бензоила с дифениламиноом.⁴⁴ Эти реакции могут идти по нескольким путям:



Если концентрации несвязанных молекул *A* и *B* малы по сравнению с концентрациями связанных, то первое направление представляется маловероятным, поэтому мы будем рассматривать три оставшихся.

Выше было показано, что несмотря на разнообразие центров сорбции, изотермы сорбции индивидуальных веществ хорошо описываются изотермами Лэнгмюра, в которых величины K_A и K_B являются некоторыми средними величинами, а $[Z_A]$ и $[Z_B]$ — полными концентрациями центров, сорбирующих данное вещество.

Решая уравнение $[AZ_A] = K_A[Z_A][A](1 + K_A[A])^{-1}$ относительно $[A]$ и подставляя $[AZ_A] + [A] = [A]_p$, получаем достаточно громоздкое выражение⁴⁴

$$[A] = \frac{K_A[A]_p - K_A[Z_A] - 1}{2K_A} + \frac{\sqrt{(1 + K_A[Z_A] - K_A[A]_p)^2 + 4K_A[A]_p}}{2K_A}. \quad (38)$$

Вычисленная по этой формуле зависимость $[A]/[A]_p$ (доля подвижных молекул) от $[A]_p/[Z_A]$ приведена на рис. 14 для разных значений K_A . Как видно из рисунка, доля подвижных молекул возрастает с ростом полной концентрации реагента $[A]_p$, причем особенно быстро, начиная со значения $[A]_p/[Z_A] = 1$.

Концентрация комплексов ABZ_{AB} будет изменяться с ростом концентрации реагентов по закону^{41,42}

$$[ABZ_{AB}] = \frac{K_{AB}[Z_{AB}][A][B]}{1 + K_{AB}[A][B]}. \quad (39)$$

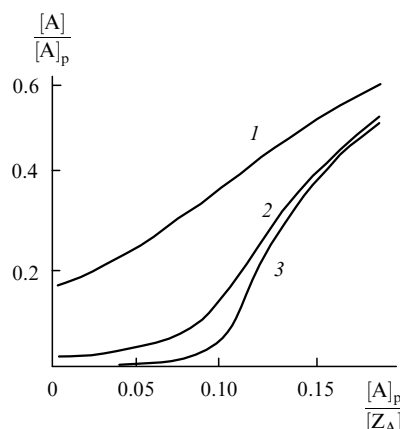


Рис. 14. Зависимость доли подвижных молекул (отношения $[A]/[A]_p$) от полной концентрации А в полимере (в единицах $[A]_p/[Z_A]$) (расчет по формуле (38)).^{41, 43}

При малых концентрациях А и В ($[A]_p \ll [Z_A]$; $[B]_p \gg [Z_B]$) можно положить $[A] = [A]_p/K_A[Z_A]$ и $[B] = [B]_p/K_B[Z_B]$. В этом случае выражение (39) преобразуется к виду

$$[ABZ_{AB}] = \frac{K_{AB}[Z_{AB}][A]_p[B]_p}{K_A K_B [Z_A][Z_B] + K_{AB}[A]_p[B]_p}. \quad (40)$$

Скорость реакции (37) равна $W_{AB} = k_{AB}[ABZ_{AB}]$, откуда кажущаяся константа при малых концентрациях составит:

$$k_{AB} = \frac{W_{AB}}{[A]_p[B]_p} = \frac{k_{ZAB}K_{AB}[Z_{AB}]}{K_A K_B [Z_A][Z_B] + K_{AB}[A]_p[B]_p}. \quad (41)$$

Согласно этому уравнению, константа k_{AB} будет убывать с ростом как $[A]_p$, так и $[B]_p$.

Известно, что реакции второго порядка требуют быстрого смешения реагентов в среде полимеров, поэтому они изучались в среде аморфных полимеров — атактического полипропилена и полиизобутилена, — образцы которых, содержащие каждый одно из двух реагирующих веществ, смешивались многократным прессованием. Опыты показали, что кажущаяся константа скорости реакции пероксида бензоила с дибензилсульфидом изменяется с концентрацией каждого из реагентов и проходит через минимум (рис. 15).

