

Гетерофазные механизмы автоокисления полимеров. Новые горизонты

Ю.А.Михеев, Г.Е.Заиков

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

С помощью кинетического анализа обширного экспериментального материала показаны преимущества гетерогенно-гетерофазных механизмов автоокисления некристаллических полимеров перед гомогенно-жидкофазными механизмами этого процесса. В качестве модельной выбрана надмолекулярная организация полимерных цепей по типу губчатых мицелл, включающих в себя неоднородные пористые зоны. Установлено, что в зависимости от физического состояния полимерного объекта кинетика окисления отвечает либо механизму распределения реакционных цепочек по неоднородным нанофазам, либо механизму преимущественной локализации этих цепочек в одной из нанофаз. Полученные кинетические уравнения макроскопических стадий окисления учитывают зависимость химической активности реагентов от термомеханической подвижности молекулярной губки. Показано, что тонкая структура молекулярно-губчатой мицеллы играет фундаментальную роль в химической физике полимеров.

Библиография — 94 ссылки.

Оглавление

I. Введение	249
II. Влияние термомеханического состояния полимера на кинетику окисления	250
III. Модель микрореактора и кинетические режимы окисления	253
IV. Кинетическая модель окисления полиолефинов	255
V. Окисление расплавленного полистирола	262
VI. Окисление расплавленного полиэтиленоксида	265
VII. Особенности инициированного окисления полимеров	268
VIII. Модель окисления термофлуктуационно активных объектов	273
IX. Особенности сшивания макромолекул полиолефинов	277
X. Особенности окисления фибриллизированных полиолефинов	279
XI. Заключение	280

I. Введение

Процесс окисления блочных полимеров часто рассматривают в рамках схем гомогенного окисления жидких углеводородов.^{1–13} Формальным основанием для этого служит давно сложившееся представление о гомогенной аморфности некристаллической полимерной фазы. При этом явное физическое отличие полимерной фазы от обычной жидкой упрощенно связывают с функционированием в ней непре-

рывно возникающих и распадающихся неустойчивых образований, которые отличаются весьма большими временами жизни и низкими скоростями релаксационного отклика на внешние воздействия.

Между тем кинетические закономерности окисления полимеров, как правило, не укладываются в рамки схем гомогенной реакции. Так, анализируя механизм ряда макроскопических стадий (например, периода индукции⁵ и стадии автоускорения^{4–6,8–15}) в рамках гомогенных схем, исследователи были вынуждены либо менять содержание самих этих схем, либо пользоваться математическими упрощениями.^{1–17} При этом они нередко вступали в противоречия с экспериментальными данными.

Противоречия, связанные с применением модели гомогенной реакции, не могли не вызвать сомнения¹⁶ в правильности рассматриваемых в литературе механизмов ингибированного окисления и «критических» концентраций антиоксидантов.^{4,6–8} Тем не менее закрепившиеся представления о жидкофазно-гомогенной структуре некристаллической полимерной матрицы долгое время не позволяли сформулировать адекватный механизм окисления даже после того, как была установлена зависимость скорости процесса от термомеханического состояния полимерной матрицы.^{4–6,18–26} Вместо того, чтобы отойти от старой гомогенной модели, исследователи все свои усилия направили на ее усовершенствование путем привлечения идей о

Ю.А.Михеев. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории кинетики инициированной деструкции и модификации полимеров ИБХФ РАН. Телефон: (095)939–7362.

Область научных интересов: химическая физика некристаллических полимеров.

Г.Е.Заиков. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химической стойкости полимеров того же института. Телефон: (095)939–7191, e-mail: chembio@glas.apc.org

Область научных интересов: химическая физика жидкофазного окисления органических веществ; кинетические закономерности гетеролитических, радикальных и диффузионных процессов в полимерах; кинетика биохимических стадий физиологических процессов.

Дата поступления 2 августа 1999 г.

полихроматизме кинетических параметров^{5–7} и о наличии в окисляющейся матрице так называемых «зон нарушения порядка»^{4,5} и «жестких клеток».⁸

Модель кинетического «полихроматизма» предполагает, что элементарные в гомогенных средах реакции протекают в полимерах как процессы, которые нельзя охарактеризовать единственной константой скорости. В таких случаях постулируется зависимость реакционной способности реагирующих частиц от их ближайшего окружения. Однако конкретные физические причины такой зависимости остаются, как правило, неизвестными.

Идеи о молекулярно-сегментальных «зонах нарушения порядка» и «жестких клетках» позволяют в определенной степени детализировать картину полимерного процесса. Не исключено, что соответствующие им схемы будут отвечать отдельным конкретным ситуациям. Вместе с тем они не могут служить общей основой для моделирования реакций в некристаллической полимерной матрице, поскольку изначально предполагается, что «зоны» и «клетки» возникают в существенно гомогенной среде.

Аналогичный вывод можно сделать и в отношении известного теоретического подхода, основанного на модели распространения инфекционных заболеваний.¹⁴ В этом случае исходят из постулата о том, что процесс окисления частично кристаллического полимера развивается путем размножения очагов «инфекции», которые последовательно захватывают области аморфного материала, диспергированного внутри кристаллической фазы, и что переносчиками «инфекции» служат низкомолекулярные продукты окисления, обладающие свойствами инициаторов.

Все упомянутые подходы, будучи модификациями одной и той же гомогенной реакционной модели, не позволяют раскрыть физических причин того, например, почему окисление полимера в его качественно различных физических состояниях нередко протекает по одному и тому же кинетическому закону. Так, температурная зависимость скорости неингибированного окисления полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в периоде индукции описывается в интервале температур 40–200°C уравнением Аррениуса, что указывает на отсутствие изменений в механизме процесса при переходе из твердого состояния в расплавленное ($T_{пл} \sim 115^\circ\text{C}$).²⁷

О неприменимости гомогенных схем (как классической, так и модифицированных) к описанию окисления полимеров свидетельствует также тот факт, что один и тот же полимер часто ведет себя (как реагент) по-разному в зависимости от способа его приготовления. Кроме того, характерные для окисления полимеров макроскопические этапы описываются качественно разными кинетическими законами.

Причины таких кинетических особенностей кроются в надмолекулярной организации полимерных цепей по типу губчатых мицелл, включающих в себя неоднородные пористые зоны, т.е. в реальной гетерогенности «аморфной» полимерной фазы.^{15, 16, 28, 29} Молекулярно-цепная губка фактически представляет собой систему связанных маятников (осцилляторов), колебания которых могут кооперироваться, заставляя звенья макромолекул раздвигаться с образованием более или менее крупных нанопор.

В серии работ^{15, 16, 18–22} подчеркивается, что инициирующая активность примесных инициаторов и полимерных гидропероксидов, а также направленность превращений свободных радикалов зависят от того, в каком месте структурной нанопористой зоны молекулярно-губчатой матрицы находятся реагенты. Характерные для такой матрицы высокая степень гетерогенности и высокая эластичность по отношению к механическим воздействиям делают возможным варьирование в широких пределах величин растяжения полимерных цепей, амплитуд и частот пульсаций нанопор каждого размера.

Благодаря этому кинетические законы окисления образцов, находящихся в зависимости от способа их приготовления в разных термомеханических состояниях, могут быть качественно разными несмотря на неизменность химического строения полимерных молекул.

II. Влияние термомеханического состояния полимера на кинетику окисления

1. Особенности процесса в условиях структурной релаксации

Термомеханическое состояние окисляющегося полимера во многом зависит от характера тех тепловых и механических воздействий, которым полимер подвергался перед реакцией. В зависимости от предыстории образцов их окисление может описываться качественно неодинаковыми кинетическими законами.

Сказанное относится, например, к образцам изотактического полипропилена (ИПП), исследованным в работах Пудова с соавт.^{1, 2, 30} и Монаховой с соавт.^{24, 31}

Полученные Пудовым с соавт.^{1, 2, 30} данные о накоплении полимерного гидропероксида (РООН) в образцах ИПП (рис. 1) отличаются от данных Монаховой с соавт.^{24, 31} (рис. 2) большей продолжительностью накопления РООН и меньшей скоростью его разложения.

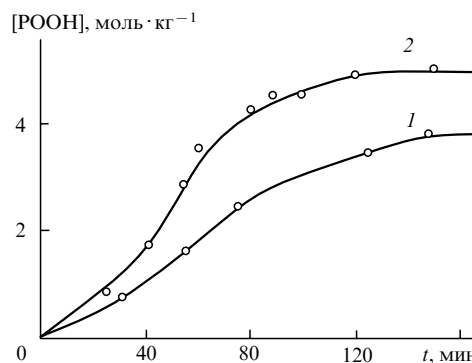


Рис. 1. Изменение концентрации гидропероксида в пленках, спрессованных из нерасплавленного порошка ИПП, в ходе их окисления при 130°C и давлениях кислорода 26.7 (1) и 53.3 кПа (2).^{1, 2, 30}

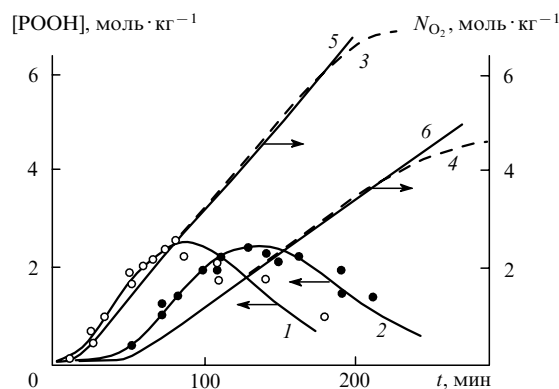


Рис. 2. Расчетные кривые накопления гидропероксида (1, 2), экспериментальные (3, 4) и расчетные (5, 6) кривые поглощения кислорода в ходе окисления при 130°C и $P_{O_2} = 40$ кПа пленок ИПП, приготовленных из расплава и содержащих мелкие (1, 3, 5) и крупные (2, 4, 6) сферолиты.^{24, 31} Точки — экспериментально найденные концентрации РООН.

Зависимости скорости поглощения кислорода от концентрации накапливающегося РООН в двух рассматриваемых случаях также качественно неодинаковы. Пудов с соавт.^{1,2,30} относят эту зависимость к единственному макроскопическому этапу и характеризуют ее как сумму двух близких по величине слагаемых:

$$v = a[\text{РООН}]^{0.5} + b[\text{РООН}],$$

где a , b — константы. В отличие от этого, на кривых, представленных на рис. 2 (см. работы^{24,31}), можно видеть фактически три макроскопических этапа окисления, где наблюдаются разные зависимости v от $[\text{РООН}]$. Действительно, на кривых 3, 4 можно различить последовательный переход от более или менее продолжительного периода индукции к короткому этапу автоускорения и затем к этапу с практически постоянной скоростью поглощения кислорода. При этом концентрация РООН на третьем этапе окисления сначала увеличивается, а затем начинает снижаться.

Такие кинетические различия обусловлены, по-видимому, неодинаковыми способами приготовления исследуемых образцов. В работе³⁰ пленки готовили путем кратковременного (2–3 мин) прессования порошка ИПП при 125–130°C, не доводя кристаллы до плавления, а в работах^{24,31} исходный порошок ИПП сначала плавил при 220°C, а затем охлаждали расплав, получая пленки с мелкими сферолитами. После дополнительного нагревания в пленках образовывались крупные сферолиты, но степень кристалличности при этом не менялась.

Очевидно, что прессованные пленки, применявшиеся в работах^{1,2,30}, отличались повышенным запасом внутренних механических напряжений, вызванных деформацией каркаса нерасплавленных кристаллитов и двухосной ориентационной вытяжкой полимерных цепей, заполняющих пространство между кристаллитами. Сопоставляя кривые 1, 2 на рис. 1 с аналогичными кривыми на рис. 2, можно сделать вывод, что накопление РООН в интервале концентраций 0–0.2 моль · кг⁻¹ в пленках, полученных прессованием, протекает почти с той же скоростью, что и в пленках с мелкими сферолитами. Однако на последующих стадиях окисления выход РООН в первых пленках значительно выше. Это свидетельствует об увеличении скорости реакции в образцах, отличающихся внутренними напряжениями. По-видимому, в «напряженных» пленках на определенной стадии процесса происходит достаточно интенсивная релаксация напряжений, сопровождающаяся появлением локальных очагов тиксотропного возбуждения матрицы.³² В этих очагах возрастает частота и амплитуда пульсаций звеньев макромолекул, что приводит к изменению размеров нанопор и, соответственно, к увеличению скорости зарождения свободных радикалов.^{15–22, 33, 34}

Пленки ИПП, полученные охлаждением расплава,^{24,31} отличались от пленок из спрессованного конгломерата непроплавленных частиц наличием значительно более равновесного (в термомеханическом отношении) каркаса из формирующихся кристаллитов. В них остаточные внутренние напряжения намного меньше. Они распределяются в материале более равномерно, не вызывая термомеханического возбуждения матрицы и значительных деформаций сдвига в процессе окисления.

Увеличение периода индукции, связанное с укрупнением сферолитов в результате их перекристаллизации (см. рис. 2, кривая 2), можно объяснить тем, что часть звеньев макромолекул встраивается в кристаллиты, вызывая ориентационное растяжение полимерных цепей в межкристаллитных областях. Растянутые полимерные цепи достаточно прочно фиксируются на кристаллитном каркасе, и это служит причиной увеличения продолжительности периода индукции.

Аналогичный эффект имеет место и при окислении высококристаллических пленок ИПП, полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и полиметилпентена, подвергнутых одно-

осной ориентационной вытяжке. Период индукции окисления увеличивается тем больше, чем выше степень вытяжки.^{5,35}

По-другому влияет ориентационная вытяжка на скорость окисления ПЭНП: низкая степень его кристалличности не обеспечивает достаточного сопротивления внутренним напряжениям, и быстро наступающая релаксация увеличивает скорость окисления уже с самого начала процесса.³⁵

Таким образом, несмотря на одинаковую обработку пленок полиолефинов (ориентационную вытяжку), скорость начального этапа реакции их окисления различается в зависимости от прочности надмолекулярного каркаса.

Еще одна особенность окисления ориентационно вытянутых пленок ИПП заключается в значительном увеличении молекулярной массы полимера на начальном этапе окисления, в то время как для изотропных пленок характерна интенсивная деструкция макромолекул.⁵ При этом, как показали расчеты,³⁵ влияние вытяжки обусловлено не изменением растворимости и коэффициента диффузии кислорода, а изменением физической структуры окисляющейся матрицы ИПП.

Следует отметить, что степень вытяжки сказывается также и на параметрах автоускоренной стадии окисления. Последняя становится более продолжительной при большой степени вытяжки,^{5,26,35} и скорость поглощения кислорода в ряде случаев увеличивается не пропорционально времени, а в соответствии с законом $v \sim \exp(\Phi t)$.²⁶

Состояние молекулярно-губчатой матрицы может изменяться при различных воздействиях и тем самым влиять на кинетику окисления. Так, по данным работы²⁰ предварительная тепловая обработка промышленного нестабилизированного ИПП в вакууме уменьшает скорость его окисления при высоких температурах, увеличивая период индукции, однако при низкой температуре (20°C) скорость окисления значительно возрастает (возможно, в результате структурной релаксации под воздействием абсорбированной влаги²⁹).

Одновременно проявляется и другая, необъяснимая в рамках гомогенной реакционной модели, особенность, когда одинаковому содержанию РООН в полимере отвечают разные периоды индукции и, наоборот, одинаковым периодам индукции — различающиеся на порядок концентрации гидропероксида.²⁰

Отметим, что рассмотренные закономерности (наблюдающиеся в кинетическом режиме поглощения кислорода) отражают общее свойство гетерогенных микро- и нанопористых тел, связанное с лабильностью их физической структуры. Такая лабильность во многих случаях нежелательна, так как служит причиной плохой воспроизводимости полезных свойств материалов.³⁶ Молекулярная губка, будучи важным конструкционным материалом некристаллической полимерной матрицы, проявляет сильно выраженную податливость к термомеханическим воздействиям и обладает весьма лабильной структурой. Благодаря таким свойствам молекулярной губки некристаллические полимеры принципиально выделяются из массива гомогенных жидкостей, скорости реакций в которых не изменяются при механических сдвиговых воздействиях (перемешивании). Более того, параметры элементарных химических актов, протекающих в гомогенных средах, как правило, однозначны.

2. Особенности процесса окисления в условиях стационарного состояния полимерной матрицы

Понятие структурной стационарности в применении к окисляющемуся полимеру является несколько условным. Окисление неизбежно связано с образованием кислородсодержащих группировок в макромолекулах и с процессами разрыва или сшивания полимерных цепей. Все это изменяет исходный баланс упругих сил в молекулярно-губчатой матрице, вызывая более или менее быструю эволюцию струк-

туры. Однако, если химико-механическое возмущение невелико и матрица быстро возвращается в состояние термомеханического равновесия, такой процесс можно рассматривать как структурно-стационарный.

Структурно-стационарные процессы окисления включают несколько макроскопических стадий, протекающих по различным кинетическим законам. Так, период индукции отличается низкой скоростью расходования кислорода (v_1). Он заканчивается после поглощения небольшого количества кислорода, обычно менее $0.1 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Величина v_1 не зависит от концентрации накапливающегося в период индукции гидропероксида, но увеличивается при повышении давления кислорода, не достигая, однако, предела²⁰

$$v_1 = \frac{a_1 P_{O_2}}{(b + P_{O_2})^{1/2}},$$

где a_1, b — константы.

Вслед за периодом индукции наступает непродолжительный этап автоускоренного поглощения кислорода. Скорость реакции на этом этапе (v_2) чаще всего прямо пропорциональна времени окисления. В этом случае инициирование реакционных цепей происходит в результате диссоциации РООН, а их гибель — по механизму квадратичного обрыва.

По мере окисления рост скорости поглощения кислорода замедляется. Через некоторое время она становится максимальной и перестает зависеть от концентрации РООН. Если скорость поглощения кислорода на первом этапе (v_1) не достигает предельного значения при увеличении давления кислорода, то на третьем этапе (v_3) она имеет свой предел. Существенно, что третий этап окисления устанавливается раньше, чем достигается максимальная концентрация гидропероксида, и продолжается даже после того, как концентрация РООН сильно снизится. Такая закономерность (ее можно видеть, например, на рис. 2) характерна для реакции нулевого порядка по гидропероксиду.^{20–22} Ее выполнение принципиально отличает блочные высокомолекулярные полимеры от их растворов.

Различие в кинетике процессов окисления блочного и растворенного ПЭНП демонстрирует рис. 3 (данные работы³⁷). При качественном сходстве кривых $1'–3'$ кинетика накопления РООН в обеих системах существенно различается. Видно, что в расплаве изменение концентрации гидропероксида описывается кривой с резким максимумом (кривая $1'$), а в растворе — монотонными кривыми с относительно низкими пределами (кривые $2', 3'$).

Согласно данным работы³⁷, реакцию окисления ПЭНП в растворе можно описать с помощью кинетического уравнения жидкофазного окисления

$$\frac{d[\text{РООН}]}{dt} = \alpha v - k[\text{РООН}], \quad (1)$$

где α — выход РООН, v — скорость поглощения кислорода, k — константа скорости распада РООН. Реакция достигает стационарного режима при таких глубинах превращения, когда расход СН-групп еще незначителен и соблюдаются условия

$$\left(\frac{d[\text{РООН}]}{dt} \right)_{\text{lim}} = 0, \quad \alpha v_{\text{lim}} = k[\text{РООН}]_{\text{lim}} \rightarrow \text{const.}$$

Реакция окисления расплава тоже выходит на стационарный режим при незначительном расходовании СН-групп (рис. 3, кривая 1), однако концентрация РООН (рис. 3, кривая $1'$) изменяется не так, как в жидкофазной реакции.

Для окисления высокомолекулярных блочных полиолефинов в стационарном режиме характерно следующее:^{15, 20–22}

1) гидропероксид не является единственным молекулярным продуктом реакции (параллельно с ним образуются другие кислородсодержащие соединения);

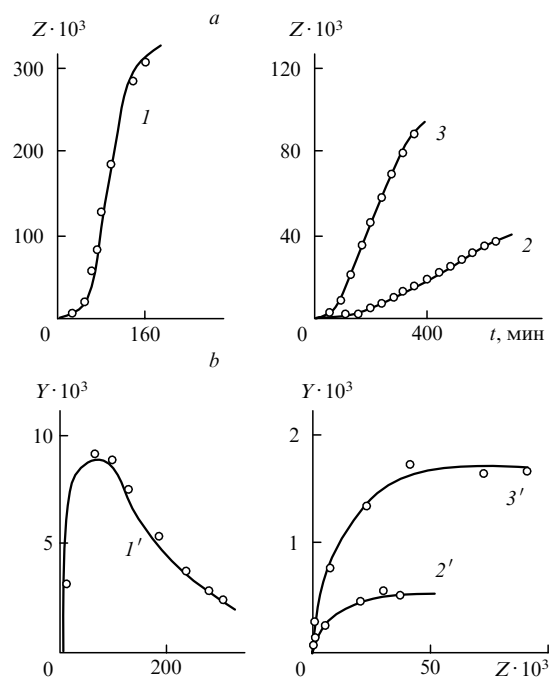


Рис. 3. Зависимость количества поглощенного кислорода (Z , в молях O_2 на моль молекулярных звеньев) от времени окисления (a) и зависимости количества накопившегося гидропероксида (Y , в молях РООН на моль молекулярных звеньев) от количества поглощенного кислорода (b) при окислении расплава ($1, 1'$) и раствора ПЭНП (концентрация ПЭНП — $0.56 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в трихлорбензоле ($2, 2', 3, 3'$).³⁷

Температура, °C: $1, 1', 2, 2'$ — 160, $3, 3'$ — 170.

Давление O_2 , кПа: $1, 1'$ — 100; $2, 2', 3, 3'$ — 75.

2) разложение РООН обусловлено его взаимодействием с продуктом окисления и не сопровождается образованием свободных радикалов;

3) реакция окисления имеет нулевой порядок по гидропероксиду.

Следует подчеркнуть, что нулевой порядок по гидропероксиду на стационарном этапе неоднократно фиксировался многими авторами, но этому факту раньше не придавалось должного внимания (по-видимому, в период расцвета теории жидкофазного окисления углеводородов проблема структурно-кинетического моделирования еще не стояла перед исследователями). Несомненная важность данного наблюдения послужила основанием для его специальной проверки на примере окисления расплава полиэтиленоксида (ПЭО).^{15, 18, 19} высокоэластического сополимера этилена с пропиленом и твердообразного ИПП.²¹ Проведенные эксперименты одновременно подтвердили и другой, также неоднократно описанный ранее факт: присутствие в указанных полимерах примесного инициатора хотя и ускоряет достижение максимальной скорости процесса, но не влияет на ее величину в широком интервале концентраций.

На рис. 4 представлены результаты опытов по окислению расплава ПЭО на воздухе.¹⁵ Как видно, постоянная скорость v_3 устанавливается раньше (кривая 1), чем достигается максимальная концентрация РООН (кривая 2). Кривые расходования СН-групп полимера (кривая $1'$) и накопления альдегидных продуктов реакции (кривая $2'$) тоже свидетельствуют о быстром достижении постоянных скоростей реакции окисления, которые не зависят от содержания РООН в расплаве.

Внесение в расплав ПЭО примесного инициатора — дибензоилпероксида (БП, ВР) — в концентрациях до $0.12 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ снимает стадию автоускорения, но не влияет на стационарные скорости накопления альдегида (прямая $3'$

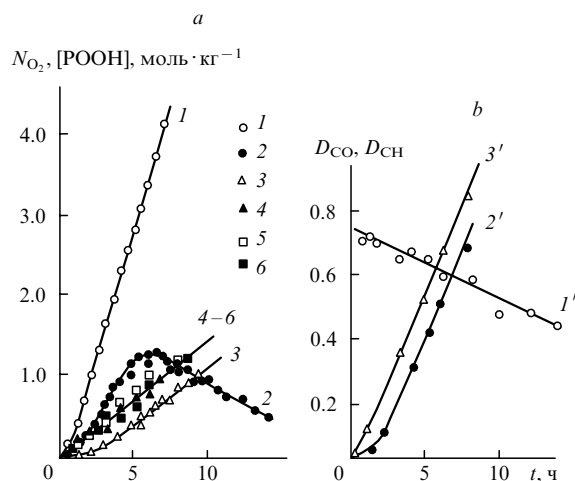


Рис. 4. Кривые окисления расплавленного полиэтиленоксида при 90 (1, 2, 1'–3') и 80°C (3–6).

a — кривые поглощения кислорода (1) и накопления гидропероксида (2–6); *b* — изменение оптической плотности полос поглощения СН- (1') и СО-групп (2', 3') в ИК-спектрах. Концентрация дибензоилпероксида, моль · кг^{–1}: 0 (1–3, 1', 2'), 0.06 (3'), 0.0165 (4), 0.039 (5) и 0.12 (6). Для регистрации ИК-спектров применяли растворы полимера в хлороформе с концентрацией 10 мг · мл^{–1} (данные ^{15, 18}).

на рис. 4 параллельна прямолинейному участку на кривой 2') и гидропероксида (прямые 4–6 параллельны прямолинейному участку на кривой 3).

Независимость стационарной скорости окисления от содержания примесного инициатора свидетельствует о наличии в полимерной матрице некоего структурного фильтра («узкого горла»), ограничивающего передачу свободных радикалов из одних зон, где происходит диссоциация инициатора, в другие зоны, где протекают окислительные реакционные цепные процессы.

Интересно, что дибензоилпероксид при его достаточно высоком содержании в расплаве ПЭО оказывает депрессивное воздействие на реакцию: увеличение его концентрации от 0.12 до 0.38 моль · кг^{–1} снижает скорость v_3 при 90°C в 1.4 раза,¹⁹ что несовместимо с гомогенной моделью.

Эффект «узкого горла» четко проявился и в опытах с окислением твердообразного ИПП в присутствии дибензоилпероксида.²¹ На рис. 5 показано, как изменяется суммарная концентрация расходуемого БП и накапливающегося РООН в ходе окисления пленок ИПП на воздухе при 100°C. В данном случае наличие структурного фильтра для зарождающихся радикалов является вполне очевидным фактом: чем выше содержание БП в полимере, тем большая его часть распадается непроизводительно по отношению к процессу накопления РООН. Кроме того, стационарная скорость

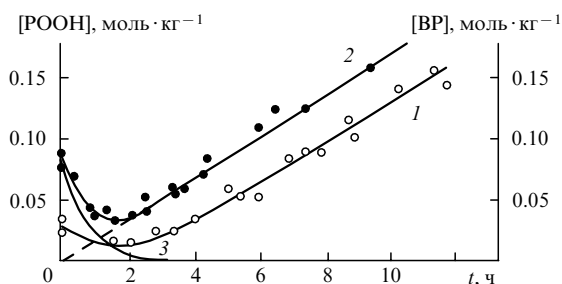


Рис. 5. Изменение суммарной концентрации дибензоилпероксида и гидропероксида (1, 2) и отдельно дибензоилпероксида (3) при окислении на воздухе пленок ИПП при 100°C.²¹ [BP]₀, моль · л^{–1}: 1 — 0.025, 2, 3 — ~0.8.

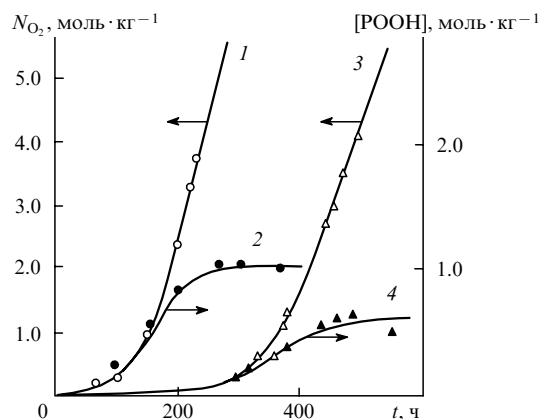


Рис. 6. Зависимости количеств поглощенного кислорода (1, 3) и накопившегося гидропероксида (2, 4) от времени окисления расплава низкомолекулярного АПП с $M_n = 4500$ (1, 2) и ориентационно вытянутых в 5 раз пленок ИПП (3, 4) при $T = 120^\circ\text{C}$ и $P_{O_2} = 10^3$ кПа.²⁶

процесса не зависит от исходной концентрации БП и от текущей концентрации РООН.

Отметим еще один примечательный результат, полученный при изучении окисления маловязкого расплава атактического полипропилена (АПП) с молекулярной массой $M_n = 4500$ и ориентационно вытянутых пленок ИПП (рис. 6).²⁶ Скорость их окисления при 120°C длительное время возрастает пропорционально концентрации накапливающегося РООН; при этом количество поглощенного кислорода растет во времени по экспоненциальному закону и $v \sim \exp(\Phi t)$. Такая же закономерность наблюдается при 110 и 130°C. В то же время растворы этих полимеров в инертном трихлорбензоле (в концентрации 0.56 моль · кг^{–1} в расчете на мономерное звено) окисляются в соответствии с кинетическими законами гомогенной реакции, т.е. в данном случае выполняются зависимости $v \sim t$ и $v \sim [\text{РООН}]^{0.5}$. Таким образом, кинетика окисления полимерных объектов, в которых молекулярная губка находится в состоянии повышенной термofлуктуационной подвижности, отличается от кинетики окисления жидких углеводородов и высокомолекулярных структурно-стационарных полиолефинов.

Подводя итог, можно сказать, что окисление одного и того же (с химической точки зрения) полимерного реагента описывается в зависимости от его термомеханического состояния целым спектром качественно неодинаковых кинетических законов, что несовместимо с моделью гомогенной реакции. Это требует создания новой модели, построенной с учетом наноразмерной гетерогенности некристаллической полимерной фазы.

III. Модель микрореактора и кинетические режимы окисления

В работах ^{15, 16, 18–22, 28, 29, 33, 34, 38, 39} некристаллические полимеры рассматриваются как система молекулярно-цепных губчатых мицелл, заполняющих ячейки непрерывного пространственного каркаса (рис. 7,а). Последний представляет собой ажурную решетку из паракристаллических доменов, каждый из которых содержит до десятка параллельно уложенных сегментов. Губчатые мицеллы имеют размер порядка десятков нанометров. В матрице частично кристаллических полимеров пространственный каркас включает в себя более или менее оформленную арматуру из ламеллярных кристаллитов (рис. 7,б).

Выступающая в качестве химического микрореактора молекулярно-губчатая мицелла представляет собой гетерофазный агрегат, цепи которого одним концом входят в

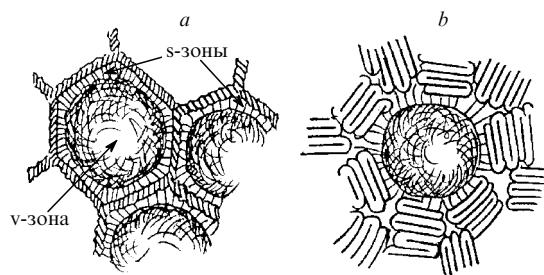


Рис. 7. Схема молекулярно-губчатого мицеллярного наноразмерного реактора для некристаллического (a) и частично кристаллического (b) полимеров.

паракристаллические домены, а другим — в губчатое зерно. В объеме зерна цепи стягиваются силами когезии, не достигая полного коллапса, и стабилизируются в виде губки, начиненной весьма узкими микропорами (точнее, нанопорами), размеры которых находятся в пределах от длины химической связи до толщины полимерной цепи (0.1–0.5 нм).

В условиях баланса упругих сил между губчатым зерном и доменами непрерывного каркаса образуется слой, состоящий из радиально ориентированных цепных сегментов, которые образуют стенки относительно крупных нанопор (супернанопор). В результате этого в мицелле возникают две наноразмерные зоны: s-зона из радиально ориентированных цепных сегментов (размер термодинамического сегмента — 2–3 нм), образующих супернанопоры, и v-зона из зерен с узкими нанопорами.

Цепные сегменты этих двух зон характеризуются разной динамикой движений. В s-зоне сегменты выполняют роль механических растяжек, фиксирующих мицеллярное зерно, при этом сами s-зоны можно уподобить пористому адсорбенту с жестким каркасом. v-Зерно по своим термомеханическим свойствам близко к подвижной капле жидкости. Такая капля, подвешенная к доменам непрерывного пространственного каркаса, может в определенных пределах совершать собственные колебательно-вращательные движения и объемные пульсации, передавая импульсы движения на составляющие ее более или менее гибкие полимерные цепи.

Губчатое строение мицелл придает им способность быстро перестраиваться и захватывать даже такие примеси, молекулы которых превосходят по размеру диаметр пустых нанопор. Кроме того, являясь, по существу, системой связанных маятников, молекулярная губка обладает свойством интерференции, т.е. гашения или синхронизации своих колебаний, что создает условия для флуктуационного увеличения размеров v-нанопор и, соответственно, для более или менее быстрой миграции примесей по объему губки.

Наноразмерная гетерофазность молекулярно-губчатых мицелл сказывается на химизме цепных реакций. Во-первых, примесные соединения (кислород, инициаторы, ингибиторы) распределяются между зонами неравномерно, аккумулируясь преимущественно в v-зернах. Во-вторых, в силу неодинакового размера s- и v-нанопор, реакционная способность находящихся в них макромолекул и абсорбированных примесей существенно различается. Действительно, в тесной v-микропоре реагирующая частица большую часть времени находится в стесненных условиях — либо на стенке нанопоры (если она принадлежит макромолекуле), либо в объеме поры (если она принадлежит примеси). При этом примесная молекула выталкивается в объем поры под воздействием дисперсионных электромагнитных сил.^{28, 29} В s-нанопоре ситуация иная: здесь примесная молекула основную часть времени пребывает в адсорбированном состоянии на стенках поры.

Различие химической активности реагирующей частицы, связанное со стерической и энергетической неэквивалентно-

стью s- и v-нанопор, отражается на всех интермедиатах цепной реакции. При этом количественные изменения реакционной способности одних и тех же реагентов могут быть столь велики, что происходит качественное изменение направленности их превращений в разных зонах.

В губчатых мицеллах цепная реакция может протекать в различных режимах, из которых наиболее простыми для кинетического моделирования являются стационарные гетерофазный и гомофазный режимы, реализующиеся в наиболее чистом виде при пренебрежимо низкой скорости структурной эволюции, т.е. при практической неизменности объемов зон и их свойств.

Схема гетерофазного процесса, согласно определению, должна включать отдельные блок-схемы внутризонных реакций, а также схемы актов перехода реакционных частиц из одной зоны в другую. В этом процессе первичными обычно являются реакции в s-зонах, так как именно в них создаются наиболее благоприятные условия для диссоциативного зарождения свободных радикалов, которые затем перемещаются в v-зоны.

Если химическая реакция локализуется в одной из зон, то ее формально можно назвать гомофазной. Такая ситуация возникает, например, при зарождении свободных радикалов в v-зонах, когда v-нанопоры, подвергаясь по тем или иным причинам высокочастотным флуктуациям, достигают размеров s-нанопор. В этом случае инициирующая активность захваченных v-нанопорами групп POOH увеличивается и превалирующим становится флуктуационный путь инициирования цепной реакции.

В отсутствие явной структурной эволюции высокомолекулярных полиолефинов более распространенным является гетерофазный режим, когда реализуется сопряжение неоднородных реакционных цепочек. При этом окисление полимера в отсутствие примесного инициатора начинается в результате прямого взаимодействия адсорбированного на стенках s-нанопор кислорода с СН-группами полимерных s-сегментов. Основная часть зародившихся свободных радикалов вступает в дальнейшие реакции и погибает, не покидая s-нанопор. В тот момент, когда небольшая часть радикалов переместится из s-зон в объем v-зерен и индуцирует там реакционные v-цепи, процесс станет гетерофазным.

Последовательность s,v-переходов (s,v-трансляций) свободных радикалов, описываемая соответствующей схемой, физически означает прохождение свободных валентностей через структурное «узкое горло». Пропускная способность такого «горла» зависит от термомеханического состояния полимерного образца и от наличия примесей, способных промотировать или, наоборот, подавлять процесс s,v-трансляций свободных валентностей.

Индуктируемые путем такой передачи вторичные реакционные цепи (в v-зонах) отличаются от первичных цепей (в s-зонах) качественно иным характером превращений. В частности, в v-зонах сосредоточено основное количество кислорода. Кроме того, скорость разрыва полимерных цепей с участием алкильных макрорадикалов, а также скорость обрыва реакционных окислительных цепей в v-зонах ниже, чем в s-зонах. Благодаря этому реакционные v-цепи имеют большую длину. В результате количество и состав продуктов окисления определяются главным образом превращениями полимерных звеньев v-зон, составляющих основную массу молекулярно-губчатых мицелл.

Стационарный режим процесса окисления включает акты передачи гидропероксидных группировок из v-зоны в s-зоны. Для образующегося в тесных v-нанопорах гидропероксида характерна крайне низкая скорость диссоциации на радикалы вследствие неблагоприятных стерических и энергетических условий. Однако по мере накопления гидропероксида он начинает заселять также и стационарные s-зоны, где имеются благоприятствующие диссоциации супернано-

поры. Тем самым процесс окисления переводится из периода индукции в стадию автоускорения.

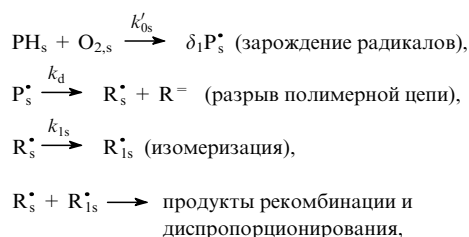
IV. Кинетическая модель окисления полиолефинов

1. Период индукции

В соответствии со сказанным выше, общая схема начального периода автоокисления полиолефинов включает в себя две блок-схемы внутрizonных реакций для s- и v-зон, а также схему межзонной химической индукции, отвечающую за сопряжение неоднородных реакционных цепей.

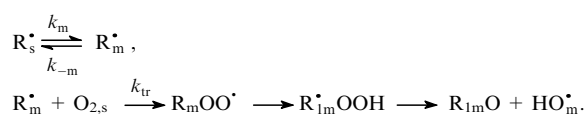
В отсутствие примесного инициатора зарождение свободных радикалов осуществляется в s-нанопорах в результате взаимодействия кислорода с СН-группами полимера.

Схема первичной реакционной цепочки (в s-зоне) может быть записана в следующем общем виде:



где PH_s — звено полимерной цепи в зоне s, включающее реакционные атомы водорода, P_s^\bullet — макрорадикал со свободной валентностью на серединных звеньях макромолекул (в случае полиэтилена (ПЭ) это $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}\sim$, а в случае полипропилена (ПП) — $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\sim$ и $\sim\dot{\text{C}}\text{HCH}(\text{CH}_3)\sim$), δ_1 — коэффициент выхода свободных радикалов, R_s^\bullet и R^\bullet — концевой радикал и концевая ненасыщенная группа соответственно, R_{1s}^\bullet — продукт изомеризации концевой радикала R_s^\bullet (структура радикалов R_s^\bullet и R_{1s}^\bullet для ПП рассмотрена в работе²¹).

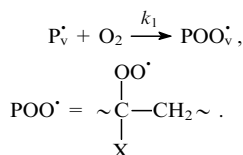
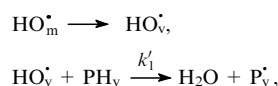
Схема межзонной передачи свободной валентности включает акты выхода радикала R_s^\bullet из структуры надмолекулярного каркаса в объем s-нанопоры (с переходом в состояние R_m^\bullet) и последующего окисления радикала R_m^\bullet :



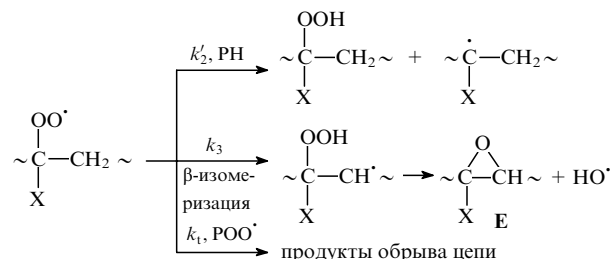
Индекс m означает принадлежность к объему нанопоры, индекс tr — принадлежность к процессу межзонной передачи цепи.

Как уже отмечалось, скорость s,v-передачи пренебрежимо мала по сравнению со скоростью превращений радикалов в s-зоне. Она определяется термомеханической способностью радикалов R_s^\bullet осциллировать с некоторой частотой между жесткой решеткой из s-сегментов и объемом s-нанопоры и переходить в состояние R_m^\bullet , удобное для взаимодействия с кислородом. Образующийся при этом концевой радикал $\text{R}_m\text{OO}^\bullet$ подвергается α -изомеризации⁴⁰ в гидропероксиалкильный радикал, распадающийся с выбросом свободного гидроксила HO^\bullet_m .

Мигрируя в v-зону, свободный гидроксил индуцирует в ней цепную реакцию:



Образующийся в этой цепной реакции радикал POO^\bullet может превращаться затем по трем направлениям: с образованием гидропероксидов, эпоксидов и продуктов обрыва цепи.



Обладающие высокой реакционной способностью по отношению к свободным радикалам эпексиды (**E**) вступают в дальнейшие превращения, давая карбонильные соединения (соответствующие реакции будут рассмотрены ниже).