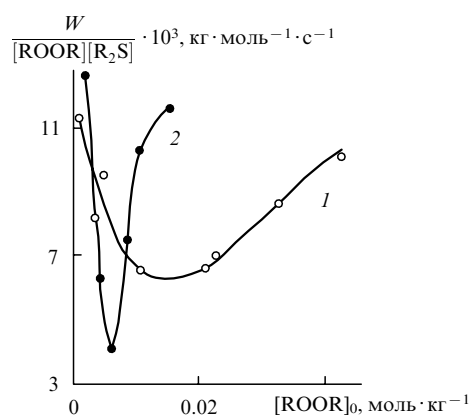


Рис. 15. Зависимость эффективной константы скорости реакции пероксида бензоила с дибензилсульфидом в среде атактического полипропилена (1) и полиизобутилена (2) от начальной концентрации пероксида $[ROOR]_0$ (температура — 50°C).⁴³

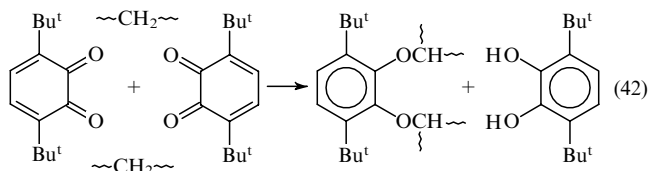
Данная зависимость может рассматриваться как сумма кривых, описываемых выражениями (38) и (41).^{42, 43} В полиизобутилене, в котором растворимости реагентов (и, по-видимому, значения $[Z_A]$ и $[Z_B]$) были в 1.6 раза ниже, чем в полипропилене (растворимости пероксида бензоила в этих полимерах при 50°C составляли $S_A = 0.15$ и 0.23 , а дибензилсульфида — $S_B = 0.32$ и 0.54 моль · кг⁻¹ соответственно), минимальное значение константы наблюдалось при меньших концентрациях реагентов.

Существование двух направлений реакции (реакции (35), (36) и (37)) подтверждается и качественными опытами: не участвующий в реакции «инертный» фенолбензоат, замещая молекулу пероксида бензоила в центрах сорбции обоих типов — $[Z_A]$ и $[Z_{AB}]$ — снижает скорость реакции в области низких концентраций, когда преобладает механизм псевдомомолекулярного превращения комплексов ABZ_{AB} (реакция (37)), и ускоряет в области высоких концентраций, вытесняя пероксид (а возможно, и сульфид) из комплексов типа AZ_A и BZ_B и повышая тем самым концентрации подвижных молекул, участвующих в реакциях (35) и (36).

Интересно, что скорость взаимодействия пероксида бензоила с дибензилсульфидом в среде полипропилена может быть выше скорости той же реакции в его низкомолекулярном аналоге — изооктане, где константа скорости не зависит от начальной концентрации и равна в тех же условиях (50°C) $(13.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ л · моль⁻¹ · с⁻¹.

Небольшой рост константы скорости бимолекулярного взаимодействия фенольного антиоксиданта — 2,2'-метиленис(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) — со стеариновой кислотой с увеличением ее концентрации в полипропилене отмечен в работе.⁴⁵

Реакции типа 2А + полимер исследовались на примере взаимодействия замещенных *о*-бензохинонов с полиэтиленом и полипропиленом.^{46, 47}



В соответствии со схемой (42), реакция сопровождается сшиванием полимера, выход замещенного пирокатехина составляет 50–60%. Полагая, что реакция такого рода может протекать только в больших центрах, вмещающих по две молекулы реагента, и заменяя в уравнении (41) все В на А, получаем

$$W = \frac{k_{ZAA}K_{AA}[Z_{AA}][A]_A^2}{K_A^2[Z_A]^2 + K_{AB}[A]_p^2}. \quad (43)$$