При расчете s-схемы мы применяли условие стационарной концентрации свободных радикалов и не учитывали потери s-радикалов на межзонную передачу, однако такую передачу необходимо учитывать (как стадию инициирования) при расчете v-схемы. Концентрация макрорадикалов, отвечающих за межзонную химическую индукцию, в этом случае может быть описана выражением

$$[\text{R}_s^\bullet]_1 = \frac{k'_{0s}[\text{O}_{2,s}]}{2k_{1s}}$$

($k'_{0s} = \delta_1 k'_{0s} [\text{PH}_s]$, подстрочный индекс 1 при концентрациях радикалов и символах скорости обозначает первый этап процесса окисления), скорость s,v-передачи — выражением

$$v_{tr,1} = \frac{k_{tr}k_m k'_{0s} [\text{O}_{2,s}]^2}{2k_{1s}(k_{-m} + k_{tr}[\text{O}_{2,s}])},$$

а концентрация пероксидов в v-зонах на первом этапе окисления — уравнением

$$[\text{POO}^\bullet]_1 = \frac{(k_{tr}k_mk'_{0s})^{0.5}}{[4k_1k_{1s}(k_{-m} + k_{tr}[\text{O}_{2,s}])]^{0.5}[\text{O}_{2,s}]}. \quad (2)$$

Используя уравнение (2), выразим скорости поглощения кислорода (v_1), накопления гидропероксида ($v_{[\text{POOH}],1}$) и выделения воды ($v_{\text{aq},1}$):

$$v_1 = -\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_1 = k_1[\text{P}^\bullet][\text{O}_2] = (k'_2[\text{PH}] + k_3)[\text{POO}^\bullet]_1 = \quad (3)$$

$$= \frac{(k_2 + k_3)aP_{\text{O}_2}}{(b + P_{\text{O}_2})^{0.5}},$$

$$v_{[\text{POOH}],1} = \left(\frac{d[\text{POOH}]}{dt}\right)_1 = k'_2[\text{PH}][\text{POO}^\bullet]_1 = \frac{k_2aP_{\text{O}_2}}{(b + P_{\text{O}_2})^{0.5}},$$

$$v_{\text{aq},1} = k'_1[\text{HO}^\bullet][\text{PH}] = k_3[\text{POO}^\bullet]_1 = \frac{k_3aP_{\text{O}_2}}{(b + P_{\text{O}_2})^{0.5}},$$

где $k_2 = k'_2[\text{PH}]$, $a = (k_mk'_{0s}\gamma_s/4k_1k_{1s})^{0.5}$, $b = k_{-m}(k_{tr}\gamma_s)^{-1}$ ($\gamma_s = [\text{O}_{2,s}]/P_{\text{O}_2}$). Полученные с использованием этих выражений значения v хорошо согласуются с экспериментальными данными.^{15, 20–22}

$$\frac{d[\text{POOH}]_s}{dt} = k_{vs}[\text{POOH}]_f - k^f[\text{POOH}]_s[\text{POOH}]_f - k_{os}[\text{POOH}]_s = 0.$$

Найдя таким образом концентрацию $[\text{POOH}]_s$

$$[\text{POOH}]_s = \frac{k_{vs}k_f[\text{POOH}]_v}{k_{-f}k_{os} + k^fk_f[\text{POOH}]_v}, \quad (7)$$

можно выразить суммарную скорость зарождения радикалов в s-зонах уравнением

$$v_{is} = k''_0[\text{O}_{2,s}] + \delta k_{os}[\text{POOH}]_s \approx \delta k_{os}[\text{POOH}]_s.$$

Вклад прямой реакции взаимодействия СН-связей с кислородом быстро становится пренебрежимо малым, и полученное ранее выражение для $v_{tr,1}$ заменяется уравнением

$$v_{tr,2} = \frac{k_{tr}k_m\delta k_{os}[\text{POOH}]_s[\text{O}_{2,s}]}{2k_{1s}(k_{-m} + k_{tr}[\text{O}_{2,s}])}$$

(подстрочный индекс 2 обозначает второй этап процесса окисления).

Одновременно изменяется и выражение, описывающее концентрацию пероксидов:

$$[\text{POO}^*]_2 = \frac{(k_{tr}k_m\delta k_{os}[\text{POOH}]_s[\text{O}_{2,s}])^{0.5}}{[4k_{1s}(k_{-m} + k_{tr}[\text{O}_{2,s}])]^{0.5}}. \quad (8)$$

На некотором начальном этапе ускоренной стадии автоокисления конечные продукты реакции накапливаются синхронно с гидропероксидом. Последний, не имея возможности диссоциировать в v-зонах губчатой матрицы, некоторое время накапливается, практически не реагируя с другими продуктами окисления из-за их низкой концентрации. В это время скорость накопления гидропероксида характеризуется формулой

$$v_{[\text{POOH}]_2} = k_2[\text{POO}^*] = A(\delta k_{os}[\text{POOH}]_s)^{0.5},$$

где

$$A = k_2 \left\{ \frac{k_{tr}k_m[\text{O}_{2,s}]}{4k_{1s}(k_{-m} + k_{tr}[\text{O}_{2,s}])} \right\}^{0.5},$$

или, с учетом уравнения (7) и соотношения $[\text{POOH}]_v \approx [\text{POOH}]$, которое означает, что основное количество ООН-групп некристаллической полимерной фазы сосредоточено в v-зонах, формулой

$$v_{[\text{POOH}]_2} = A \left\{ \frac{\delta k_{os}k_{vs}}{k^f[1 + k_{os}k_{-f}/(k^fk_f[\text{POOH}]_v)]} \right\}^{0.5} = \frac{v_{[\text{POOH}]_3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}}, \quad (9)$$

где $v_{[\text{POOH}]_3} = A(\delta k_{os}k_{vs}/k^f)^{0.5}$, $C = k_{os}k_{-f}/(k^fk_f)^{-1}$.

Выражения для скоростей остальных макроскопических процессов имеют следующий вид:

$$v_{CO} = \alpha k_4[E][\text{POO}^*] = \frac{v_{CO,3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} = \frac{\gamma v_{[\text{POOH}]_3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}}, \quad (10)$$

$$v_{aq} = k'_1[\text{HO}^*][\text{PH}] = \beta k_3[\text{POO}^*] = \frac{v_{aq,3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}},$$

$$v = v_{CO} + v_{[\text{POOH}]_2} = \frac{v_3}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} = \frac{v_{[\text{POOH}]_3}}{\varphi(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}}, \quad (11)$$

$$v_n = (v_1k'_4 + v_2k''_4)[E][\text{POO}^*] = \frac{v_{n,3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}}, \quad (12)$$

где $\gamma = \alpha k_3 k_2^{-1}$, β — выход воды, φ — выход гидропероксида, $v_{[\text{POOH}]_3}$, $v_{CO,3}$, $v_{aq,3}$, v_3 и $v_{n,3}$ — максимальные скорости на третьей макроскопической стадии автоокисления, достигаемые при соотношении $C/[\text{POOH}] < 1$. Последнее неравенство трансформирует уравнение (7) к виду

$$[\text{POOH}]_s = \frac{k_{vs}}{k^f} = \text{const}. \quad (13)$$

Из уравнения (13) следует, что автоускоренная стадия окисления должна рано или поздно закончиться, так как s-зона является структурной границей мицеллярного реактора, которая останавливает химическую эстафету ООН-групп и тем самым способствует протеканию бимолекулярной реакции, не дающей свободных радикалов.

Благодаря протеканию в s-зоне реакции с участием гидропероксида окисление в этой зоне вновь переходит в режим, при котором соблюдается нулевой порядок по гидропероксиду. Теперь, оставаясь инициатором, гидропероксид одновременно выполняет роль специфического буфера, поскольку он поддерживает постоянную скорость инициирования реакционных v-цепей и стабилизирует концентрацию свободных пероксидов (уравнение (8)) на некотором, не зависящем от времени уровне.

Выведенные теоретически уравнения (9)–(11), (13) были экспериментально подтверждены в работах ^{15, 18, 20–22}, в которых впервые было дано определение третьей макрокинетической стадии автоокисления с нулевым порядком по гидропероксиду.

При нулевом порядке окисления по POOH максимальная скорость поглощения кислорода на третьей стационарной стадии (v_3) зависит от давления кислорода и стремится к пределу при высоких значениях P_{O_2} :

$$v_3 \sim \left(\frac{P_{O_2}}{b + P_{O_2}} \right)^{0.5}.$$

В отличие от v_3 , скорость v_1 (в периоде индукции) не выходит на постоянный уровень при увеличении P_{O_2} ; в соответствии с уравнением (3) $v_1 \rightarrow P_{O_2}^{0.5}$. Эти различия, не получившие объяснения в рамках гомогенной модели процесса, гетерофазная модель объясняет тем, что в периоде индукции кислород дважды выступает в качестве инициатора окислительных цепей: один раз при зарождении s-радикалов, а второй — в актах s,v-передачи свободной валентности. На стационарном этапе процесса кислород перестает быть главным инициатором, но продолжает промотировать прохождение радикалов через структурное «узкое горло».

3. Механизм разложения POOH продуктами окисления

Как уже отмечалось, синхронность процессов поглощения кислорода и накопления гидропероксида с некоторого момента нарушается вследствие взаимодействия POOH с продуктами реакции (отметим, что в отсутствие кислорода разложение POOH в окисленном полиолефине протекает в режиме цепной реакции, ^{16, 34} в отличие от нецепного распада POOH в окисляющемся полимере).

Известно, что карбоновые кислоты ускоряют распад гидропероксидов. ^{3, 44, 45} Исследование взаимодействия смесей кумилгидропероксида с ацетофеноном, диметилфенилкарбинолом и бензойной кислотой показало, что только кислота способна значительно ускорять распад гидропероксида (с образованием свободных радикалов). ⁴⁵ Кислоты являются одним из главных продуктов окисления полиолефинов, они характеризуются широким распределением по молекулярным массам. Следует ожидать, что встроенные в мицеллярную губку кислоты с длинными молекулярными

хвостами не будут оказывать существенного влияния на распад РООН, так как они не обладают свободой перемещения по матрице. В качестве катализаторов распада, скорее всего, выступают осколочные подвижные кислоты, образующиеся при окислительном отщеплении концевых кетонных групп.

Уравнение скорости образования концевых кетонов

$$v_{\text{CO},t} = \alpha_t k_4 [E][\text{POO}^*] = \alpha_t k_3 [\text{POO}^*] = \frac{\gamma_t v_{[\text{POOH}],3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}}$$

(α_t — выход $(\text{CO})_t$ и $\gamma_t = \alpha_t k_3 k_2^{-1}$) можно упростить, учитывая, что ускоренная стадия на кривых поглощения O_2 (и накопления СО-групп) значительно короче стационарной стадии (см. рис. 2).^{15, 21, 41–43, 46, 47}

$$v_{\text{CO},t} = \gamma_t v_{[\text{POOH}],3} = \text{const},$$

$$[\text{CO}]_t = \gamma_t v_{[\text{POOH}],3} t.$$

Тогда для скорости образования подвижных кислот (АН) можно записать

$$\frac{d[\text{АН}]}{dt} = k_5 [\text{CO}]_t [\text{POO}^*] = k_5 \gamma_t v_{[\text{POOH}],3} t,$$

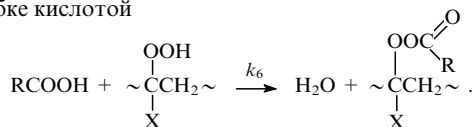
а для их количества —

$$[\text{АН}] = B t^2, \quad (14)$$

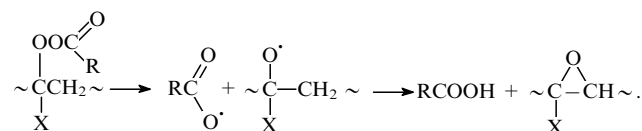
где $B = 0.5 k_5 \gamma_t v_{[\text{POOH}],3} = \text{const}$. Уравнение (14) является квадратичным по времени, и этим объясняется ускоренное накопление кислот при большой глубине окисления полиолефинов, несмотря на значительное снижение концентрации РООН после достижения точки $[\text{POOH}]_{\text{max}}$.^{48, 49}

Следует учитывать, что ускоряющееся во времени расхождение РООН не отражается на постоянной скорости v_3 третьей макрокинетической стадии автоокисления, и это свидетельствует о пренебрежимо низком выходе свободных радикалов в каталитической реакции.

Адекватная схема каталитического процесса должна включать реакцию конденсации РООН с мигрирующей в губке кислотой



Образующийся при этом пероксиэфир диссоциирует на стадии флуктуационного расширения занимаемой им v -нанопоры до объема s -нанопоры на радикалы, которые диспропорционируют с регенерацией кислоты, не успевая выйти из расширившейся «жесткой клетки»:



Данная схема эквивалентна схеме внутриклеточной реакции, при которой радикалы не выходят в объем реагирующего материала.¹⁶

Принимая во внимание эти соображения, получаем более полное кинетическое уравнение для скорости накопления гидропероксида:

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = \frac{v_{[\text{POOH}],3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} - k_6 [\text{АН}][\text{POOH}],$$

которое с учетом выражения (14) приобретает вид

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = \frac{v_{[\text{POOH}],3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} - K [\text{POOH}] t^2, \quad (15)$$

где $K = 0.5 k_6 k_5 \gamma_t v_{[\text{POOH}],3}$, а скорость $v_{[\text{POOH}],3}$ при насыщающем давлении кислорода равна

$$v_{[\text{POOH}],3} = k_2 \left(\frac{\delta k_{\text{os}} k_{\text{vs}} k_{\text{m}}}{4 k^{\text{f}} k_t k_{\text{is}}} \right)^{0.5}. \quad (16)$$

На стационарной стадии реакции уравнение, описывающее скорость поглощения кислорода, остается прежним (см. уравнение (11)):

$$v = k_1 [\text{P}^*][\text{O}_2] = (k_2 + \eta k_3) [\text{POO}^*] = v_{\text{CO}} + v_{[\text{POOH}],2} = \frac{v_3}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} = \frac{v_{[\text{POOH}],3}}{\varphi (1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}},$$

где η — кратность актов поглощения кислорода в эпоксидных ветвях окисления, φ — выход РООН при поглощении 1 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$ кислорода.

Данные, полученные с помощью дифференциальных кинетических уравнений (11) и (15), сравнивали с экспериментальными данными по окислению расплавов АПП (рис. 8),⁵⁰

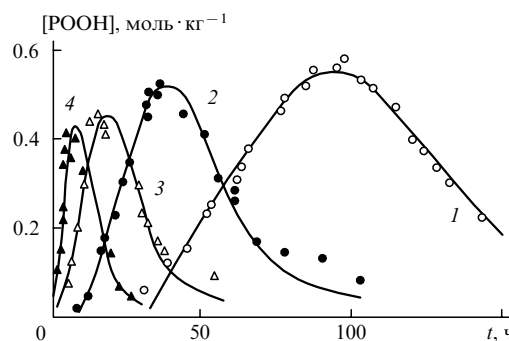


Рис. 8. Расчетные кривые накопления гидропероксида в ходе окисления АПП на воздухе при температурах 90 (1), 100 (2), 110 (3) и 120°C (4) (точки — экспериментальные данные из работы⁵⁰).

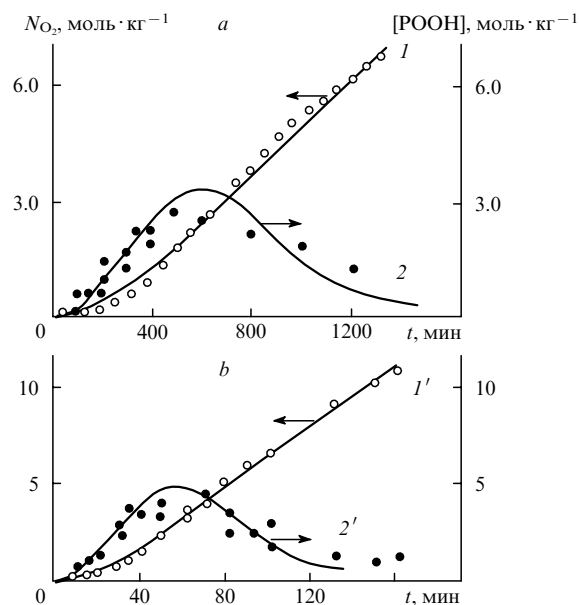


Рис. 9. Расчетные кривые поглощения кислорода (1, 1') и накопления гидропероксида (2, 2') в ходе окисления расплава ПЭНП при температурах 130 (a) и 160°C (b) и давлении $P_{\text{O}_2} = 100$ кПа (точки — экспериментальные данные из работы⁹).

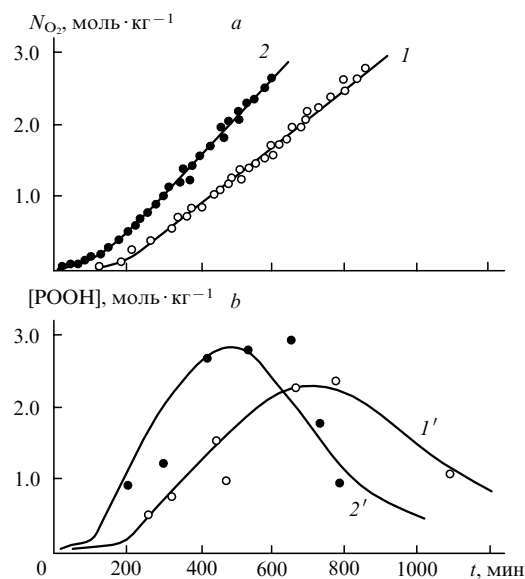


Рис. 10. Расчетные кривые поглощения кислорода (а) и накопления гидропероксида (б) в расплавах СЭП-1 (1, 1') и СЭП-2 (2, 2') при 130°C и $P_{O_2} = 40$ кПа (точки — экспериментальные данные из работы⁵¹).

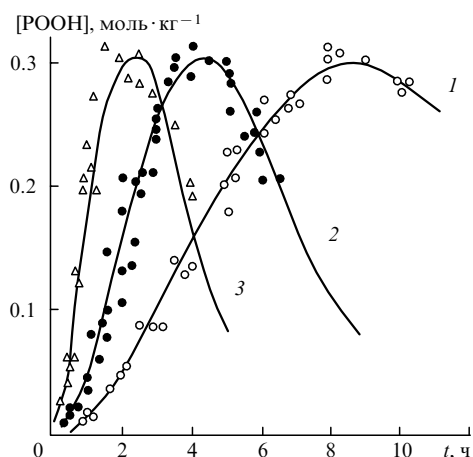


Рис. 11. Экспериментальные точки и расчетные кривые накопления гидропероксида в ходе окисления ИПП-3 на воздухе при температурах 120 (1), 130 (2) и 140°C (3).

ПЭНП (рис. 9),⁹ сополимеров этилена с пропиленом (СЭП) (рис. 10),⁵¹ твердообразных пленок ИПП-1 и ИПП-2, отличающихся размером сферолитов (рис. 2),^{24,31} а также полипропилена отечественного производства (ИПП-3) (рис. 11).[†] Теоретические кривые, приведенные на рис. 2, 8–11, вычисляли по методу Рунге–Кутты в упрощенном варианте, интегрируя по отдельности уравнения (11) и (15).⁵² Данное упрощение, используемое вместо решения системы двух уравнений, ограничивает интервал расчетов в области большой глубины окисления неравенством $C/[ROOH] < 1$, что вполне достаточно для выполнения задачи.

Значения v_3 и $v_{[ROOH],3}$ находили, проводя касательные к восходящим ветвям кривых, приведенных на рис. 2, 8–11; при определении коэффициентов C и K исходили из уравнений (11) и (15). Вследствие разброса экспериментальных точек, а также величин периодов индукции (τ) и отвечающих

этим периодам концентраций накопленного гидропероксида $[ROOH]_1$ все перечисленные характеристики приходилось уточнять, проводя серии вычислений с целью достижения наилучшего соответствия расчетных кривых экспериментальным точкам.

Кривые изменения концентрации ROOH в окисляющемся на воздухе АПП при температурах 90, 100, 110 и 120°C приведены на рис. 8.⁵⁰ Этим кривым соответствуют следующие кинетические характеристики:

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$v_{[ROOH],3}, \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$K, \text{ч}^{-3}$
90	33	0.0129	$6.3 \cdot 10^{-6}$
100	10	0.0255	$5.6 \cdot 10^{-5}$
110	2	0.0400	$3.0 \cdot 10^{-4}$
120	0–1	0.0700	$2.0 \cdot 10^{-3}$

Во всех случаях выполняется равенство $C = [ROOH]_1 = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Соответствующие обобщенные формулы в минутной шкале времени имеют вид:

$$\tau = 5.25 \cdot 10^{-19} \exp(E_\tau/RT) \text{ мин},$$

$$v_{[ROOH],3} = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-E_{[ROOH]}/RT) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K = 3.9 \cdot 10^{22} \exp(-E_K/RT) \text{ мин}^{-3},$$

где $E_\tau = 150$, $E_{[ROOH]} = 69.5$, $E_K = 230 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

На рис. 9 представлены расчетные кривые поглощения кислорода и накопления ROOH в расплаве ПЭНП, окисляющемся при давлении кислорода 100 кПа и температурах 130 и 160°C. Этим кривым соответствуют следующие кинетические характеристики:

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$v_3, \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$v_{[ROOH],3}, \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$K, \text{мин}^{-3}$
130	160	0.006	$1.05 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$
160	12	0.076	$1.45 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$

Не приведенные на рис. 9 кривые для того же ПЭНП, полученные в работе⁹ при 150°C ($P_{O_2} = 100$ кПа), хорошо согласуются с экспериментальными данными при значениях $\tau = 35 \text{ мин}$, $v_3 = 0.036$, $v_{[ROOH],3} = 0.005 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $K = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-3}$. В случае ПЭНП также имеет место равенство $C = [ROOH]_1 = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Соответствующие обобщенные формулы имеют вид:

$$\tau = 4.34 \cdot 10^{-15} \exp(E_\tau/RT) \text{ мин},$$

$$v_3 = 8.86 \cdot 10^{13} \exp(-E/RT) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$v_{[ROOH],3} = 1.48 \cdot 10^{13} \exp(-E_{[ROOH]}/RT) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K = 1.86 \cdot 10^{31} \exp(-E_K/RT) \text{ мин}^{-3},$$

где $E_\tau = 128.4$, $E = 124.4$, $E_{[ROOH]} = 124.4$, $E_K = 300 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Средний выход гидропероксида $\varphi = 0.167$.

На рис. 10 представлены расчетные кривые поглощения кислорода и накопления ROOH в сополимерах СЭП-1 и СЭП-2, в макромолекулах которых содержится соответственно 1.5 и 24 мас.% пропиленовых звеньев.⁵¹ В этом случае результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными при следующих кинетических параметрах:

для СЭП-1 — $C = [ROOH]_1 = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $\tau = 180 \text{ мин}$,

$$v_3 = 0.004, v_{[ROOH],3} = 6.2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K = 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ мин}^{-3}, \varphi = 0.15;$$

для СЭП-2 — $C = [ROOH]_1 = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $\tau = 100 \text{ мин}$,

$$v_3 = 0.005, v_{[ROOH],3} = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K = 2.8 \cdot 10^{-8} \text{ мин}^{-3}, \varphi = 0.22.$$

Аналогичные расчетные кривые для образцов ИПП-1 (с мелкими сферолитами) и ИПП-2 (с крупными сферолитами), подвергавшихся окислению при 130°C и $P_{O_2} = 40$ кПа, были

[†] Данные по окислению полипропилена предоставлены авторам Л.Н.Гусевой.

приведены на рис. 2. Удовлетворительное соответствие между теорией и экспериментом достигается при следующих параметрах:

для ИПП-1 — $C = 0.025$ моль \cdot кг $^{-1}$, $[\text{ROOH}]_1 = 0.01$ моль \cdot кг $^{-1}$,
 $\tau = 10$ мин, $v_3 = 0.0365$, $v_{[\text{ROOH}]_3} = 0.005$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$,
 $K = 3.0 \cdot 10^{-6}$ мин $^{-3}$, $\varphi = 0.14$;

для ИПП-2 — $C = 0.025$ моль \cdot кг $^{-1}$, $[\text{ROOH}]_1 = 0.01$ моль \cdot кг $^{-1}$,
 $\tau = 40$ мин, $v_3 = 0.022$, $v_{[\text{ROOH}]_3} = 0.004$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$,
 $K = 1.7 \cdot 10^{-6}$ мин $^{-3}$, $\varphi = 0.18$.

Расчетные кривые накопления ROOH в окисляющихся на воздухе образцах ИПП-3 (рис. 11) были получены при значениях $C = [\text{ROOH}]_1 = 0.01$ моль \cdot кг $^{-1}$. Этим кривым соответствуют приведенные ниже параметры:

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$v_{[\text{ROOH}]_3}, \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$K, \text{ч}^{-3}$
120	1	0.056	0.003
130	0.4	0.115	0.026
140	0	0.190	0.110

Обобщенные формулы для расчета параметров τ , $v_{[\text{ROOH}]_3}$ и K в минутной шкале времени, имеют вид:

$$\tau = 6.66 \cdot 10^{-15} \exp(E_t/RT) \text{ мин},$$

$$v_{[\text{ROOH}]_3} = 7.72 \cdot 10^8 \exp(-E_{[\text{ROOH}]/RT}) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$K = 1.94 \cdot 10^{23} \exp(-E_K/RT) \text{ мин}^{-3},$$

где $E_t = 120$, $E_{[\text{ROOH}]} = 90$, $E_K = 234$ кДж \cdot моль $^{-1}$.

Расчеты свидетельствуют, что теоретические уравнения (11) и (15) для гетерофазного процесса правильно описывают взаимную связь кривых поглощения кислорода и накопления ROOH и позволяют объяснить их несинхронность на большом отрезке времени и существование последовательно сменяющихся периодов индукции, автоускорения и стационарного периода с постоянной скоростью поглощения кислорода. В течение этих периодов выход ROOH на 1 моль поглощенного кислорода не изменяется, хотя концентрация ROOH проходит через максимум. Это указывает на то, что этот процесс обусловлен главным образом взаимодействием ROOH с накапливающимися продуктами реакции и что вклад цепной реакции в данном случае пренебрежимо мал.

Каталитическая реакция разложения полимерных гидропероксидов характеризуется высокой эффективной энергией активации E_K . В соответствии с гетерогенной схемой, скорость каталитической реакции определяется скоростью взаимодействия пероксидов с концевыми кетонными группировками и актами конденсации ROOH с кислотами (энергии активации этих реакций E_5 и E_6 соответственно). Не исключено, что для их осуществления требуются достаточно мощные термомеханические флуктуации, способные вызвать расширение v -нанопор мицеллярной губки до необходимого размера. Так, в расплаве ПЭНП $E_K = 300$ кДж \cdot моль $^{-1}$, т.е. больше, чем в расплавах АПП и ИПП, где энергии активации равны 230 и 234 кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно, что может быть связано с более упорядоченной укладкой цепных сегментов в ПЭНП^{32,53} (или с малой величиной стационарных v -нанопор и более высоким относительным приростом их объема в ходе флуктуационных пульсаций).

Расчетные кривые изменения концентрации ROOH, приведенные на рис. 8–11, при большой глубине окисления в ряде случаев заметно отклоняются вниз от экспериментальных точек. Это можно объяснить потерей кислот (катализаторов разложения ROOH) в результате улетучивания и в побочных реакциях, не учтенных в схеме. Процесс улетучивания низкомолекулярных осколков из окисляющегося полимера, в отличие от процесса переноса кислорода,⁵⁴ лимитируется физической диффузией при любых экспериментально допустимых толщинах образцов, поэтому средняя концентрация летучих кислот зависит от толщины

полимерных пленок, что в значительной степени влияет на величину $[\text{ROOH}]_{\text{max}}$.

Отметим также наблюдаемое на рис. 2 при большой глубине окисления отклонение экспериментальных кривых 3, 4 от расчетных кривых 5, 6 (на той стадии, когда концентрация ROOH существенно снижается, пройдя через максимум). Одной из причин этого расхождения может быть искажение регистрируемого манометрически количества поглощенного кислорода в результате накопления газообразных продуктов окисления, а именно CH_4 , CO , H_2 , которые не поглощаются сорбентами, поглощающими H_2O и CO_2 , и не вымерзают при температуре жидкого азота. Указанные газообразные компоненты не только выделяются из окисляющегося полимера, но и образуются при газофазном окислении летучих продуктов реакции.

4. Феноменологические следствия

Последовательная смена макроскопических этапов реакции является общей закономерностью окисления высокомолекулярных углеводородов (рис. 12).

Всю совокупность экспериментальных данных, представленных на рис. 12, можно описать одной-единственной кривой, отличающейся весьма длительным этапом автоускорения.^{4,27} Однако это маскирует реальный вид индивидуальных кривых для каждого конкретного полимера. Между тем, выделив серию точек для каждого конкретного полимера (см. рис. 12), нетрудно убедиться в том, что наступающий после периода индукции автоускоренный этап в действительности является значительно более коротким и быстро сменяется продолжительным стационарным этапом, скорость которого имеет нулевой порядок по гидропероксиду, т.е. в этом случае воспроизводится рассмотренная нами ранее картина.

Приведенную выше формулу для расчета периода индукции окисления ПЭНП ($\tau = 4.34 \cdot 10^{-15} \exp(128\,000/RT)$ мин) можно дополнить двумя другими формулами, которые были рассчитаны нами по графикам, взятым из работ^{27,55}: $\tau = 3.93 \cdot 10^{-12} \exp(107\,000/RT)$ мин (см. работу²⁷) и $\tau = 2.5 \cdot 10^{-9} \exp(85\,700/RT)$ мин (см. работу⁵⁵). Наличие трех разных формул для одного и того же полимера ПЭНП

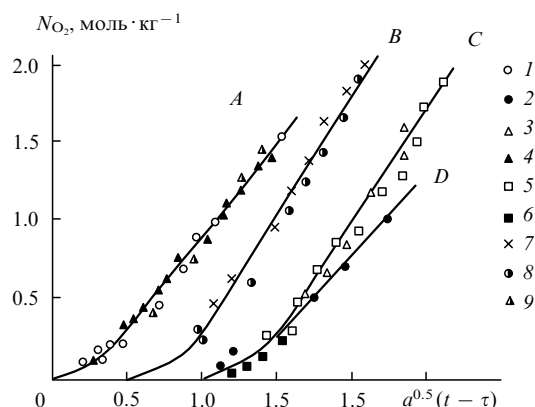


Рис. 12. Зависимость количества поглощенного кислорода от величины $a^{0.5}(t - \tau)$ при окислении ряда полимеров:

1 — полиэтилен (90°C); 2 — полипропилен (130°C); 3 — сополимер этилена с 13.5% пропилена (130°C); 4 — поли-4-метилпентен-1 (130°C); 5 — резина на основе синтетического каучука (110°C); 6 — полистирол (160°C); 7 — полигептен-1 (100°C); 8 — полинонен-1 (100°C); 9 — эпоксирезина (200°C).^{4,27}

Кривые B, C, D сдвинуты относительно кривой A по оси абсцисс соответственно на одну (B) и две (C, D) масштабные единицы (одна масштабная единица равна 0.5). Значения коэффициентов $a^{0.5}$, периодов индукции и давления кислорода приведены в монографии⁴.

свидетельствует, с одной стороны, о варьировании в широких пределах энергий активации E_t , а с другой стороны, об одновременном изменении вместе с E_t предэкспоненциального множителя (τ_0), т.е. о наличии так называемого компенсационного эффекта (КЭФ).⁶

Для всех названных выше полимеров выполняется следующее соотношение:

$$\ln \frac{1}{\tau_0} = -12.0 + 3.6 \cdot 10^{-4} E_t.$$

Компенсационный эффект наблюдается также при описании стационарных скоростей накопления гидропероксида в АПП, ИПП-3 и ПЭНП (в моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$):

для АПП — $v_{[\text{РООН}]_3} = 2.1 \cdot 10^6 \exp(-69\,500/RT)$,

для ИПП-3 — $v_{[\text{РООН}]_3} = 1.93 \cdot 10^9 \exp(-90\,000/RT)$ (пересчитано применительно к некристаллической фазе полимера),

для ПЭНП — $v_{[\text{РООН}]_3} = 1.48 \cdot 10^{13} \exp(-124\,700/RT)$.

Эти формулы можно дополнить результатами расчетов, выполненных с использованием графиков, взятых из работы⁵⁵ по окислению ПЭНП (в расчетах использована установленная для ПЭНП величина $\varphi = 0.17$):

в области $T < T_{\text{пл}}$

$$v_{[\text{РООН}]_3} = 1.87 \cdot 10^6 \exp(-76\,000/RT) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

в области $T > T_{\text{пл}}$

$$v_{[\text{РООН}]_3} = 4.25 \cdot 10^{15} \exp(-145\,000/RT) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления кристаллитов.

В данном случае взаимосвязь величин $E_{[\text{РООН}]}$ и предэкспоненциальных множителей ($v_{[\text{РООН}]_3}^0$) описывается единым уравнением

$$\ln(v_{[\text{РООН}]_3}^0) = -7.0 + 3 \cdot 10^{-4} E_{[\text{РООН}]},$$

которое не зависит ни от наличия заместителей в макромолекулах, ни от изменения $E_{[\text{РООН}]}$ при переходе ПЭНП из твердообразного состояния в состояние расплава.

Следует отметить своеобразную инверсию местоположения АПП на графиках КЭФ: точка, отвечающая этому полимеру, находится на самом вершине прямолинейного отрезка зависимости $\ln(1/\tau_0)$ от E_t , но перемещается в самый низ на прямолинейном отрезке зависимости $\ln(v_{[\text{РООН}]_3}^0)$ от $E_{[\text{РООН}]}$. Сходным образом ведет себя ИПП.

Гетерофазная схема окисления полимеров находится еще на начальном этапе построения и апробирования структурно-кинетических реакционных моделей и пока не позволяет теоретически объяснить наличие КЭФ. Однако уже сейчас можно говорить о несостоятельности распространенного мнения о том, что скорость реакции должна обязательно возрастать при увеличении молекулярно-сегментальной подвижности макромолекул.

Действительно, скорость накопления гидропероксидных групп на третьей макроскопической стадии окисления расплавов АПП и ПЭНП при 130°C равна $2.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$ соответственно, но в твердом ИПП-3 она составляет $4.0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$.

Примечательно, что хотя ИПП окисляется при 130 и 150°C быстрее, чем ПЭНП, скорость разрывов макромолекул в ИПП, определяемая методом вискозиметрии, в 6 раз меньше.⁴² Этот не получивший ранее объяснения⁴² факт, согласно нашей гетерофазной схеме, связан с существованием конкурентного пути распада полимерного алкоксила, образующегося в эпиксидной реакции окисления ИПП, с выбросом свободного метильного радикала. В случае ПЭНП такой возможности нет, и превращение его срединных алкоксидов происходит преимущественно с разрывом макромолекул.

Напомним, что статистические акты разрыва макромолекул (не связанные с отщеплением концевых фрагментов) протекают также и в s-зонах губчатых мицелл. Их вклад в

суммарный процесс окислительной деструкции невелик в силу малой массовой доли полимерных s-сегментов. Между тем в некоторых случаях они могут определять физическую сущность процесса, например, обеспечивая соблюдение первого кинетического порядка по инициатору в условиях химически инициированной релаксации напряжения, приложенного к молекулярно-сшитым полимерам.⁵⁶ Первый порядок по инициатору означает, что механическая прочность полимерных образцов в условиях опытов определяется в первую очередь степенью повреждения непрерывного пространственного паракристаллического каркаса, т.е. глубиной того процесса, который развивается непосредственно в s-зонах губчатых мицелл.²¹

Еще одно важное замечание касается коэффициента C (см. уравнения (9)–(12)), найденного для пленок ИПП-1 и ИПП-2 ($C = 0.025$ моль \cdot кг $^{-1}$).^{24,31} Его величина в точности равна константе C , установленной ранее в опытах по анаэробному разложению гидропероксида в пленках предварительно окисленного ИПП-1.³⁴ Дело в том, что разложение РООН в этом полимере в отсутствие кислорода вызвано цепной гетерофазной реакцией, скорость которой зависит не только от концентрации РООН в v-зонах губчатых мицелл, но и от концентрации РООН в s-зонах, и при этом пропорциональна величине $[\text{РООН}]_s^{0.5}$. Начальная концентрация $[\text{РООН}]_s$ в анаэробной реакции определяется по уравнению (7), поэтому константа C одновременно характеризует и окислительный, и анаэробный процессы. Таким образом, величина $C = 0.025$ моль \cdot кг $^{-1}$ отражает реальную взаимосвязь между скоростями двух гетерофазных процессов, протекающих в образцах ИПП-1 в принципиально разных условиях: в отсутствие кислорода и при его активном участии в превращениях.

Подчеркнем также, что третья макроскопическая стадия процесса окисления полимерного углеводорода не является последней, так как рано или поздно содержание СН- и ООН-групп в s-зонах должно весьма значительно снизиться. В сочетании с одновременным изменением структуры молекулярно-губчатых мицелл это неизбежно приведет к тому, что уравнение (7) перестанет выполняться, и при этом произойдет изменение кинетики реакции. Тем не менее гетерогенно-гетерофазная модель значительно расширяет возможности кинетического описания окислительного превращения полимерных углеводородов.

V. Окисление расплавленного полистирола

Кинетические кривые поглощения кислорода и накопления РООН при окислении расплава полистирола (ПС) (рис. 13, 14), приведенные в работе⁵⁷, качественно повторяют картину, наблюдавшуюся при окислении полиолефинов. Это

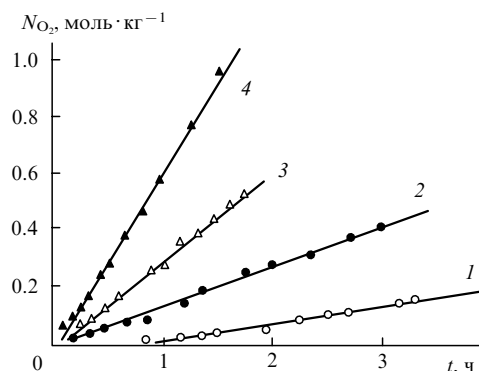


Рис. 13. Поглощение кислорода в ходе окисления расплава ПС при температурах 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210°C (4) и давлении $P_{O_2} = 26.7$ кПа.⁵⁷

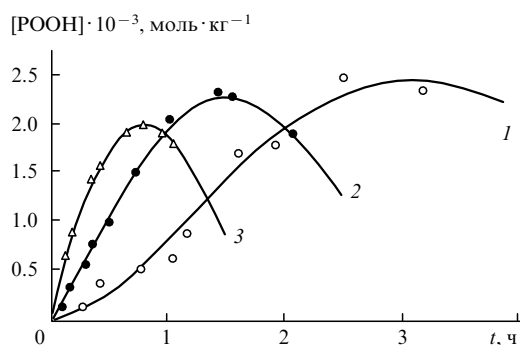


Рис. 14. Расчетные кривые накопления гидропероксида в ходе окисления расплава ПС при температурах 180 (1), 190 (2) и 200°C (3) (точки — экспериментальные данные из работы⁵⁷).

вполне естественно для карбоцепного полимера с реакционноспособными СН-связями, каким является ПС, характеризующийся такой же мицеллярно-губчатой организацией полимерных цепей, как и все некристаллические полимеры.³⁸ Вместе с тем концентрация образующегося POOH в ПС в 100 раз ниже (рис. 14).

Проведенные нами расчеты показали, что экспериментальные данные, полученные в работе⁵⁷, хорошо описываются теоретическими уравнениями (11) и (15). С помощью этих уравнений были получены следующие значения для параметров τ , K и φ :

T , °C	τ , ч	v_3 , моль · кг ⁻¹ · ч ⁻¹	$v_{[POOH]_3} \cdot 10^3$, моль · кг ⁻¹ · ч ⁻¹	K , ч ⁻³	$\varphi \cdot 10^2$
180	0.4	0.06	1.35	0.07	2.25
190	0.05	0.14	2.35	0.44	1.68
200	~0.00	0.30	3.8	2.8	1.27
210	~0.00	0.61	—	—	—

Коэффициент C ($2.0 \cdot 10^{-4}$ моль · кг⁻¹) и концентрация $[POOH]_i$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$ моль · кг⁻¹) постоянны в температурном интервале 180–210°C.

Соответствующие обобщенные формулы (в минутной шкале времени), используемые для расчета v_3 , $v_{[POOH]_3}$ и K , имеют вид:

$$v_3 = 9.7 \cdot 10^{12} \exp(-138\,500/RT) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

$$v_{[POOH]_3} = 3.6 \cdot 10^5 \exp(-88\,300/RT) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1},$$

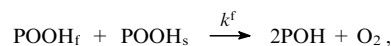
$$K = 7.6 \cdot 10^{10} \exp(-151\,000/RT) \text{ мин}^{-3}.$$

Реакционная способность ПС в реакции окисления значительно ниже, чем у полиолефинов. Сопоставляя характеристики процесса окисления ПС с соответствующими характеристиками процесса окисления полиолефинов, отметим более низкие значения коэффициента C и концентрации $[POOH]_i$.

Низкие значения коэффициента C и концентрации гидропероксида $[POOH]_i$ в конце периода индукции являются следствием высокой флуктуационной подвижности молекулярной губки в расплаве ПС. Об этом свидетельствует выражение $C = k_{08}k_{-f}(k^f k_f)^{-1}$, знаменатель которого представляет собой произведение флуктуационных констант скорости. В данном случае он в 100 раз больше, чем в расплаве ПЭНП. Можно полагать, что значительно более высокая частота пульсаций нанопор в губке ПС обеспечивает и более высокую скорость миграции ООН-групп из ν -зон губчатых мицелл в s -зоны

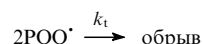


а также высокую скорость безрадикальной бимолекулярной реакции



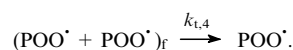
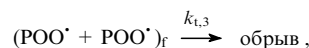
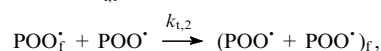
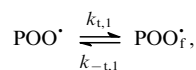
что находит выражение в реализации уравнений (7), (8), (11) и (13).

Исходя из высокой мерцательной активности нанопор в молекулярной губке ПС, следует ожидать одновременного увеличения скорости квадратичного обрыва реакционных ν -цепей. В этой связи отметим, что выбранная ранее форма записи соответствующей стадии процесса окисления полиолефинов



не отражает в явном виде влияния структурного фактора и формально соответствует гомогенной реакции. Подобный упрощенный подход не оказывает серьезного влияния на кинетическое описание процесса окисления высокомолекулярных полиолефинов, однако при рассмотрении более широкого круга объектов необходимо детализировать механизм обрыва реакционных цепей.

Более точная схема взаимодействия полимерных пероксидов в молекулярной губке должна включать акты флуктуационного возбуждения и дезактивации нанопор, в которых находятся пероксиды, акты вхождения пероксидов в общую нанопору и отражать конкуренцию актов взаимодействия и выхода пероксидов из общей нанопоры:



Применяя условие стационарной концентрации к флуктуационно возбужденным пероксидам и радикальным парам, нетрудно найти выражение для скорости обрыва реакционных цепей:

$$v_t = -\frac{d[POO^\bullet]}{dt} = \frac{2k_{t,1}k_{t,2}k_{t,3}[POO^\bullet]^2}{(k_{-t,1} + k_{t,2}[POO^\bullet])(k_{t,3} + k_{t,4})}.$$

Полученное выражение при высокой вероятности дезактивации флуктуационно возбужденных пероксидов, когда $k_{-t,1} > k_{t,2}[POO^\bullet]$, приобретает вид

$$v_t'' = \frac{2k_{t,1}k_{t,2}k_{t,3}}{k_{-t,1}(k_{t,3} + k_{t,4})}[POO^\bullet]^2 = k_t''[POO^\bullet]^2, \quad (17)$$

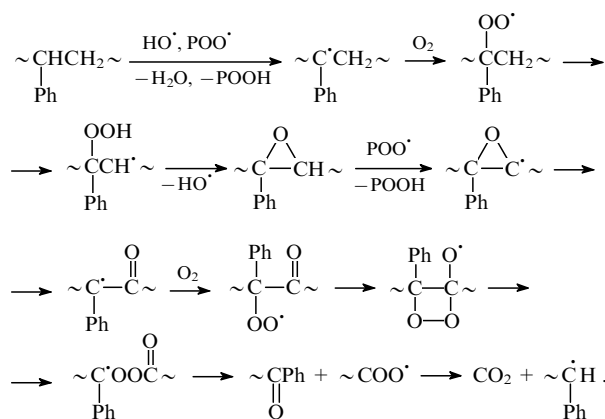
а при высокой частоте встреч двух пероксидов в одной нанопоре, когда $k_{-t,1} < k_{t,2}[POO^\bullet]$, вид

$$v_t' = \frac{2k_{t,1}k_{t,3}}{k_{t,3} + k_{t,4}}[POO^\bullet] = k_t'[POO^\bullet]. \quad (18)$$

И хотя уравнение (17) представляет собой квадратичную зависимость скорости обрыва от концентрации пероксидов, однако по своей сути оно относится к гетерогенному процессу. Уравнение (18) описывает процесс гетерогенного линейного обрыва реакционных цепей, который невозможен при взаимодействии реакционно эквивалентных пероксидов в гомогенной среде.