Согласно уравнению (43), скорость реакции будет быстро стремиться к пределу, равному $k_{ZAA}[Z_{AA}]$, т.е. не будет зависеть от концентрации хинона. В то же время начальная скорость реакции с ростом концентрации хинона стремится, в согласии с уравнением (43), к некоторому пределу (рис. 16).⁴⁶

В изотактическом полипропилене начальная скорость реакции прямо пропорциональна начальной концентрации хинона, но в ходе реакции на большем ее протяжении соблюдается нулевой порядок по хинону.⁴⁷ По-видимому, в этом «жестком» полимере реакция протекает в основном в центрах, образованных в результате перестройки структуры полимера, аналогично описанной выше (см. главу V).^{30–32} По такому же закону протекают и реакции в полиэтилене и сополимерах этилена с пропиленом.⁴⁸

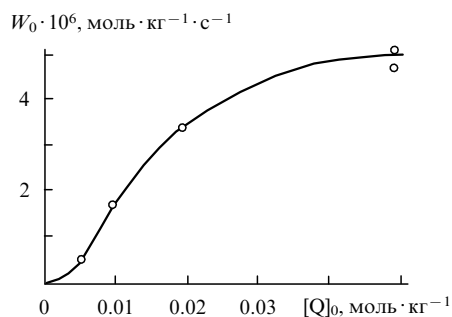
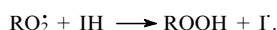


Рис. 16. Зависимость начальной скорости реакции между 3,6-ди-*трет*-бутил-1,2-бензохиноном (Q) и атактическим полипропиленом от начальной концентрации хинона в полимере (температура — 180°C).⁴⁶

Х. Вытеснительный катализ и нехимический синергизм

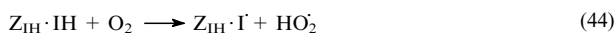
Как было показано в работе³⁸, скорость термического разложения пероксида бензоила в среде изотактического полипропилена возрастает при внесении в полимер фенолбензоата, «инертного» по отношению к этой реакции в низкомолекулярных средах. Аналогично скорость изомеризации диметилбензилсилилпероксида растет в присутствии продукта изомеризации.³⁹ Такое явление, связанное с вытеснением молекул реагента из более «удобных» для них центров, заполнение которых препятствует изменению формы или размера молекул реагента, что необходимо для протекания реакции, было названо в работе³⁸ «вытеснительным катализом».

Основная реакция, на которой основано торможение процессов окисления — обрыв цепей антиоксидантом (ИН), протекает по схеме



В полимерах радикалы (вернее, макрорадикалы) $\text{RO}_2^\cdot$ не могут свободно перемещаться, и для осуществления реакции (12) необходимо, чтобы молекулы ИН обладали поступательной подвижностью. Очевидно, комплексы антиоксиданта с центрами сорбции $\text{ИН} \cdot \text{Z}_{\text{ИН}}$ также неподвижны, и реакции обрыва цепи должен предшествовать выход молекулы ИН из центра сорбции.

Наоборот, в главной побочной реакции — прямом окислении ИН, — которая приводит к ускоренному расходованию антиоксиданта, участвуют подвижные молекулы кислорода. Очевидно, скорость окисления молекул ИН в «удобных» для ИН центрах



будет ниже скорости окисления тех же молекул вне центров сорбции



однако во всех случаях доля подвижных молекул невелика. (В дальнейшем радикалы Г и $\text{HO}_2^\cdot$ участвуют в разнообразных реакциях, большая часть которых снижает эффективность торможения процесса, например, $\text{HO}_2^\cdot + \text{ИН} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Г}$. Повышая долю подвижных молекул, можно селективно повысить скорость обрыва цепи, незначительно изменяя скорости нежелательных стадий процесса.