Поскольку кинетика окисления ПС описывается уравнениями (11) и (15), можно сделать вывод, что в данном случае имеет место квадратичный обрыв реакционных цепей в соответствии с уравнением (17). Последнее позволяет связать низкую скорость окисления ПС (по сравнению с полиолефинами) с большой величиной константы скорости обрыва $k_t'' = 2k_{t,1}k_{t,2}k_{t,3}/k_{-t,1}(k_{t,3} + k_{t,4})$, что объясняется высоким значением константы скорости флуктуаций ($k_{t,1}$) и низким значением константы скорости «схлопывания» увеличенных в объеме v-нанопор до исходного размера ($k_{-t,1}$). Занимая место в объемах нанопор, фенильные кольца в ПС увеличивают вероятность расширения и уменьшают вероятность «схлопывания» нанопор, в результате происходит кооперирование флуктуационных колебаний окружающих звеньев губки. По той же причине может возрастать и константа $k_{t,2}$ захвата ООН-групп мерцающими нанопорами.

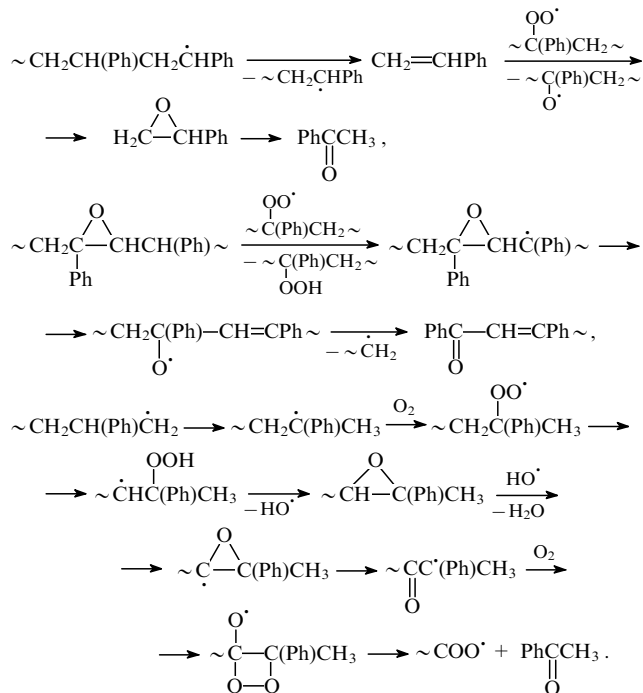
Вместе с тем механизмы гетерофазного зарождения и обрыва реакционных цепей в зонах матрицы ПС при наличии фенильных колец не изменяются, поэтому выражения (7) и (13) для стационарной концентрации пероксидов остаются прежними. Качественное совпадение кинетики процессов окисления ПС и полиолефинов позволяет считать, что в обоих случаях протекают одни и те же реакции. В частности, концевые кетонные группы в ПС образуются следующим путем:



Концевые кетонные группы, в свою очередь, служат источниками образования бензальдегида и бензойной кислоты (схема 3).

Накапливающаяся в расплаве ПС бензойная кислота катализирует разложение РООН в соответствии с уравнением (15). Обладая более выраженными кислотными свойствами, чем карбоновые кислоты, она активнее вступает в реакцию конденсации с РООН с образованием промежуточного алкилароматического перэфира, диссоциирующего по пероксидной связи легче, чем неароматические перэфиры.

Образование ацетофенона можно объяснить окислением выделяющегося стирола или реакциями эпоксидных соединений, которые сопровождаются одновременным образованием ненасыщенных сопряженных группировок.



При окислении ПЭНП скорости образования РООН и эпоксидных циклов определяются скоростями отрыва атомов водорода пероксидами с константами k_2 и k_3 соответственно при практически одинаковых энергиях активации E_2 и E_3 . В результате выполняется равенство $E_{[\text{РООН}]} = E$ и выход гидропероксида, вычисленный по формуле

$$\varphi = \frac{k_2[\text{РОО}^\bullet]}{(k_2 + \eta k_3)[\text{РОО}^\bullet]},$$

не зависит от температуры ($\varphi = 0.167$).

В то же время при окислении ПС имеет место неравенство $E > E_{[\text{РООН}]}$, чем и объясняется снижение выхода гидропероксида при увеличении температуры.

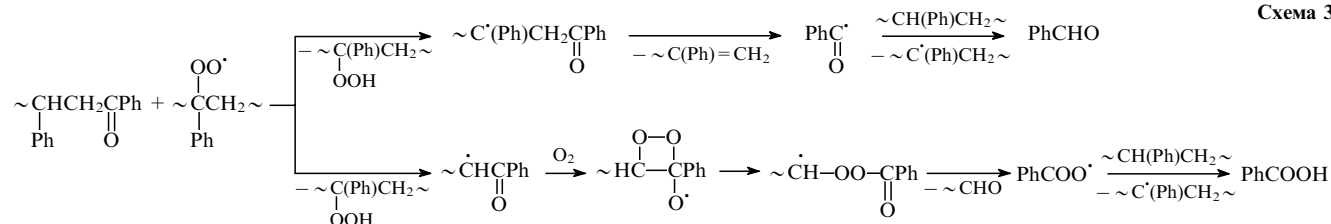
$T, ^\circ\text{C}$	130	180	190	200
$\varphi \cdot 10^2$	11.8	2.25	1.68	1.27

Это свидетельствует о наличии еще одного пути превращений пероксидов, конкурентного по отношению к образованию РООН и эпоксидных циклов. Существование такого пути не изменяет механизма обрыва реакционных цепей, но, поскольку он характеризуется более высокой энергией активации по сравнению с E_2 и E_3 , скорость потребления кислорода при повышении температуры увеличивается. Этот путь учитывается в уравнении выхода гидропероксида в виде дополнительного слагаемого в знаменателе:

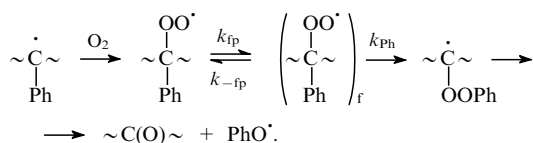
$$\varphi = \frac{k_2[\text{РОО}^\bullet]}{(k_2 + \eta k_3 + k_{\text{Ph}})[\text{РОО}^\bullet]},$$

где k_{Ph} — константа скорости этого нового процесса. Наиболее вероятной реакцией такого рода является атака перок-

Схема 3



сильным кислородом соседнего фенильного кольца с последующим отщеплением свободного феноксила:



Необходимое для осуществления данного процесса свободное пространство может появляться в результате объемных пульсаций нанопор.

Образующийся таким путем свободный феноксил продолжает реакционную цепь, превращаясь в фенол благодаря своей достаточно высокой реакционной способности и высокой температуре окисления ПС. Образование фенола при окислении ПС было экспериментально подтверждено в работах^{58, 59}.

VI. Окисление расплавленного полиэтиленоксида

Полиэтиленоксид (ПЭО) — полиэфир с молекулярной массой $M_n = 20\,000$ ($T_{\text{пл}} \sim 60^\circ\text{C}$) — был первым полимерным объектом, закономерности окисления которого рассматривались в рамках гетерофазной модели цепной реакции. При окислении расплава ПЭО, как и при окислении высокомолекулярных углеводов, наблюдается сначала рост концентрации РООН до некоторой максимальной величины, а затем медленное ее снижение. В то же время скорости поглощения кислорода, расходования СН-связей и накопления альдегидных групп, достигнув постоянной величины, не изменяются.^{15, 18, 19}

При температурах ниже 100°C скорости v_3 и $v_{[\text{РООН}]_3}$ существенно зависят от способа нанесения исходного полимерного порошка (массой несколько миллиграммов) на поверхность ампул, в которых проводится окисление.¹⁸ Это связано с тем, что в ходе плавления частицы ПЭО находятся под воздействием двух противоположно направленных механических сил: адгезии, способствующей склеиванию с поверхностью, и когезии, вызывающей спекание частиц в единый монолит. Баланс сил зависит от насыпной плотности порошков, размеров частиц и формы образующихся из частиц конгломератов. Эти показатели, как правило, варьируют в широких пределах, что приводит к появлению упругоэластических деформаций полимерных цепей и отражается на скорости реакции.

При окислении наиболее равновесных в термомеханическом отношении пленок расплавленного ПЭО скорость поглощения кислорода v_3 выходит на постоянный уровень значительно раньше, чем достигается максимальная концентрация РООН, и выход гидропероксида

$$\varphi = \frac{v_{[\text{РООН}]_3}}{v_3} = 0.6$$

остается неизменным несмотря на экстремальный характер изменения концентрации РООН в ходе реакции (рис. 4, 15).

Согласно экспериментальным данным¹⁹, процесс окисления ПЭО при 99°C характеризуется значениями $v_3 = 1.5$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$ и $v_{[\text{РООН}]_3} = 0.9$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$. Разность $v_3 - v_{[\text{РООН}]_3} = 0.6$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$ почти точно равна суммарному расходованию кислорода на образование летучей карбоновой кислоты (0.2 моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$) и сложноэфирных полимерных группировок (0.35 моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$). В то же время процесс накопления полимерных альдегидов протекает с высокой скоростью (5 моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ ч $^{-1}$) без присоединения газофазного кислорода к макромолекулам.

Отметим, что окисление ПЭО в хлорбензоле и дихлорбензоле ($75-95^\circ\text{C}$) протекает по механизму гомогенной цепной реакции с квадратичным обрывом реакционных цепей,⁶⁰

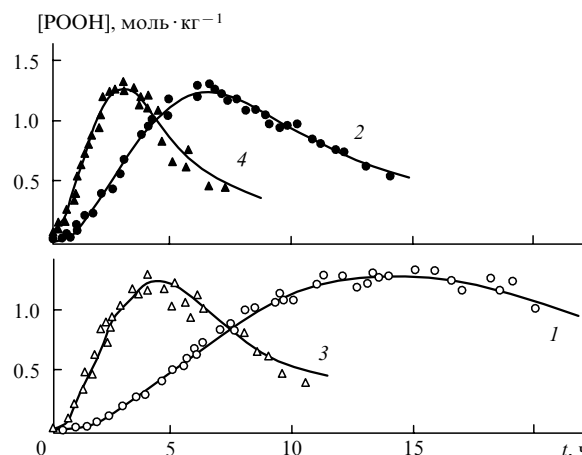
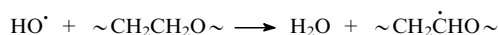
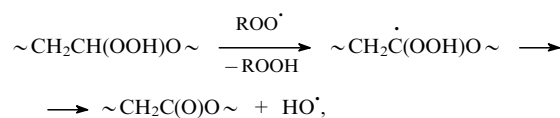


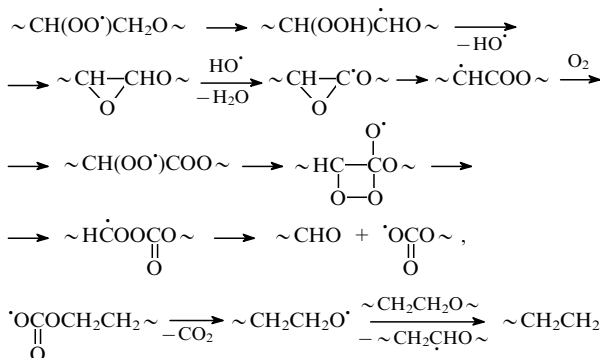
Рис. 15. Расчетные кривые накопления гидропероксида в ходе окисления расплавленного ПЭО на воздухе при температурах 80 (1), 90 (2), 95 (3) и 99°C (4) (точки — экспериментальные данные из работы¹⁸).

что было доказано с применением инициатора — азобисизобутиронитрила. При небольшой глубине протекания иницированной реакции количество образовавшегося РООН почти точно совпадает с количеством поглощенного кислорода, что свидетельствует о незначительном вкладе тех реакций алкильных и пероксильных макрорадикалов, которые приводят к разрыву полимерных цепей.

В ходе иницированного окисления растворенного ПЭО образуются сложноэфирные группировки. Начальная скорость их образования близка к нулю, но увеличивается по мере накопления РООН до стационарной величины.⁶¹ Такая закономерность свидетельствует, во-первых, о протекании индуцированного разложения гидропероксида



(ROO^\bullet — пероксильный радикал инициатора), а во-вторых, об относительно низкой вероятности актов α - и β -изомеризации. Акты β -изомеризации все же протекают, хотя и с невысокой скоростью, обеспечивая разрыв срединных связей в макромолекулах:

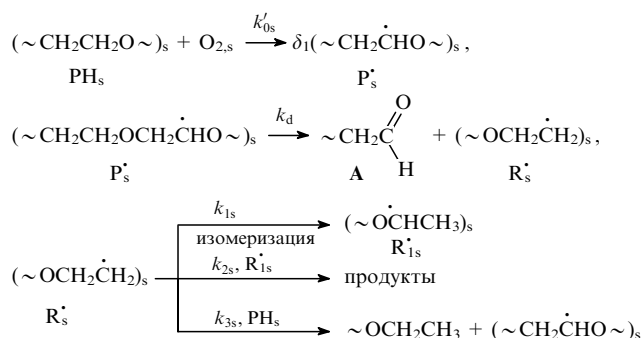


Подчеркнем, что скорость деструкции макромолекул ПЭО в растворах невелика и снижается в ходе реакции.⁶¹

Окисление низкомолекулярного расплавленного ПЭО ($M_n = 6000$), в отличие от растворов ПЭО, даже при высокой температуре (145°C) сопровождается интенсивным образованием воды и сложноэфирных группировок (при низкой

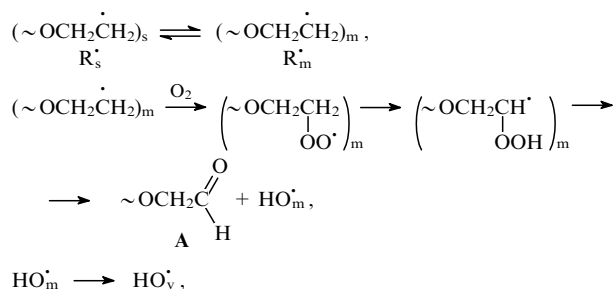
концентрации POOH). По-видимому, в этих условиях не происходит разрыв макромолекул по серединным связям.⁶² Такие разрывы не наблюдались и в процессе окисления расплавленного низкомолекулярного тетраэтиленгликоля — гомолога ПЭО.⁶³ Различие в протекании окислительных процессов в растворах и расплавах обусловлено, по-видимому, высокой концентрацией в расплавах СН₂-групп и доминирующей ролью межмолекулярного продолжения окислительных цепей. В растворах ПЭО частота контактов между разными макромолекулами значительно ниже, чем в расплавах, поэтому увеличивается роль внутримолекулярных окислительных реакций.

Для расплавленного высокомолекулярного ПЭО, в отличие от низкомолекулярного гомолога, характерно весьма интенсивное расщепление полимерных цепей в условиях окисления, причем, что важно, без химического связывания молекулярного кислорода. Такую особенность можно объяснить тем, что длинные молекулы ПЭО образуют в расплаве гетерофазные губчатые мицеллы, в которых имеются зоны с достаточно крупными супернанопорами. В этих зонах молекулы кислорода основное время пребывают в адсорбированном состоянии на стенках пор, что позволяет образовавшимся на полимерных s-сегментах алкильным макрорадикалам реагировать, не окисляясь. С учетом сказанного, по аналогии с механизмом окисления полиолефинов, можно предложить следующую схему реакций, протекающих в s-зоне:

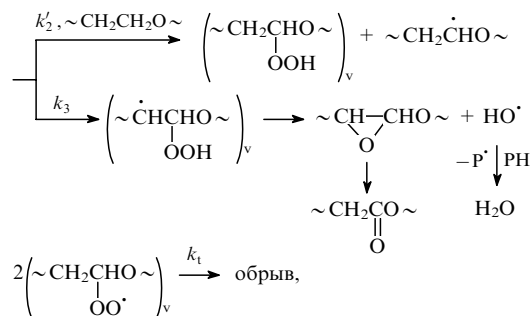
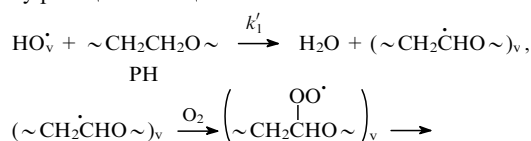


Здесь, в отличие от рассмотренной ранее схемы, учтено участие концевых радикалов R'_s в актах продолжения реакционных цепей с образованием радикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HO}\sim$, которые затем диссоциируют с образованием альдегидов.

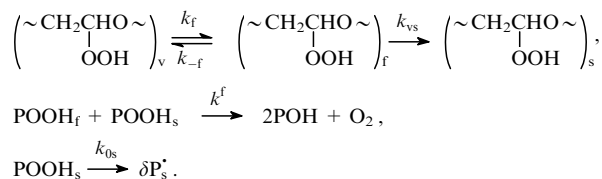
Полная схема процесса окисления включает в себя также схему межзонной химической индукции



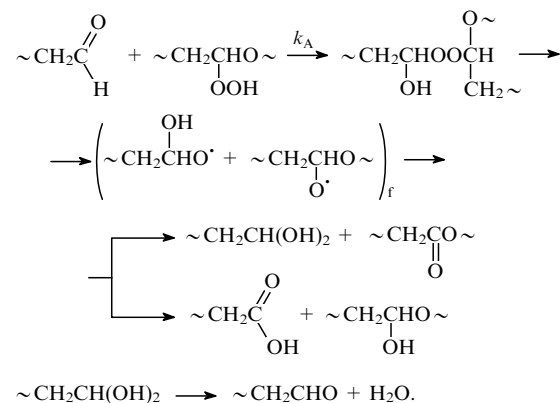
схему реакционных цепей окисления в v-зонах



и схему актов заселения s-зон гидропероксидом



Главные различия механизмов окисления ПЭО и полиолефинов связаны с цепной реакцией образования альдегидов в s-зоне и с рассмотренной ниже реакцией разложения гидропероксида через промежуточную стадию конденсации альдегидов с POOH:



Согласно данной схеме, в расплаве ПЭО одновременно с регенерацией альдегидов могут накапливаться карбоновые кислоты, тоже катализирующие разложение POOH. Однако их количество существенно меньше количества альдегидов, и их каталитическая роль, скорее всего, невелика.

Данная гетерофазная схема позволяет объяснить существование при окислении ПЭО макроскопических периодов индукции, автоускорения и стационарного окисления с нулевым порядком по гидропероксиду. Однако дифференциальное кинетическое уравнение, описывающее изменение концентрации POOH, несколько отличается от соответствующего уравнения для полиолефинов.

Применяя условие стационарной концентрации к фигурирующим в s-схеме свободным радикалам, нетрудно найти выражение для скорости накопления альдегидов (A):

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = k_d[P'_s] = \frac{k_{3s}[PH_s]v_i}{2k_{1s}},$$

где v_i — скорость зарождения свободных радикалов в s-зонах.

В силу высокой реакционной способности СН-связей процесс окисления ПЭО быстро переходит из периода индукции в стадию автоускорения, когда начинает действовать соотношение

$$v_i = \delta k_{0s}[POOH]_s = \frac{\delta k_{0s}k_{vs}k_f[POOH]_v}{k_{-f}k_{0s} + k^fk_f[POOH]_v}.$$

Подставляя это соотношение в выражение для скорости v_A и учитывая условие $k_{-f}k_{0s} < k^f k_f[\text{POOH}]_v$ (этап автоускорения значительно короче последующих стадий процесса), получаем упрощенное уравнение для вычисления скорости накопления альдегидов

$$v_A = k_{3s}[\text{PH}_2] \frac{\delta k_{0s} k_{vs}}{2k_{1s} k^f} = v_{A,3},$$

где $v_{A,3}$ — максимальная постоянная скорость накопления альдегидов на третьем этапе окисления.

Уравнение суммарной скорости изменения концентрации POOH в реакции окисления ПЭО имеет вид

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = \frac{v_{[\text{POOH}],3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} - k_A[\text{POOH}][A], \quad (19)$$

где k_A — эффективная константа скорости реакции конденсации. Подставляя в выражение (19) концентрацию альдегида

$$[A] = v_{A,3}t = k_{3s}[\text{PH}_2] \frac{\delta k_{0s} k_{vs}}{2k_{1s} k^f} t,$$

получим окончательную формулу для вычисления скорости накопления POOH

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = \frac{v_{[\text{POOH}],3}}{(1 + C/[\text{POOH}])^{0.5}} - K[\text{POOH}]t,$$

где

$$K = k_A k_{3s}[\text{PH}_2] \frac{\delta k_{0s} k_{vs}}{2k_{1s} k^f}. \quad (20)$$

На интегральные кривые, рассчитанные по уравнению (20) с помощью метода Рунге–Кутты, хорошо ложатся точки, отвечающие экспериментальным данным, полученным в работе¹⁸ (рис. 15). При расчете кривых, представленных на рис. 15, были использованы значения $C = 0.08 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $[\text{POOH}]_i = 0.02 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (концентрация POOH в конце периода индукции) и следующие кинетические параметры:

$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$v_{[\text{POOH}],3}, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$K, \text{ ч}^{-2}$
80	1.5	0.184	0.0105
90	0.7	0.40	0.0504
95	0.4	0.60	0.122
99	0.25	0.90	0.263

Последние отвечают обобщенным формулам вида:

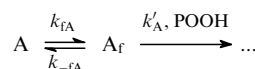
$$\begin{aligned} \tau &= 3.7 \cdot 10^{-13} \exp(-97400/RT) \text{ мин}, \\ v_{[\text{POOH}],3} &= 1.0 \cdot 10^{11} \exp(-91400/RT) \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}, \\ K &= 1.42 \cdot 10^{21} \exp(-180600/RT) \text{ мин}^{-2}. \end{aligned}$$

Найденная в работе¹⁹ экспериментальная зависимость скорости поглощения кислорода v_3 от давления кислорода P_{O_2} при 95°C описывается теоретическим уравнением гетерофазного процесса (см. гл. IV)

$$v_3 = \frac{aP_{\text{O}_2}^{0.5}}{(b + P_{\text{O}_2})^{0.5}},$$

где $a = 0.79 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, $b = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$.

Что касается механизма каталитического разложения POOH, то можно полагать, что концевые альдегидные группы, отличающиеся от срединных звеньев более высокой флуктуационной подвижностью, будут иметь преимущество в процессах структурно-механического сближения с ООН-группами, которые локализируются в большей степени на срединных звеньях макромолекул. В этом случае эффективная константа скорости реакции конденсации



будет иметь вид

$$k_A = \frac{k'_A k_{fA}}{k_{-fA}}, \quad (21)$$

где k_{fA} и k_{-fA} — соответственно частоты флуктуационного возбуждения и дезактивации v-нанопор, содержащих альдегидные группы, а k'_A — квазиэлементарная константа, которой отвечает энергия активации E'_A .

Энергию активации E'_A можно оценить, используя приведенное выше выражение для константы k_A , входящей в выражение для K . Для этого умножим числитель и знаменатель этого выражения на k_f и заменим k_A на его значение из уравнения (21)

$$K = \frac{k'_A k_{fA} k_{3s}[\text{PH}_2] \delta k_{0s} k_{vs} k_f}{2k_{-fA} k_{1s} k^f k_f}.$$

Предположим, что реакции с отщеплением атомов водорода (в схеме им соответствуют константы k_{1s} и k_{3s}) имеют практически одинаковые энергии активации ($E_{1s} \approx E_{3s}$). Имея в виду, что константа C не зависит от температуры, и предполагая равенство нулю энергии активации «схлопывания» возбужденных нанопор ($E_{-f} = E_{-fA} \approx 0$), получаем равенство $E_{0s} = E^f + E_f$. Обратившись к выражению для константы K , находим, что связанная с K эффективная энергия активации ($E_K = 180.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) представляет собой сумму величин

$$E_K = E'_A + E_{fA} + E_{vs} + E_f.$$

Отсюда

$$E'_A = 180.6 - E_{fA} - E_{vs} - E_f.$$

Поскольку флуктуационные акты возбуждения нанопор и миграции ООН-групп (с константами k_f , k_{fA} , k_{vs}) лимитируются³³ кинетическими скачками сегментов цепей ПЭО, а энергия активации этого процесса составляет $\sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, получим для E'_A значение $\sim 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которое находится в ряду значений эффективной энергии активации соответствующего жидкофазного превращения.⁶⁴

Результаты расчетов позволяют сделать несколько выводов.

1. Тот факт, что кинетика накопления POOH в расплаве ПЭО при $80-100^\circ\text{C}$ описывается единым кинетическим уравнением (20) гетерофазного процесса, свидетельствует о быстром восстановлении структуры каркасно-мицеллярных s-зон в ходе окисления, несмотря на деструкцию s-звеньев макромолекул с образованием альдегидов.

2. Полиэтиленоксид окисляется намного быстрее, чем полипропилен, хотя эффективные энергии активации ($E_{[\text{POOH}]}$) в обоих случаях близки (90 и $91.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для ИПП-3 и ПЭО соответственно). Это объясняется значительным различием предэкспоненциальных множителей в выражениях для скорости окисления $v_{[\text{POOH}],3}$ (соответствующие множители равны $1.93 \cdot 10^9$ и $1.0 \cdot 10^{11} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) и является, скорее всего, следствием особенностей гетерогенного механизма обрыва окислительных цепей.

Согласно уравнению (17), константа гетерогенной реакции обрыва цепей k_f включает ряд парциальных структурно-механических констант, которые напрямую связаны с флуктуационной активностью звеньев губки в мицеллярных зернах полимерной матрицы. Для ПЭО, отличающегося от ИПП-3 отсутствием заместителей и наличием большого числа полярных эфирных связей и, следовательно, высокой плотностью межмолекулярных ассоциативных контактов, перестройка губки в ходе объемных пульсаций нанопор,

по-видимому, затруднена. Это должно выражаться либо в уменьшении вероятности образования пары пероксидов в одной нанопоре, либо в увеличении вероятности выхода пероксидов из промежуточных радикальных пар.

Подчеркнем также, что энергия активации окисления расплавленного ПЭО ниже энергии активации окисления раствора ПЭО в трихлорбензоле,⁶² которая равна 147 кДж·моль⁻¹. Это указывает на отсутствие в растворе молекулярно-губчатой структуры, характерной для блочного полимера.

VII. Особенности инициированного окисления полимеров

Инициаторы находят широкое применение в практике кинетических исследований окисления полимеров. Считается, что с их помощью можно на определенное время стабилизировать скорость инициирования (v_{i0}) превращений, обеспечивая режим цепной неразветвленной реакции. При этом исследователи, опирающиеся на теорию гомогенного жидкофазного окисления, часто ограничиваются измерением скорости поглощения кислорода.⁸ Путем расчетов, проводимых на основе гомогенных схем, находят кажущуюся длину окислительных цепей и другие кинетические показатели, позволяющие расчетным путем строить начальные отрезки кинетических кривых поглощения кислорода, а также более или менее удачно сравнивать результаты, полученные разными авторами.

Подход к окислению полимеров как к гомогенному процессу ограничивает возможности применения метода инициирования в кинетических исследованиях рядом условий.⁸ В частности, необходимо, чтобы за время проведения опыта (t) инициатор оставался главным источником радикалов (т.е. выполнялось условие $v_{i0} > k_i[\text{РООН}]$) и допустимый рабочий интервал времени, оцениваемый по неравенству $k_i t < 1$, составлял ~ 1000 с. Ограничения, накладываемые на параметры процессов с участием инициаторов, фактически приводят к сугубо формальному математическому описанию короткого этапа процесса. Фактически это описание подгоняют под известные схемы гомогенной реакции.

Между тем, как мы уже видели, кинетические особенности полимерного процесса не укладываются в рамки гомогенной реакционной модели. В предыдущих разделах был раскрыт механизм чередования макроскопических этапов окисления, обусловленный функционированием в полимерах «структурно-кинетического фильтра», ограничивающего перемещение свободных радикалов и гидропероксида между структурными зонами матрицы. Такой структурный фильтр действует и в случае инициированного окисления ПЭО и полиолефинов.^{15, 19, 20} Благодаря его существованию введение инициаторов, сокращающих время достижения максимальной скорости цепной реакции, не вызывает увеличения максимальной скорости, причем избыток инициатора либо расходуется впустую (рис. 4, 5), либо даже понижает скорость окисления.¹⁹

Следует отметить, что кинетические особенности инициированного окисления полимеров можно раскрыть гораздо полнее, если анализировать их с помощью гетерофазных моделей.

1. Эффекты структурного фильтра

О наличии структурного фильтра, ограничивающего передачу радикалов, образующихся при распаде инициатора, свидетельствуют, например, кинетические кривые изменения суммарной концентрации пероксидных соединений в окисляющихся на воздухе при 100°C в присутствии дибензоилпероксида образцах ИПП²¹ (см. рис. 5). В отсутствие БП процесс окисления ИПП при 100°C характеризуется продолжительным периодом индукции

(~ 35 ч). При наличии БП период индукции исчезает, однако дибензоилпероксид, легко диссоциирующий и обеспечивающий гораздо более высокую скорость инициирования реакции в гомогенных растворах по сравнению с РООН, не реализует в полной мере своего потенциала в качестве источника свободных радикалов. Кривые 1, 2 на рис. 5 свидетельствуют, что БП значительно ускоряет окисление ИПП, но при достаточно высоком его содержании функция лидирующего инициатора быстро переходит к гидропероксиду, а сам БП становится неэффективным балластом.

Казалось бы, непроизводительная потеря инициатора обусловлена «клеточным эффектом», который рассматривается в литературе как аналог гомогенно-жидкофазного эффекта Франка–Рабиновича.⁸ Однако такой подход не позволяет объяснить вид кривых на рис. 5. В частности, кривая 2 показывает, что процесс накопления РООН идет с постоянной скоростью уже с самого первого момента, когда БП только начинает распадаться (кривая 3).

С одной стороны, можно предположить, что в окислении ИПП активность проявляет лишь первая, весьма небольшая порция инициатора, а после ее распада процесс инициируется только гидропероксидом. В таком случае подавляющее количество БП должно находиться как бы внутри предельно жестких «клеток», не дающих выхода свободным радикалам в объем полимерной матрицы. При этом БП будет расходоваться совершенно впустую.

С другой стороны, можно с тем же успехом предположить, что БП генерирует свободные радикалы в объеме матрицы на всем протяжении процесса его разложения и что он не теряет свою инициирующую активность в самом начале. В таком случае изначальное постоянство скорости накопления РООН (кривая 2) в условиях непрерывного разложения БП (кривая 3) можно истолковать как свидетельство вначале низкого, а затем непрерывно возрастающего в ходе реакции выхода свободных радикалов БП из «гомогенно-жидкофазных клеток» в объем матрицы. Нетрудно заметить, что эти две «клеточные» модели взаимно исключают друг друга.

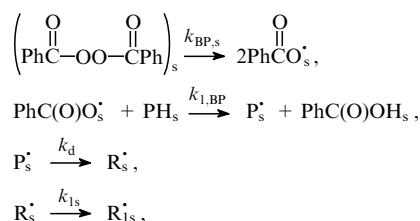
Кроме того, гомогенная модель окисления не дает ответа на вопросы о том, почему скорость накопления РООН при достаточной большой начальной концентрации БП (кривая 2) остается неизменной и после его полного разложения, а также почему отвечающие прямолинейным участкам кривых 1, 2 скорости накопления РООН одинаковы и не увеличиваются при возрастании его концентрации.

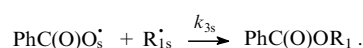
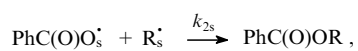
Подобные «аномалии» кинетических кривых, приведенных на рис. 5, получают объяснение в рамках модели гетерофазно-сопряженных s- и v-реакционных цепочек. При этом нужно иметь в виду, что молекулы инициатора распадаются преимущественно в s-зонах молекулярно-губчатых мицелл,^{16, 38, 65} куда они попадают в результате межзонного обмена. Концентрация БП в s-зонах равна

$$c_s = \frac{K_e c}{\beta},$$

где K_e — константа равновесия процесса обмена молекулами БП между зонами, c — общая концентрация БП в расчете на общую массу образца, β — доля некристаллической полимерной фазы.

При отсутствии РООН в полимере в начальный период времени в s-зоне протекают следующие реакции:





Согласно этой схеме половина радикалов БП присоединяется к макромолекулам полипропилена с образованием соединений PhC(O)OR и PhC(O)OR_1 .⁶⁵

В соответствии с данной схемой концентрации радикалов R_s^{\bullet}

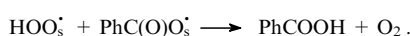
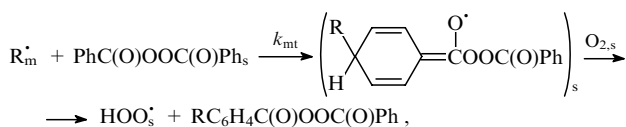
$$[\text{R}_s^{\bullet}] = \frac{k_{\text{BP},s}c_s}{(k_{1s} + k_{2s}k_{\text{BP},s}c_s/k_{1,\text{BP}})},$$

отвечающих за индукцию окислительных цепей в v -зонах, растет по мере увеличения концентрации БП в полимере, достигая при большой концентрации c своего предела

$$[\text{R}_s^{\bullet}]_{\text{lim}} = \frac{k_{1,\text{BP}}}{k_{2s}}.$$

Вследствие этого скорость инициирования окислительных цепей в v -зонах также достигает предельной величины при большой концентрации БП, благодаря чему эффект «узкого горла» на стадии межзонного процесса передачи свободных валентностей проявляется весьма наглядно в виде непроизводительной потери большого количества инициатора.

Акты s,v -трансляции радикалов связаны, как известно, с осцилляциями концевых радикалов R_s^{\bullet} между каркасными s -доменами и пустотами нанопор. В отсутствие БП s,v -передача осуществляется благодаря взаимодействию радикалов R_m^{\bullet} с кислородом (см. гл. IV). Однако радикалы R_m^{\bullet} обладают высокой реакционной способностью и по отношению к фенильным кольцам БП.^{16, 38, 65} Образующиеся в результате этой реакции σ -комплексы легко окисляются кислородом с выделением свободных гидропероксидов HOO^{\bullet} , участвующих в актах гибели s -радикалов:



Таким образом, при изначальном отсутствии ROOH и высоком содержании БП в полимере следует ожидать не только достижения предельной скорости межзонной химической индукции, но и снижения скорости окисления за счет конкурентного акцептирования свободных валентностей дибензоилпероксидом на стадии самой s,v -передачи (в «узком горле»).

Принимая во внимание высказанные выше соображения, а также рассмотренную в гл. IV схему окислительных v -цепей, получаем следующие выражения для начальных скоростей инициированного накопления гидропероксида ($v_{[\text{ROOH}],\text{BP}}$) и поглощения кислорода (v_{BP}):

$$v_{[\text{ROOH}],\text{BP}} = k_2[\text{POO}^{\bullet}] = k_2 \left(\frac{v_{\text{tr,BP}}}{k_t''} \right)^{0.5},$$

$$v_{\text{BP}} = (k_2 + \eta k_3)[\text{POO}^{\bullet}] = \frac{k_2 v_{\text{tr,BP}}^{0.5}}{\varphi k_t''^{0.5}},$$

где

$$v_{\text{tr,BP}} = k_{\text{tr}}[\text{R}_m^{\bullet}][\text{O}_{2,s}] = \frac{k_m k_{\text{BP},s} c_s P_{\text{O}_2}}{(b + b_1 c_s + P_{\text{O}_2})(k_{1s} + b_2 c_s)} \quad (22)$$

($b_1 = k_{\text{mt}}(\gamma_s k_{\text{tr}})^{-1}$, $b_2 = k_{2s} k_{\text{BP},s} k_{1,\text{BP}}^{-1}$). Согласно уравнению (22), при достаточно низкой концентрации БП в полимере должно выполняться соотношение

$$v_{\text{BP}} \sim \frac{v_{\text{tr,BP}}^{0.5}}{k_t''^{0.5}} \sim (k_i c)^{0.5},$$

где $k_i = k_{\text{BP},s} K_e \beta^{-1}$. Оно действительно выполняется, что подтверждено экспериментально. Обычно соотношение $v_{\text{BP}} \sim (k_i c)^{0.5}$ трактуют в рамках гомогенных реакционных схем,⁸ хотя, по сути, оно относится к частному случаю гетерофазного процесса.

Из уравнения (22) вытекает, что при низких концентрациях инициатора (c_s) начальная скорость поглощения кислорода v_{BP} должна возрастать при повышении давления P_{O_2} , пока выполняется условие $(b + b_1 c_s) \leq P_{\text{O}_2}$ и пока не будет достигнуто предельное значение $v_{\text{BP},\text{lim}}$. С увеличением концентрации БП в полимере вид кривой $v_{\text{BP}} = f(P_{\text{O}_2})$ должен изменяться довольно сложным образом. В некотором интервале возрастающих концентраций инициатора c предельная скорость $v_{\text{BP},\text{lim}}$ будет повышаться, но одновременно будет увеличиваться и интервал изменения v_{BP} при возрастании давления от 0 до значения $P_{\text{O}_2,\text{lim}}$. Именно такая картина наблюдалась в условиях окисления полипропилена при невысоких концентрациях БП.^{8, 66} Кроме того, при очень большой концентрации БП, согласно уравнению (22), можно ожидать даже снижения $v_{\text{BP},\text{lim}}$.

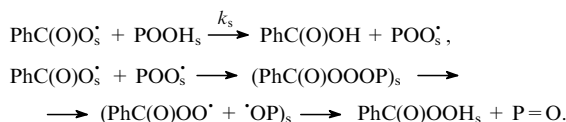
Отметим, что логика рассуждений, принятая в работах^{8, 66}, основывалась на постулатах гомогенной реакционной модели и преследовала цель объяснить наблюдаемую трансформацию кривых зависимости скорости окисления от давления O_2 наличием диффузионных затруднений для поглощения кислорода. Гетерофазная же модель связывает данную картину с эффектом «узкого горла», действующим и в отсутствие диффузионных затруднений.

В монографии⁸ описан один из методов определения кинетических параметров, перенесенный в рассматриваемую область из практики гомогенного окисления, а именно метод смешанного инициирования, который предполагает аддитивность скоростей реакций, инициированных гидропероксидом и примесным инициатором. В рамках гетерогенной схемы общую скорость процесса можно представить в виде суммы скоростей передачи свободных валентностей через структурное «узкое горло» $v_{\Sigma} \sim (v_{\text{tr,BP}} + v_{\text{tr,2}})^{0.5}$. При этом кинетика поглощения кислорода формально будет соответствовать закономерностям гомогенной реакции. Вместе с тем такая аддитивность скоростей часто не соблюдается вследствие взаимодействия ROOH и инициатора в s -зонах губчатых мицелл. Ниже рассмотрены механизмы этого взаимодействия и обусловленные им кинетические особенности инициированного процесса окисления полимеров.

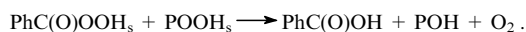
2. Блокировка инициатора гидропероксидом

Выше были рассмотрены закономерности снижения эффективности инициирования по механизму «автоблокировки» при достаточно высоком содержании инициатора (БП). Этот механизм предусматривает захват радикалов R_s^{\bullet} , отвечающих за межзонную химическую индукцию, первичными радикалами $\text{PhC(O)O}_s^{\bullet}$ и самим дибензоилпероксидом. Однако особенности инициированного процесса этим не исчерпываются. Действительно, из рис. 5 (кривая 2) видно, что при высоком содержании БП скорость окисления не только с самого начала достигает максимально возможной величины, но и не изменяется далее в ходе разложения БП и накопления ROOH . Иначе говоря, главным инициатором быстро становится ROOH (отметим, что роль гидропероксида как ограничителя эффективности инициаторов четко прослеживается и в экспериментах с инициаторами, трудно поддающимися диссоциации^{15, 19, 21}).

После появления в s -зоне ROOH , помимо описанных выше (см. раздел VII.1) реакций, протекают также реакции акцептирования гидропероксидом свободных радикалов инициатора с последующими актами рекомбинации и диспропорционирования



В свою очередь, надбензойная кислота реагирует с гидропероксидом без образования свободных радикалов



Принимая во внимание схемы s,v-передачи радикалов, а также схемы окислительных цепей в v-зонах, акты миграции гидропероксида и его собственные превращения, можно выразить скорость поглощения кислорода в виде

$$v_{\Sigma} = (k_2 + \eta k_3)[\text{POO}\cdot] = \frac{k_2}{\varphi} \left(\frac{v_{\text{tr},\Sigma}}{k_t''} \right)^{0.5},$$

где величина

$$\begin{aligned} v_{\text{tr},\Sigma} &= \frac{k_m P_{\text{O}_2}}{k_{1s}(b + P_{\text{O}_2})} \left(\frac{k_{1,\text{BP}} k_{\text{BP},s} c_s}{k_{1,\text{BP}} + k_s [\text{POOH}]_s} + \delta k_{0s} [\text{POOH}]_s \right) = \\ &= k_t'' [\text{POO}\cdot]^2 \end{aligned} \quad (23)$$

отвечает условию невысокой концентрации БП ($b_1 c_s < b$, $b_2 c_s < k_{1s}$).