Согласно уравнению (21), вещество В, достаточно стойкое к окислению и реакциям с пероксидными радикалами, но способное вытеснять ИН из центров $\text{Z}_{\text{АН}}$, может увеличить

долю подвижных молекул ИН при той же или даже меньшей суммарной концентрации антиоксиданта. Полагая для простоты, что все молекулы В присутствуют в полимере в виде комплексов с $\text{Z}_{\text{АН}}$, находим

$$[\text{ИН}] = \frac{[\text{ИН}]_{\text{hp}}}{K_{\text{АН}}([\text{Z}_{\text{АН}}] - [\text{В}]_{\text{p}})}. \quad (46)$$

Эффективная константа скорости обрыва цепи будет связана с истинной константой $k_{\text{Г}}$ реакции $\text{ИН} + \text{RO}_2^\cdot$ выражением

$$k_{\text{Г}} = \frac{k_{\text{Г}}}{K_{\text{АН}}([\text{Z}_{\text{АН}}] - [\text{В}]_{\text{p}})}. \quad (47)$$

Как показали эксперименты, такие сравнительно «инертные» вещества как фенолбензоат, октаметилциклотетрасилоксан и низкомолекулярный углеводород гептадекан, заметно повышают эффективность фенольных антиоксидантов, при этом на кривой «состав — период индукции» (т.е. период эффективного торможения реакции окисления), полученной при постоянной суммарной концентрации добавок, появляются отчетливые максимумы (рис. 17). В отличие от подобного эффекта, вызываемого химически активными добавками, мы назвали это явление «нехимическим синергизмом».^{49–51} При высоких концентрациях «инертная» добавка разрушает структуру полимера и, в отличие от обычного «химического» синергизма, эффект повышения эффективности исчезает.⁵²

Из рис. 18 видно,⁵² что при внесении в полипропилен, содержащий в качестве антиоксиданта фенол-β-нафтиламина (PNA) (постоянная концентрация), такой «инертной» добавки как октаметилциклотетрасилоксан (переменная концентрация), концентрация А в газовой фазе сначала растет из-за его вытеснения (уравнение (21)), затем снижается вследствие перестройки центров сорбции (роста $[\text{Z}_{\text{к}}]$), а далее вновь растет из-за вытеснения А уже из новых центров. Это явление хорошо воспроизводится на разных парах растворенных веществ (см., например, работу⁵⁰).

Таким образом, элементы топологического беспорядка, т.е. разнообразные переплетения полимерных цепей, ведут себя в полимерах как квазимолекулы, отличающиеся по

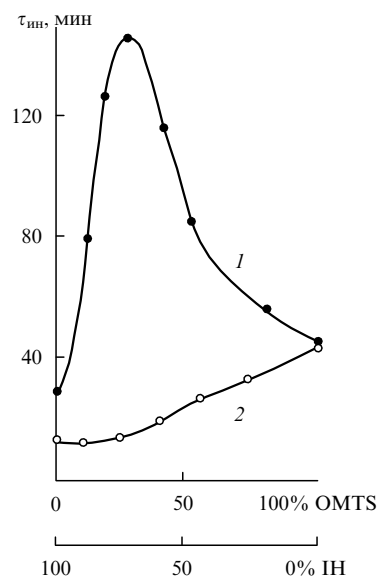


Рис. 17. Зависимость периода индукции окисления полиамида-12 от состава смеси 2,2'-метиленис(4-метил-6-*трет*-бутилфенола) (ИН) с октаметилциклотетрасилоксаном (OMTS) при 170 (1) и 190°C (2). Суммарная концентрация добавок — 0.02 моль · кг⁻¹, окислитель — кислород, давление — 300 мм рт. ст.⁵¹

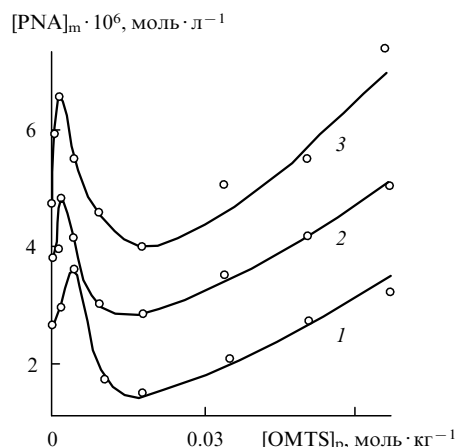


Рис. 18. Концентрация фенил-β-нафтиламина в газовой фазе ($[PNA]_m$) над полиэтиленом в зависимости от концентрации октаметилциклотетрасилоксана ($[PNA]_p = 0.08$ моль · кг⁻¹) при температурах 180 (1), 190 (2) и 200°C (3).⁵²

свойствам и реакционной способности от окружающего их полимерного вещества.