В самом начале окисления, когда концентрация $[\text{POOH}]_s$ близка к нулю и выполняются соотношения $k_{1,\text{BP}} > k_s [\text{POOH}]_s$ и $k_{\text{BP},s} c_s > \delta k_{0s} [\text{POOH}]_s$, выражение (23) упрощается, принимая вид

$$v_{\text{tr},\text{BP}} = \frac{k_m P_{\text{O}_2} k_{\text{BP},s} c_s}{(b + P_{\text{O}_2}) k_{1s}} = k_t'' [\text{POO}\cdot]^2,$$

а скорость поглощения кислорода определяется уравнением

$$v_{\text{BP}} = A (k_{\text{BP},s} c_s)^{0.5} \sim (k_1 c)^{0.5},$$

где

$$A = \frac{k_2}{\varphi} \left[\frac{k_m P_{\text{O}_2}}{(b + P_{\text{O}_2}) k_{1s} k_t''} \right]^{0.5}.$$

Это уравнение согласуется с экспериментальными данными, полученными при невысоких скоростях разложения инициатора.^{8, 19}

После заселения s-зон гидропероксидом он становится главным инициатором. Поскольку бензоилокислы отрывают водород от ООН-групп в сотни раз быстрее, чем от СН-групп,¹⁶ обеспечивая выполнение неравенства $k_{1,\text{BP}}(k_s [\text{POOH}]_s)^{-1} \ll 1$, то формулу (23) можно преобразовать к виду

$$v_{\text{tr},\Sigma} = \frac{k_m P_{\text{O}_2} \delta k_{0s} [\text{POOH}]_s}{k_{1s}(b + P_{\text{O}_2})}.$$

В результате скорость окисления будет описываться формулой

$$v_{\Sigma} = A (\delta k_{0s} [\text{POOH}]_s)^{0.5}. \quad (24)$$

Для определения концентрации $[\text{POOH}]_s$, входящей в уравнение (24), приведенные выше реакции с участием POOH необходимо дополнить реакциями собственных превращений гидропероксида (см. раздел IV.2). В этом случае получаем выражение

$$[\text{POOH}]_s = \frac{k_{\text{vf}} [\text{POOH}]}{k_{0s} + k^{\text{ff}} [\text{POOH}] + 2k_s k_{\text{BP},s} c_s / (k_{1,\text{BP}} + k_s [\text{POOH}]_s)},$$

которое можно упростить. Приняв, что $k_{1,\text{BP}} \ll k_s [\text{POOH}]_s$ (это означает, что гидропероксид, находящийся в s-зоне, акцептирует почти все радикалы примесного инициатора), путем тождественного преобразования получим

$$[\text{POOH}]_s = \frac{k_{\text{vf}} [\text{POOH}] - 2k_{\text{BP},s} c_s}{k_{0s} + k^{\text{ff}} [\text{POOH}]}.$$

Здесь k_{vf} и k^{ff} — константы, отвечающие соответственно переходу $\text{POOH}_v \longrightarrow \text{POOH}_s$ и реакции $\text{POOH}_v + \text{POOH}_s$, которые осуществляются через возбужденную v-нанопору (детальный механизм этого процесса см. в разделе IV.2), $[\text{POOH}] \approx \beta [\text{POOH}]_v$.

Подставив найденную концентрацию $[\text{POOH}]_s$ в уравнение (24), можно определить скорость поглощения кислорода на этапе, когда действуют два источника свободных радикалов:

$$v_{\Sigma} = A \left(\delta k_{0s} \frac{k_{\text{vf}} [\text{POOH}] - 2k_{\text{BP},s} c_s}{k_{0s} + k^{\text{ff}} [\text{POOH}]} \right)^{0.5}.$$

Из полученного выражения следует, что в ходе накопления гидропероксида в полимере скорость окисления увеличивается до определенного предела, достигаемого при соотношении $k_{0s} < k^{\text{ff}} [\text{POOH}]$:

$$v_{\text{max}} = A \left(\delta k_{0s} \frac{k_{\text{vf}} [\text{POOH}] - 2k_{\text{BP},s} c_s}{k^{\text{ff}} [\text{POOH}]} \right)^{0.5}. \quad (25)$$

Если вычитаемое в уравнении (25) достаточно мало, реакция приобретает нулевой порядок как по инициатору, так и по гидропероксиду. В этом случае

$$v_{\text{max}} = A \left(\frac{\delta k_{0s} k_{\text{vf}}}{k^{\text{ff}}} \right)^{0.5}.$$

Это подтверждается экспериментальными результатами, полученными в работах^{15, 19, 21}.

Если же вычитаемое в уравнении (25) велико, что имеет место при достаточно высокой скорости диссоциации инициатора ($k_{\text{BP},s} c_s \sim k_i c$), то оно вносит свой вклад в снижение стационарной скорости окисления. Реально это наблюдалось в опытах на образцах легко окисляющегося ПЭО: увеличение концентрации БП от 0.12 до 0.38 моль · кг⁻¹ вызывало снижение скорости поглощения кислорода в 1.4 раза.¹⁹ Такой результат выглядит парадоксальным, но он находит ясное физическое объяснение в рамках гетерофазной схемы, свидетельствуя о непроизводительном для окисления взаимодействии двух источников свободных радикалов.

В предложенной нами схеме к непроизводительной потере радикалов можно отнести образование надбензойной кислоты в актах диспропорционирования, а также ее безрадикальную реакцию с POOH . Можно допустить также возможность безрадикального бимолекулярного разложения надбензойной кислоты по аналогии с гетерогенной реакцией $\text{POOH}_f + \text{POOH}_s$ или, например, с известными реакциями разложения *трет*-бутилгидропероксида⁶⁷ и ароматического дигидропероксида⁶⁸ в жидких растворах.

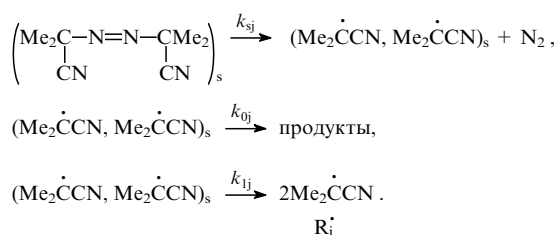
В этой связи можно по-новому взглянуть на известный факт замедления инициированного окисления полипропилена и полиэтилена примесями кумилгидропероксида⁸ (инициатор — БП). Скорее всего, это происходит вследствие снижения скорости инициирования ($v_{\text{tr},\Sigma}$) окислительных v-цепей по причине непроизводительной потери зарождаемых в s-зонах радикалов. Во всяком случае, идея об ускорении обрыва окислительных цепей вследствие вовлечения в этот процесс подвижных кумилпероксидов⁸ представляется не слишком убедительной из-за крайне низкой скорости инъекции свободных валентностей в v-зоны. На наш взгляд, в s-зонах значительно более благоприятные условия для перехвата свободных радикалов БП молекулами примесного кумилгидропероксида и для непроизводительного (в отношении окислительных цепей) взаимодействия этих реагентов.

3. Синергизм действия гидропероксида и инициатора

Накапливающийся в полимере гидропероксид способен в определенных случаях увеличивать эффективность действия примесного инициатора. Об этом свидетельствует тот факт, что гидропероксид оказывает стимулирующее воздействие на такой инициатор, как азобисизобутиронитрил (АИБН),⁶⁹ хотя этот эффект не был понят самими исследователями. Было установлено, что скорость поглощения кислорода твердым ИПП при 82°С в присутствии $7.5 \cdot 10^{-2}$ моль · кг⁻¹ АИБН увеличивается с самого первого момента, пока не достигнет постоянной величины, превышающей начальную в 4–7 раз. Такое увеличение противоречит представлению⁸ об обязательном постоянстве скорости окисления при неизменной скорости инициирования. Между тем скорость окисления предварительно окисленных образцов ИПП, содержащих $5 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹ РООН и $7.5 \cdot 10^{-2}$ моль · кг⁻¹ АИБН, с самого начала равна стационарной скорости окисления изначально неокисленного ИПП.

Найденные ингибиторным методом (по расходованию стабильных нитроксильных радикалов) скорости зарождения радикалов в реакциях диссоциации РООН и АИБН составили $7.5 \cdot 10^{-9}$ и $7.5 \cdot 10^{-7}$ моль · кг⁻¹ · с⁻¹ соответственно. Исходя из этих значений и основываясь на гомогенной модели реакции, авторы работы⁶⁹ сделали вывод, что за инициирование отвечает практически один АИБН, а гидропероксид обеспечивает разветвление окислительных цепей, и эффективно уменьшает константу скорости обрыва этих цепей, увеличивая их длину. Последний вывод был подвергнут критике со стороны авторов книги⁵, которые доказали независимость константы скорости обрыва окислительных цепей в ИПП от содержания РООН. Эта независимость подтверждается, в частности, постоянством скорости радиационного окисления ИПП. При использовании других инициаторов (например, БП и дикумилпероксида) также не было выявлено⁸ заметного изменения константы скорости обрыва окислительных цепей в результате накопления РООН.

Дискуссия по поводу «АИБН-эффекта»^{5,8} не позволила выявить его механизм, так как обсуждение велось в рамках не адекватной данному случаю гомогенной модели. Если же рассматривать механизм инициирования АИБН в рамках гетерофазной модели, то нужно выделить две скорости инициирования: 1) найденную ингибиторным методом скорость зарождения свободных радикалов, которая относится к процессу, локализованному в s-зонах мицеллярной губки, и 2) значительно более низкую скорость инициирования (а также и обрыва) собственно окислительных цепей, продолжающихся в v-зонах. В этом случае существо обсуждаемого АИБН-эффекта можно объяснить следующим образом. Распадаясь в s-зонах губчатых мицелл, АИБН генерирует алкильные цианизопротильные радикалы R_j^\bullet , которые легко взаимодействуют с нитроксильными стабильными радикалами, но практически не активны по отношению к макромолекулам. Первичные радикалы R_j^\bullet частично погибают, не покидая радикальной пары, а частично окисляются с образованием активных пероксидов, взаимодействующих с макрорадикалами.

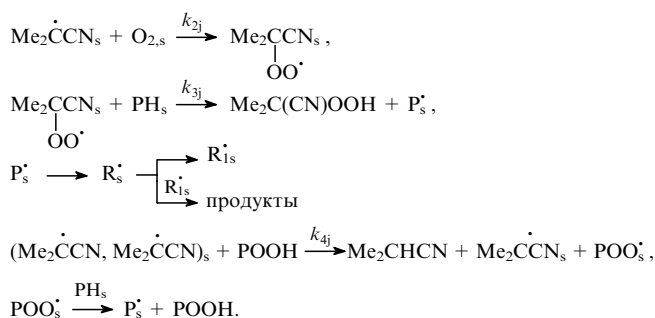


В соответствии с экспериментальными данными, отношение скорости образования свободных радикалов R_j^\bullet к скорости разложения АИБН в матрице ИПП при 82°С составляет $2k_{lj}/(k_{oj} + k_{lj}) = 0.054$.⁸ Таким образом, значительная доля радикалов АИБН погибает в начале процесса и не участвует в окислении.

Ситуация изменяется по мере накопления в s-зонах РООН. Поскольку алкильные радикалы обладают высокой активностью в реакциях отрыва водорода от ООН-групп,^{70,71} создается дополнительная возможность образования концевых макрорадикалов R_s^\bullet , отвечающих за передачу свободных валентностей в v-зоны. В этом случае в окислительный процесс направляются все зарождаемые радикалы R_j^\bullet , обеспечивая стопроцентную эффективность АИБН как инициатора.

Изложенным соображениям отвечает следующая упрощенная схема превращений:

Схема 4



Здесь мы пренебрегаем вкладом РООН в процесс зарождения свободных радикалов в соответствии с результатами, полученными ингибиторным методом.⁶⁹

Согласно приведенной схеме, квазистационарная концентрация радикалов $[R_s^\bullet]$, отвечающих за химическую s,v-индукцию,

$$[R_s^\bullet] = \frac{2k_{sj}c_j(k_{lj} + k_{4j}[\text{РООН}]_s)}{k_{1s}(k_{oj} + k_{lj} + k_{4j}[\text{РООН}]_s)}$$

(c_j — концентрация АИБН в s-зонах) увеличивается в ходе накопления РООН от первоначальной величины

$$[R_s^\bullet]_0 = \frac{2k_{lj}k_{sj}c_j}{k_{1s}(k_{oj} + k_{lj})} \text{ при } k_{4j}[\text{РООН}]_s \ll k_{lj}$$

до предельной величины

$$[R_s^\bullet]_{\text{lim}} = \frac{2k_{sj}c_j}{k_{1s}} \text{ при } k_{4j}[\text{РООН}]_s \gg (k_{oj} + k_{lj}).$$

В этих условиях скорость поглощения кислорода

$$v = \frac{k_2[\text{РОО}'_s]}{\phi} = \frac{k_2}{\phi} \left(\frac{v_{\text{tr}}}{k_t'} \right)^{0.5}$$

возрастает от начальной величины v_0 до предельного значения v_{lim} в соответствии с уравнением

$$\frac{v_{\text{lim}}}{v_0} = \left(\frac{v_{\text{tr,lim}}}{v_{\text{tr,0}}} \right)^{0.5} = \left(\frac{[R_s^\bullet]_{\text{lim}}}{[R_s^\bullet]_0} \right)^{0.5} = \left(\frac{k_{oj} + k_{lj}}{k_{lj}} \right)^{0.5}.$$

Подставляя в это выражение экспериментально определенную⁸ величину $k_{lj}(k_{oj} + k_{lj})^{-1} \approx 0.027$, получаем равенство $v_{\text{lim}} = 6v_0$, которое согласуется с найденным в работе⁶⁹.

Таким образом, наблюдаемая кинетическая особенность начального этапа окисления полимера в присутствии АИБН объясняется в рамках гетерофазной модели реакции увеличением иницирующей эффективности АИБН, обусловленной

подавлением гидропероксидом непроизводительной потери первичных радикалов. Этот вывод согласуется с данными о независимости константы скорости обрыва окислительных цепей от концентрации ROOH .

4. Иницированное скачкообразное увеличение скорости поглощения кислорода при окислении полициклогексадиена

Гетерофазная модель позволяет объяснить интересную кинетическую закономерность, наблюдающуюся при иницированном окислении стеклообразного при комнатной температуре полициклогексадиена (ПЦГ).^{72–74} Исходный ПЦГ всегда содержит гидропероксид в концентрации $0.02\text{--}0.1$ моль \cdot кг^{–1}. Его окисление ($T = 60\text{--}90^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 100$ кПа) идет без периода индукции, быстро минует стадию автоускорения и далее уже протекает с постоянной скоростью поглощения кислорода $v_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг^{–1} \cdot с^{–1} (при 80°C). Последняя не изменяется даже после десятикратного увеличения концентрации ROOH . Выход гидропероксида в расчете на 1 моль поглощенного кислорода близок к единице ($\varphi = 0.8\text{--}0.9$).

Введение в ПЦГ инициаторов — АИБН или пероксида дилауроила (ПЛ) — вызывает скачкообразное увеличение скорости поглощения кислорода (v_1).

На основании модифицированной модели гомогенной реакции было предложено следующее выражение для скорости поглощения кислорода:

$$v_1 = B \left(1 + \frac{v_{i[\text{ROOH}]}}{v_{ij}} \right),$$

где $v_{i[\text{ROOH}]}$ и v_{ij} — скорости иницирования гидропероксидом и инициатором соответственно, B — комплексная константа.

Достижимая при введении инициатора скорость v_1 остается неизменной в широкой области концентраций инициатора ($0.005\text{--}0.1$ моль \cdot кг^{–1}) и составляет соответственно $5 \cdot 10^{-4}$ и $9 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг^{–1} \cdot с^{–1} в образцах ПЦГ + ROOH + АИБН и ПЦГ + ROOH + ПЛ, что значительно превышает величину v_3 в образцах ПЦГ, где имеется только ROOH .

Обнаруженные кинетические «скачки» авторы работ^{72–74} связывают с участием низкомолекулярных радикалов инициатора (цианизопротильных в случае АИБН и ундецильных

в случае ПЛ) не только в актах индукции окислительных цепей, но и в актах их перекрестного обрыва. По мнению авторов, скорость перекрестного обрыва лимитируется диффузией первичных радикалов, и поэтому различие скоростей v_1 при добавлении АИБН и ПЛ они объясняют различием констант диффузии первичных радикалов.

Вместе с тем экспериментально установлено, что скорость расходования ингибитора — 2,2'-метиленис(4-метил-*трет*-бутилфенола) — прямо пропорциональна концентрации инициатора.

Найденные по расходованию бисфенола скорости иницирования гидропероксидом и инициатором ($v_{i[\text{ROOH}]}$ и v_{ij}) при $[\text{ROOH}] = 4.6 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot кг^{–1} и $[\text{АИБН}] = 0.1$ моль \cdot кг^{–1} имели следующие значения:

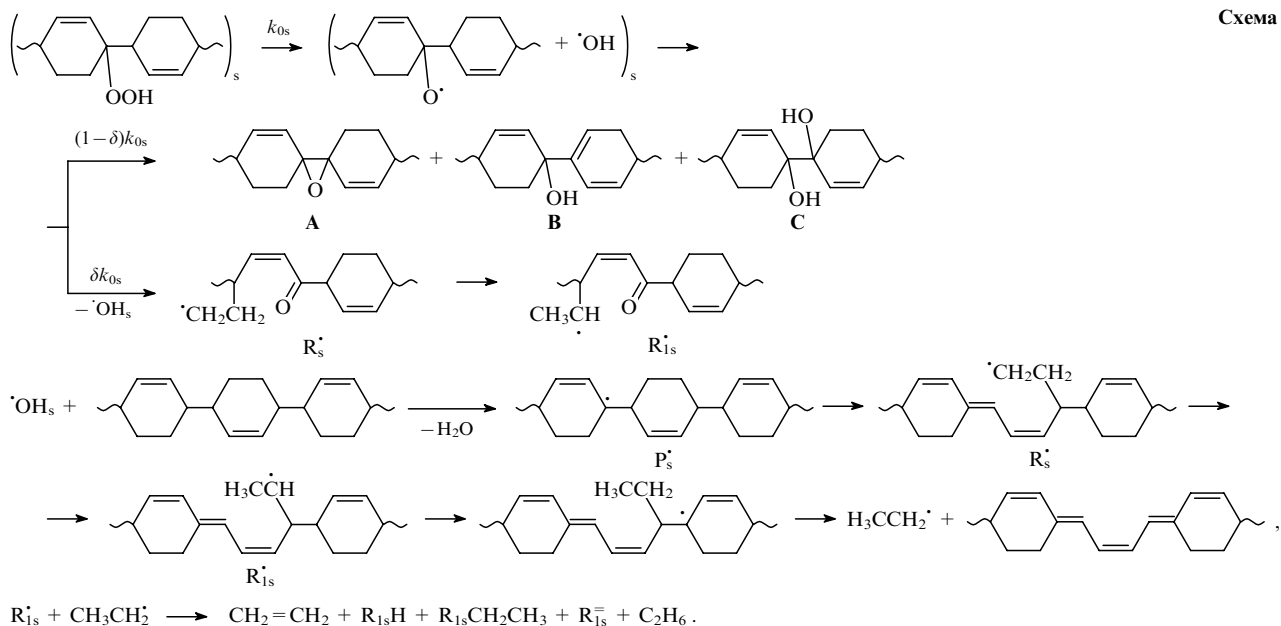
$T, ^\circ\text{C}$	$v_{i[\text{ROOH}]} \cdot 10^7$, моль \cdot кг ^{–1} \cdot с ^{–1}	$v_{ij} \cdot 10^7$, моль \cdot кг ^{–1} \cdot с ^{–1}
80	5.7	2.5
85	9.9	3.9
90	15.0	5.0

Двадцатикратное уменьшение концентрации АИБН (от 0.1 до 0.005 моль \cdot кг^{–1}) должно во столько же раз увеличивать отношение $v_{i[\text{ROOH}]} / v_{ij}$ (так как скорость v_{ij} прямо пропорциональна концентрации инициатора, а $v_{i[\text{ROOH}]}$ не изменяется при постоянной начальной концентрации ROOH), при этом приведенная выше величина v_1 также должна возрастать, что находится в явном противоречии с экспериментально наблюдаемым ее постоянством во всем изученном интервале концентраций АИБН.

Обратимся теперь к гетерофазной модели, взяв за основу экспериментальные результаты работы⁶⁹ и полагая, что в матрице ПЦГ реальная скорость иницирования за счет ROOH значительно ниже скорости иницирования за счет АИБН и ПЛ ($v_{i[\text{ROOH}]} \ll v_{ij}$). Наблюдаемая высокая скорость расходования бисфенола в процессе окисления ПЦГ, содержащего ROOH , объясняется участием бисфенола в кинетических цепях разложения ROOH .¹⁶

Учитывая строение мономерного звена ПЦГ, можно предположить, что распадающийся в *s*-зонах в отсутствие инициатора гидропероксид превращается с высоким выходом в молекулярные соединения (А–С) и лишь небольшая доля первичных радикальных пар индуцирует последующие превращения макрорадикалов (схема 5).

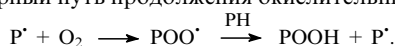
Схема 5 включает стадии, протекающие с раскрытием шестичленных углеродных циклов и отщеплением этильных



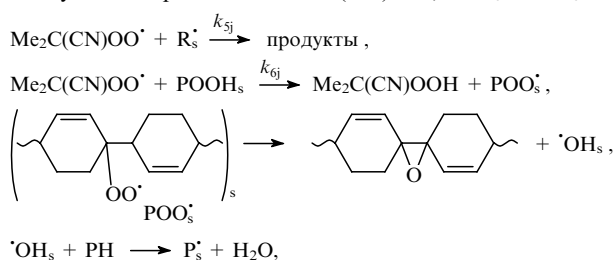
радикалов, что подтверждается обнаружением этилена при окислении ПЦГ.⁷⁴ Эту схему можно дополнить рассмотренными на примере полиолефинов стадиями прямой и обратной межзонной химической индукции.