XI. Зонная модель окисления полимеров

Наличие в центрах сорбции Z_i свободного объема, достаточного, с одной стороны, для нахождения в них молекул низкомолекулярных веществ, включая кислород, а с другой — для образования активированного комплекса в реакциях $RO_2 + RH$ и $R^* + O_2$, может привести к существенному различию в реакционной способности полимерного вещества, содержащегося в центрах Z_i , и окружающего полимерного вещества, в котором соблюдается ближний порядок. Можно предположить, что реакция окисления протекает только в этих центрах, а передача свободной валентности от центра к центру происходит либо за счет их миграции вдоль полимерной цепи,⁵³ либо в результате диффузии легких радикалов.⁵³ Рассмотрим следствия такой модели.^{3, 55}

Пусть в зону объемом v_z с концентрацией мономерных звеньев $[RH]_Z$ и достаточной концентрацией кислорода, переводящего радикалы R^* в RO_2 , попадает одна свободная валентность, отвечающая за образование радикала RO_2 . Концентрация радикала в зоне будет равна $[RO_2]_Z = 1/v_z$. Расход реакционноспособных групп $[RH]_Z$ в зоне будет описываться уравнением

$$-\frac{d[RH]_Z}{dt} = \frac{k_2[RH]_Z}{v_z}, \quad (48)$$

где

$$[RH]_Z = ([RH]_0) \exp\left(-\frac{k_2 t}{v_z}\right). \quad (49)$$

Согласно уравнению (49), за время $\tau \approx 5v_z/k_2$ реакционноспособное вещество в зоне израсходуется практически полностью.

Далее возможны два варианта развития процесса. Если время нахождения свободной валентности в одной зоне $\vartheta \leq \tau$, то свободная валентность будет перемещаться из зоны в зону быстрее, чем израсходуется вещество зоны. В этом случае скорость реакции будет определяться элементарными константами k_1 , k_2 и т.п., и единственным отличием кинетики реакции от кинетики окисления низкомолекулярной жидкости будет неполнота расходования окисляющегося вещества: после израсходования вещества, находящегося в зонах

нарушения порядка, процесс сильно замедлится или полностью остановится. Если же $\vartheta \gg \tau$, то свободная валентность будет находиться в зоне и после израсходования содержащегося в ней реакционноспособного вещества, а скорость реакции будет равна

$$W = \frac{v_z[RH]_Z[RO_2]}{\vartheta}. \quad (50)$$

Наблюдаемая константа скорости реакции передачи цепи $(k_2)_{\text{eff}}$ будет описываться выражением

$$(k_2)_{\text{eff}} = W[RO_2][RH] = \frac{v_z[RH]_Z}{[RH]\vartheta}, \quad (51)$$

т.е. при сделанных выше предположениях наблюдаемая в эксперименте константа $(k_2)_{\text{eff}}$ не будет в явной форме зависеть от истинных элементарных констант (включая константу передачи цепи k_2).

Аналогично можно определить наблюдаемую (эффективную) константу скорости обрыва цепи. Скорость обрыва цепи будет равна частоте попадания двух свободных валентностей в одну зону минус скорость выхода непрореагировавших валентностей из зоны, т.е.

$$W_t = 2 \frac{(1 - \chi)[RO_2]^2}{[Z]\vartheta} = 2(k_t)_{\text{eff}}[RO_2]^2, \quad (52)$$

где $[Z]$ — концентрация зон, а χ — вероятность того, что пара свободных валентностей, попавших в одну зону, выйдет оттуда без рекомбинации. Если величина χ достаточно мала, то эффективная константа скорости обрыва цепи будет равна

$$(k_t)_{\text{eff}} = \frac{2}{[Z]\vartheta}. \quad (53)$$

Согласно предложенной модели, локальные концентрации низкомолекулярных веществ в зонах (центрах сорбции) могут во много раз превышать средние концентрации этих веществ в полимере, что объясняет сильное влияние антиоксидантов⁵⁶ и кислорода^{57, 58} на выходы радикалов из «клетки», образующейся при распаде гидропероксидной группы.

Зонную модель иллюстрирует схема, изображенная на рис. 19.

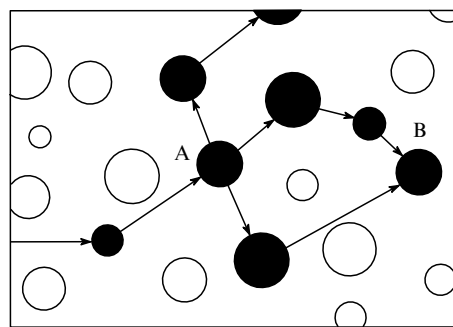
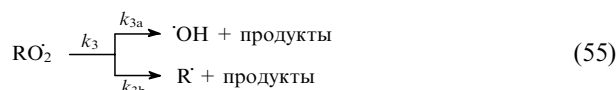


Рис. 19. Схема распространения реакции в полимере: светлые кружки — зоны нарушения порядка до реакции, темные — то же после реакции, А — место разветвления цепи, В — место обрыва.

Подтверждением модели могут служить закономерности глубокого окисления ряда полимеров. Так, скорость высокотемпературного окисления полимеров имеет второй порядок по концентрации окисляющихся групп RH ⁵⁸

$$W_{O_2} = \frac{k_1 k_2 k_3 [RH]^2 [O_2]}{2k_{3a} k_t} = k_e [RH]^2, \quad (54)$$

где k_3 — константа скорости распада радикала RO_2



Полагая, что не весь полимер, а лишь часть его мономерных звеньев $[\text{RH}^*] = \nu_Z[\text{Z}][\text{RH}]_Z$ принимает участие в реакции окисления, причем на один моль групп RH расходуется q молекул кислорода, можно записать следующее уравнение:

$$-\frac{d[\text{RH}^*]}{dt} = k_e[\text{RH}^*]^2 = k_e\left([\text{RH}^*]_0 - \frac{N_{\text{O}_2}}{q}\right)^2, \quad (56)$$

решение которого дает

$$\frac{1}{[\text{RH}^*]_0 - N_{\text{O}_2}/q} - \frac{1}{[\text{RH}^*]_0} = k_e t.$$

Как показывают расчеты, для трансформации опытных кривых поглощения кислорода в прямые линии в координатах формулы (56) необходимо принять, что $[\text{RH}^*]_0 \ll [\text{RH}]_0$, т.е. считать, что окисляется лишь незначительная часть объема полимера. При этом q принималось равным единице, никакие другие реальные значения q не позволяют считать $[\text{RH}^*]_0 = [\text{RH}]_0$. В частности, при окислении полиамида-12 (концентрация мономерных звеньев $5.076 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, а групп CH_2 — $55.8 \text{ г-экв} \cdot \text{кг}^{-1}$) для трансформации кинетических кривых необходимо принять $[\text{RH}^*]_0 = 0.6 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (рис. 20).⁵⁹ Как видно из рисунка, прямые, относящиеся к разным значениям давления кислорода, пересекаются в одной точке, т.е. доля окисляющегося вещества $[\text{RH}^*]_0$ не зависит от давления O_2 .

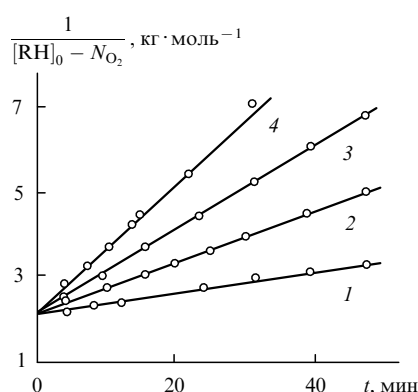


Рис. 20. Изменение концентрации реакционноспособной части вещества в ходе окисления (200°C , кислород) полиамида-12 в координатах реакции второго порядка (по данным⁵⁹) при различном давлении, мм рт. ст.: 50 (1), 150 (2), 310 (3) и 510 (4). При расчетах принято $[\text{RH}^*] = 0.6 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

ХII. Заключение

Из изложенного выше материала следует, что существует ряд процессов, в которых присутствующие в полимерном веществе элементы топологического беспорядка можно рассматривать как частицы, в той или иной степени отличающиеся по свойствам и реакционной способности от окружающего их относительно упорядоченного вещества, а распределение элементов беспорядка в полимерном веществе можно рассматривать как негативное изображение его морфологической (надмолекулярной) структуры.³ Поэтому если не учитывать беспорядок в качестве отдельного компонента, свойства полимера не будут однозначной функцией его состава и молекулярно-массового распределения.

Автор полагает, что целенаправленное формирование топологических структур в полимерном веществе явится следующим естественным шагом в физико-химии полимеров и технологии изготавливаемых из них материалов.

Литература

1. G.S.Y. Yeh. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B6**, 465 (1972)
2. Ю.А.Шляпников. *Докл. АН СССР*, **202**, 1377 (1972)
3. Ю.А.Шляпников. *Хим. физика*, **11**, 1291 (1992)
4. U.W. Suter. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 29 (1994)
5. R.E. Rouse. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1281 (1953)
6. K.W. Scott, R.S. Stein. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272 (1953)
7. P.G. de Gennes. *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
8. P.G. de Gennes. *Macromolecules*, **9**, 587; 594 (1976)
9. D. Richter, B. Ferago, R. Butera, L.J. Fetters, J.S. Huang, B. Ewen. *Macromolecules*, **26**, 795 (1993)
10. Д.Я. Цванкин. *Энциклопедия полимеров. Т. 1. Советская энциклопедия*, Москва, 1972. С. 1186
11. J.M. Braun, J.E. Guillet. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1119 (1973)
12. Л.Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва, 1966 С. 293
13. R.M. Barrer, J.A. Barrie, J. Slater. *J. Polym. Sci.*, **27**, 177 (1958)
14. R.J. Pace, A. Datiner. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1103 (1980)
15. Yu.A. Shlyapnikov. *Pure Appl. Chem.*, **52**, 337 (1980)
16. Yu.A. Shlyapnikov. In *Development in Polymer Stabilisation-5*. Applied Science Publishers, London, 1982. P. 1
17. Ю.А.Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П.Марьин. Антиокислительная стабилизация полимеров. Химия, Москва, 1986
18. М.Б.Нейман, В.Б.Миллер, Ю.А.Шляпников, Е.С.Торсуева. *Докл. АН СССР*, **130**, 647 (1963)
19. Yu.A. Shlyapnikov, A.P. Mar'in. *Acta Chim. Hung.*, **124**, 531 (1987)
20. G.D. Giedraityte, Yu.A. Shlyapnikov. *Polym. Degrad. Stability*, **56**, 285 (1997)
21. А.П.Марьин, Ю.А.Шляпников. *Докл. АН СССР*, **219**, 1409 (1974)
22. Я.И.Шатайте, А.П.Марьин, С.С.Юшкевичюте, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 215 (1985)
23. А.А.Тагер, А.А.Аскадский, М.В.Цилипоткина. *Высокомол. соединения*, **17А**, 1346 (1975)
24. А.П.Марьин, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **16Б**, 471 (1974)
25. H. Fujita. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8**, 271 (1953)
26. В.А.Багдонайте, С.С.Юшкевичюте. *Высокомол. соединения*, **23Б**, 229 (1981)
27. R.A. Assink. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1665 (1975)
28. Yu.A. Shlyapnikov. *Polymer*, **35**, 1031 (1994)
29. G.B. Gedraitite, A.P. Mar'in, Yu.A. Shlyapnikov. *Eur. Polym. J.*, **25**, 39 (1989)
30. Т.А.Богаевская, Ю.А.Шляпников. *Докл. АН СССР*, **210**, 1362 (1973)
31. Н.Н.Колесникова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **36А**, 1322 (1994)
32. Н.Н.Колесникова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 546 (1995)
33. Yu.A. Shlyapnikov, N.N. Kolesnikova. *Int. J. Polym. Mater.*, **32**, 75 (1996)
34. Т.В.Монахова, Т.А.Богаевская, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 160 (1995)
35. Н.Н.Колесникова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **38Б**, 1928 (1996)
36. А.П.Марьин, С.Г.Кирюшкин, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **19А**, 2685 (1977)
37. P. Bruni, C. Conti, A.P. Mar'in, Yu.A. Shlyapnikov, G. Tosi. *Polym. Prepr.*, **37**, 101 (1996)
38. А.П.Марьин, Ю.А.Шляпников. *Докл. АН СССР*, **215**, 1160 (1974)
39. А.П.Марьин, В.А.Яблоков, А.В.Сунин, Ю.А.Шляпников. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2251 (1975)
40. Ю.А.Шляпников, Т.В.Монахова, И.С.Гапонова. *Высокомол. соединения*, **21А**, 875 (1979)

41. Н.Н.Колесникова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **18А**, 2401 (1976)
42. Н.Н.Колесникова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 185 (1977)
43. Yu.A.Shlyapnikov, N.N.Kolesnikova. *Eur. Polym. J.*, **23**, 633 (1987)
44. Н.Н.Лукашина, Ю.А.Шляпников. *Кинетика и катализ*, **16**, 1469 (1975)
45. А.Р.Мар'ин, Yu.A.Shlyapnikov, A.Zh.Mahkamov, A.T.Dzhalilov. *Polym. Degrad. Stability*, **36**, 1 (1992)
46. Е.С.Торсуева, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 377 (1977)
47. Е.С.Торсуева, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **20Б**, 446 (1978)
48. И.Г.Латышкаева, Т.А.Богаевская, Г.П.Белов, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 531 (1977)
49. А.П.Мар'ин, Е.С.Маметов, А.Т.Джалилов, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 138 (1989)
50. Yu.A.Shlyapnikov, A.P.Mar'in, E.S.Mametov, A.T.Dzhalilov. *Polym. Degrad. Stability*, **35**, 229 (1992)
51. Yu.A.Shlyapnikov, A.P.Mar'in. *Polym. Degrad. Stability*, **40**, 337 (1993)
52. А.Р.Мар'ин, Е.А.Сviridova, Yu.A.Shlyapnikov. *Polym. Degrad. Stability*, **47**, 349 (1995)
53. Ю.А.Шляпников, В.Б.Миллер. *Журн. физ. химии*, **39**, 2418 (1965)
54. В.С.Пудов. *Высокомол. соединения*, **14Б**, 714 (1972)
55. Ю.А.Шляпников. *Кинетика и катализ*, **19**, 503 (1978)
56. Ю.А.Шляпников, В.Б.Миллер, М.Б.Нейман, Е.С.Торсуева. *Докл. АН СССР*, **181**, 148 (1963)
57. Т.В.Монахова, Т.А.Богаевская, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **18А**, 808 (1976)
58. Yu.A.Shlyapnikov, I.A.Serenkova. *Polym. Degrad. Stability*, **35**, 67 (1992)
59. Т.В.Монахова, Т.А.Богаевская, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **34А**, 35 (1992)

THE ROLE OF TOPOLOGICAL DISORDER IN THE PHYSICAL CHEMISTRY OF POLYMERS

Yu.A.Shlyapnikov

*N.M.Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137-4101*

Topological disorder consisting of various nodes, folds and interweavings of polymer chains determines many properties of a polymeric material. It is manifested in the processes of sorption of low-molecular-weight substances by a polymer and in the chemical reactions of substances dissolved in the polymer.

Bibliography — 59 references.

Received 29th January 1997