То, что окисление ПЦГ в отсутствие АИБН (ПЛ) действительно протекает по такому же гетерофазному механизму, что и окисление полиолефинов, подтверждается переходом неинициированного процесса после автоускорения в режим нулевого порядка по гидропероксиду.

При обсуждении особенностей инициированного окисления ПЦГ следует принять во внимание характерную для него высокую эффективность образования РООН ($\varphi = 0.8-0.9$). Это указывает на то, что в процессе окисления некристаллического ПЦГ основной реакцией с участием свободных радикалов является отрыв атомов водорода с образованием радикалов аллильного типа. Последующие превращения таких радикалов в s- и v-зонах матрицы ПЦГ качественно различаются. Действительно, значительные стерические препятствия для раскрытия шестичленных углеродных циклов и для реакции эпексидирования в тесных v-зонах приводят к тому, что на первый план выходит межмолекулярный путь продолжения окислительных цепей.



Воспользовавшись рассмотренной ранее s-схемой реакции с участием АИБН (см. схему 4), исключив из нее реакцию радикальных пар с гидропероксидом РООН (k_{4j}) (маловероятную в стеклообразном полимере) и дополнив ее реакциями с участием радикалов $Me_2C(CN)OO^*$, POO_s^* и $\cdot OH_s$



запишем алгебраическое условие стационарной концентрации радикалов, участвующих в межзонной s,v-химической индукции,

$$\begin{aligned} \frac{d[R_s^*]}{dt} &= k_{3j}[Me_2C(CN)OO^*][PH_s] + \\ &+ k_{6j}[Me_2C(CN)OO^*][POOH_s] - \\ &- k_{5j}[Me_2C(CN)OO^*][R_s^*] = 0, \end{aligned}$$

и, решив его, убедимся в том, что концентрация

$$[R_s^*] = \frac{k_{3j}[PH_s] + k_{6j}[POOH_s]}{k_{5j}}$$

не зависит от концентрации инициатора.

Качественно такой же является s-схема реакций с участием ПЛ.

Далее, прибегнув к схеме s,v-трансляции свободных валентностей, качественно совпадающей с аналогичной схемой для полиолефинов, выразим условие баланса скоростей инициирования и обрыва окислительных v-цепей уравнением

$$v_{tr} = \frac{k_m P_{O_2} [R_s^*]}{b + P_{O_2}} = k_t'' [POO^*]^2,$$

а скорость поглощения кислорода — уравнением

$$\begin{aligned} v_I &= \frac{k_2 [POO^*]}{\varphi} = \\ &= \frac{k_2}{\varphi} \left(\frac{P_{O_2}}{b + P_{O_2}} \right)^{0.5} \left(\frac{k_m k_{3j} [PH_s] + k_m k_{6j} [POOH_s]}{k_{5j} k_t''} \right)^{0.5}. \end{aligned}$$

Из последнего уравнения видно, что v_I не зависит от концентрации примесного инициатора.

В отсутствие примесного инициатора стационарная скорость поглощения кислорода полимером ПЦГ тоже не зависит от содержания РООН (уравнение (9))

$$v_3 = \frac{k_2}{\varphi} \left(\frac{P_{O_2}}{b + P_{O_2}} \right)^{0.5} \left(\frac{\delta k_{0s} k_m k_{vs}}{2 k_t'' k_{1s} k_t'} \right)^{0.5},$$

а ее относительно малая величина определяется низким значением произведения констант $\delta k_{0s} k_{vs}$.

Отметим, что в соответствии с рассмотренным механизмом, постоянство значений $[R_s^*]$ и v_I отвечает достаточно высокому содержанию инициатора, обеспечивающему эффект «автоблокировки» на стадии прохождения свободных валентностей через «узкое горло». Очевидно, что при низких концентрациях инициатора условие автоблокировки не выполняется, однако оно выполняется в интервале концентраций АИБН и ПЛ, изученном в работах⁷²⁻⁷⁴. В соответствии с этим механизмом несовпадение величин v_I в процессах с участием АИБН и ПЛ объясняется неодинаковыми значениями комплексной константы

$$\frac{k_{3j}[PH_s] + k_{6j}[POOH_s]}{k_{5j}},$$

характеризующей реакции взаимодействия пероксидных радикалов инициаторов АИБН и ПЛ с СН-связями окисленного ПЦГ (РООН) и макрорадикалами R_s^* . Согласно экспериментальным данным, эта комплексная константа больше в случае радикалов ПЛ.

Таким образом, гетерофазная реакционная модель позволяет объяснить наблюдавшиеся при окислении образцов ПЦГ инициированные «скачки» скорости поглощения кислорода, не нарушая логической связи этой частной модели с моделями окисления других полимеров.

VIII. Модель окисления термофлуктуационно активных объектов

В предыдущих разделах были рассмотрены окислительные процессы, протекающие в режиме гетерофазного инжектирования свободных валентностей из зон их генерации в зоны цепного взаимодействия макрорадикалов с кислородом. Такой режим характерен для объектов с относительно низкой молекулярно-сегментальной подвижностью.

Между тем в определенных условиях подвижность звеньев молекулярной губки может значительно возрасти. Одновременно увеличивается частота появления флуктуационно-возбужденных нанопор (f-нанопор) непосредственно в зернах губчатых мицелл. Такие условия выполняются, например, у полимеров с достаточно низкой молекулярной массой и, соответственно, с низкой макроскопической вязкостью (например, в случае низкомолекулярного АПП), а также тогда, когда полимерная матрица находится в состоянии тиксотропного возбуждения, обусловленного релаксационными структурно-механическими процессами (например, в случае ориентированного ИПП).²⁶

Возбуждаясь в динамически активной молекулярной губке, f-нанопоры достигают размера s-нанопор, и время их жизни возрастает благодаря тому, что процесс их релаксации требует пространственного перераспределения большого числа звеньев губки в окрестностях сформировавшейся f-нанопоры. Вследствие достаточно высокой частоты образования f-нанопор они увеличивают скорость диссоциации групп РООН в v-зонах губчатых мицелл,¹⁶ а также включают в действие механизм квазилинейного обрыва реакционных цепей в соответствии с уравнением (18).

Новые акты инициирования и обрыва окислительных цепей, которые добавляются к актам гетерофазного иници-

рования и квадратичного обрыва или, более того, превалируют в процессе окисления, неизбежно должны качественно изменить кинетические закономерности реакции.

Примером такого изменения может служить кинетика окисления низкомолекулярного АПП и ориентированного ИПП (см. рис. 6). Данный пример свидетельствует о весьма продолжительном экспоненциальном увеличении количества поглощенного кислорода (кривые 1, 3) и образующегося РООН (кривые 2, 4).²⁶ Поглощаемая на экспоненциальном этапе доза кислорода достигает 1.5–2.0 моль·кг⁻¹, что существенно отличает данный процесс от реакции окисления высокомолекулярных полиолефинов, в которой наблюдается короткая «параболическая» стадия автоускорения, переходящая после поглощения 0.1–0.2 моль·кг⁻¹ кислорода в стадию с нулевым порядком по гидропероксиду.

Длительное экспоненциальное ускорение реакции было обнаружено также в опытах с модельным аналогом полиолефинов — цетаном (окисление проводили в режиме удаления образующейся при окислении водной фазы, содержащей кислотные продукты реакции),⁴⁴ а также в опытах с низкомолекулярным АПП ($M_n = 2250$) в температурном интервале 120–160°C⁷⁵ (рис. 16).

Изменение кинетического закона поглощения кислорода под влиянием ориентационной вытяжки наблюдалось в экспериментах с пленками ИПП (рис. 6), полиэтилена и полиметилпентена (рис. 17).^{5,76} На рис. 17 отчетливо видно, как кривая 1 для изотропных пленок (с коротким автоускорением и нулевым порядком по РООН) сменяется в результате вытяжки пленок кривыми 2–5, для которых характерно непрерывное во времени изменение скорости поглощения кислорода.

Наличие длительного этапа, на котором выполняется кинетический закон $\exp(\Phi t)$, не исчерпывает всех особенностей окисления полимеров с повышенной термofлуктуационной подвижностью молекулярной губки. Следует отметить еще и значительную зависимость скорости реакции от давления кислорода в интервале 26–100 кПа⁷⁵ (скорость окисления жидких углеводородов в этом интервале близка к предельной величине).

Кроме того, как видно из рис. 6 (кривые 2, 4), данный режим окисления характеризуется высокой предельной концентрацией РООН, практически не изменяющейся в течение длительного времени. В отличие от этого, при окислении высокомолекулярных полиолефинов (а нередко и низкомолекулярных жидких углеводородов) концентрация РООН в ходе реакции проходит через относительно острый максимум, появление которого обусловлено ускоряющимся во

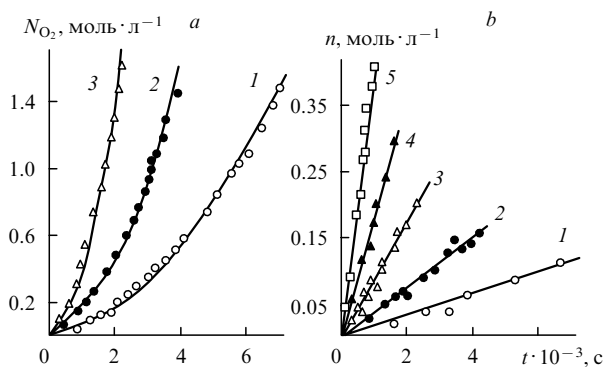


Рис. 16. Изменение количества поглощенного кислорода (а) и числа разрывов макромолекул (б)⁷⁵ в процессе окисления расплавленного АПП ($M_n = 2250$) при давлении кислорода 97.3 кПа и температурах 120 (1), 130 (2), 140 (3), 150 (4) и 160°C (5) (точки — экспериментальные данные⁷⁵).

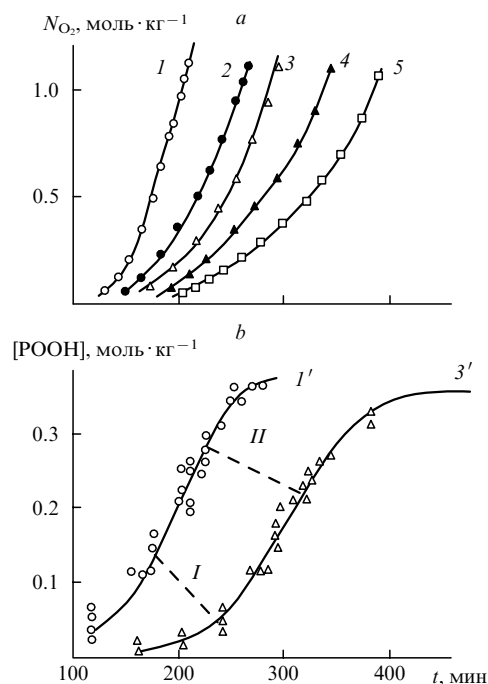


Рис. 17. Изменение количества поглощенного кислорода (а) и накопленного гидропероксида (б) в исходной (неориентированной) пленке полиметилпентена (1, 1') и в пленках, вытянутых в 4 (2), 6 (3, 3'), 9 (4) и 12 раз (5), в ходе их окисления при 130°C и давлении кислорода 80 кПа.⁷⁶

времени разложением гидропероксида под действием органических кислот. Так, образующиеся в большом количестве при окислении жидких циклогексана, *n*-декана⁷⁷ и нонена⁷⁸ карбоновые кислоты разрушают другой продукт окисления — гидропероксид, — ограничивая его максимальную концентрацию величинами ~0.3, 0.2 и 0.4–0.5 моль·кг⁻¹ соответственно.

В то же время основными продуктами окисления расплава низкомолекулярного АПП и ориентационно вытянутых пленок ИПП являются РООН и полимерные кетоны, тогда как выход кислот незначителен.²⁶ Низкая концентрация кислот и служит, скорее всего, причиной отсутствия резких максимумов на кривых 2, 4 на рис. 6. Наличие же на этих кривых концентрационного предела можно рассматривать как свидетельство протекания цепной реакции разложения РООН под действием свободных радикалов. Отвечающая этой предельной концентрации скорость цепного разложения РООН должна быть равна скорости его цепного образования, при том что квазистационарная концентрация радикалов — индукторов распада — долгое время остается практически постоянной.

Еще одной важной особенностью окисления низкомолекулярного АПП является несовпадение кинетических законов деструкции макромолекул, которые были установлены в работе²⁶ с помощью гель-хроматографического метода определения молекулярно-массового распределения, с кинетическими законами, установленными в работе⁷⁵ с помощью одного из вариантов осмометрии.

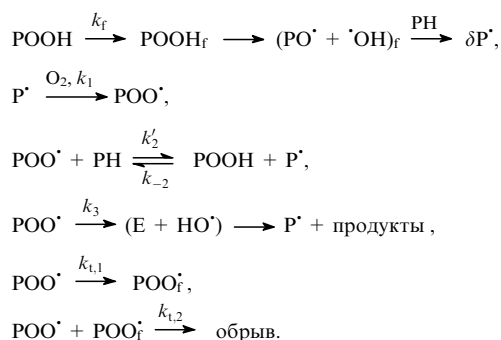
Так, в работе²⁶, где окисление АПП проводили при высоком давлении кислорода (10³ кПа), число разрывов полимерных цепей увеличивалось по тому же закону, что и количество поглощенного кислорода, и составляло при 120°C за 50 мин 0.01 моль·л⁻¹, а в работе⁷⁵, в которой окисление АПП проводили при $P_{O_2} \leq 100$ кПа, число разрывов за то же время достигало 0.033 моль·л⁻¹. При этом скорость деструкции оставалась постоянной в течение всего процесса (рис. 16, б), хотя и была прямо пропорциональной

давлению кислорода. В этом конкретном случае (при низком давлении кислорода) происходит более интенсивная деструкция, осуществляемая за счет распада тех макрорадикалов, концентрация которых не зависит от времени окисления и концентрации образовавшегося РООН.

Перечисленные выше факты дают основание утверждать, что для описания окисления расплава низкомолекулярного АПП не подходит ни модель гомогенного окисления углеводов, ни рассмотренные в предыдущих главах модели гетерофазного окисления высокомолекулярных полимеров. Что же касается ее характерного автоускорения по закону $\exp(\Phi t)$, то последний лишь формально совпадает с закономерностью, установленной для газозависимых реакций с лавинным разветвлением реакционных цепей. В конденсированной фазе цепное лавинное разветвление невозможно по ряду причин, рассмотренных в работе ⁷⁹.

Таким образом, в кинетической модели окисления полимерных объектов, отличающихся высокой термофлуктуационной подвижностью молекулярной губки, необходимо учитывать специфические для данного состояния структурно-физические изменения химических квазиэлементарных актов, которые фактически являются гетерогенными.

Высокая частота возбуждения f-нанопор в губчатой матрице позволяет предложить следующую схему частотно-модулированного процесса окисления:



Исходя из условия стационарной концентрации свободных радикалов, нетрудно найти концентрацию пероксидов РОО^\bullet , подвергающихся превращению в окислительных цепях, которые мы будем называть линейными цепями,

$$[\text{РОО}^\bullet] = \frac{\delta k_f [\text{РООН}]}{2k_{t,1}}$$

(δ — выход макрорадикалов при распаде РООН_f), концентрацию алкильных макрорадикалов

$$[\text{Р}^\bullet] = \frac{0.5\delta k_f [\text{РООН}](k_2 + k_3)}{k_{t,1}(k_1[\text{O}_2] + k_{-2}[\text{РООН}])}$$

и скорость накопления РООН, складывающаяся из скоростей цепного образования, цепного разложения и спонтанного распада

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{РООН}]}{dt} &= \frac{0.5k_2\delta k_f [\text{РООН}]}{k_{t,1}} - \frac{0.5k_{-2}(k_2 + k_3)\delta k_f [\text{РООН}]^2}{k_{t,1}(k_1[\text{O}_2] + k_{-2}[\text{РООН}])} - \\ &- k_f [\text{РООН}] = \Phi [\text{РООН}] - \frac{\Phi [\text{РООН}]^2}{\varphi(\chi + [\text{РООН}])}, \end{aligned} \quad (26)$$

а также скорость поглощения кислорода (вкладом спонтанного распада РООН можно пренебречь)

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d\Delta[\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{Р}^\bullet][\text{O}_2] = \frac{\Phi \chi [\text{РООН}]}{\varphi(\chi + [\text{РООН}])}, \quad (27)$$

где $\Phi = k_f(0.5k_2\delta k_{t,1}^{-1} - 1) \approx 0.5k_2\delta k_f k_{t,1}^{-1}$, $\varphi = k_2(k_2 + k_3)^{-1}$, $\chi = k_1[\text{O}_2]k_{-2}^{-1}$.

Из уравнения (26) следует, что в начале стадии автоускоренного окисления, когда $d[\text{РООН}]/dt = \Phi[\text{РООН}]$, содержание РООН растет в экспоненциальной зависимости от времени:

$$[\text{РООН}] = [\text{РООН}]_t \exp(\Phi t),$$

где $[\text{РООН}]_t$ — концентрация РООН в конце периода индукции.

В это время скорость поглощения кислорода тоже увеличивается по экспоненциальному закону в силу действия соотношения $[\text{РООН}] < \chi$:

$$\frac{d\Delta[\text{O}_2]}{dt} = \frac{\Phi[\text{РООН}]}{\varphi} = \frac{\Phi[\text{РООН}]_0}{\varphi} \exp(\Phi t). \quad (28)$$

Параметры Φ , φ и χ находили, решая систему дифференциальных уравнений (26) и (27) с использованием простого метода Эйлера.⁵² Результаты расчетов сопоставляли с экспериментальными данными, представленными на рис. 6, 16, 17.

Расчетные кривые 1, 2 на рис. 6, относящиеся к низкомолекулярному АПП, согласуются с экспериментальными данными, полученными в работе²⁶. Отвечающие этим кривым параметры Φ , φ , χ и $[\text{РООН}]_t$ равны:

$$\begin{aligned} \Phi &= 0.034 \text{ мин}^{-1}, \varphi = 0.5, \chi = 1.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \\ [\text{РООН}]_t &= 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \end{aligned}$$

Расчетные кривые 3, 4 на рис. 6, относящиеся к ориентационно вытянутым в 5 раз пленкам ИПП, тоже хорошо согласуются с экспериментальными точками. Для них значения коэффициентов равны:

$$\begin{aligned} \Phi &= 0.027 \text{ мин}^{-1}, \varphi = 0.4, \chi = 1.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \\ [\text{РООН}]_t &= 0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \end{aligned}$$

Качественное отличие кривых 3, 4 от кривых 1, 2 связано с появлением при окислении ориентированных пленок периода индукции с $\tau = 200$ мин (в случае расплава $\tau \approx 0$ мин).

На рис.16 представлены расчетные кривые, отвечающие окислению расплава АПП при более низком давлении $P_{\text{O}_2} = 100$ кПа. Они тоже хорошо согласуются с экспериментальными данными⁷⁵ при следующих значениях коэффициентов Φ , φ и χ :

$T, ^\circ\text{C}$	$\Phi, \text{с}^{-1}$	φ	$\chi, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
120	$1.0 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.4
130	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.4
140	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.5	0.4

При проведении расчетов предполагали, что выход РООН на 1 моль кислорода, поглощенного в линейных цепях, не зависит от температуры и соответствует значению φ из работы²⁶, величина $[\text{РООН}]_t$ остается равной $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а необходимая для оценки коэффициента χ предельная концентрация гидропероксида составляет $[\text{РООН}]_{\text{lim}} = 0.4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Учитывая зависимость коэффициента Φ от температуры, можно, пользуясь уравнением Аррениуса, вычислить эффективную энергию активации $E_\Phi = 86.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Она отличается от найденной по рис. 16, б эффективной энергии активации деструкции $E_n = 106.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Термомеханическая модуляция химических актов проявляется и в опытах с ориентированными пленками полиметилентена (рис. 17). Как и в случае ориентированных пленок ИПП, она связана с усилением молекулярно-сегментальной подвижности за счет релаксации внутренних напряжений. На рис. 17 отчетливо видно качественное различие между кривыми 1, 1', характеризующими окисление изотропных пленок, и кривыми 3, 3', которые относятся к ориентированным пленкам. Кривые 3 (рис. 17, а, поглоще-

ние кислорода) и $3'$ (рис. 17, *b*, накопление РООН) получены в результате решения системы уравнений (26) и (27). При значениях $\Phi = 0.03 \text{ мин}^{-1}$, $\varphi = 0.13$, $\chi = 2.4 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, $[\text{РООН}]_t = 0.01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ и $\tau = 160 \text{ мин}$ они хорошо согласуются с экспериментальными данными из работы ⁷⁶ (130°C , $P_{\text{O}_2} = 80 \text{ кПа}$).

Следует отметить, что выход гидропероксида φ в ориентированных пленках непрерывно изменяется в ходе окисления. Действительно, на рис. 17, *b*, где изображены кривые, отвечающие дозам поглощенного кислорода 0.5 (кривая *I*) и $1.4 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (кривая *II*), в точке пересечения кривых *I* и $3'$ $\varphi = 0.1$, а в точке пересечения кривых *II* и $3'$ $\varphi = 0.16$. Принятая в наших расчетах величина $\varphi = 0.13$ является средней из этих двух значений.

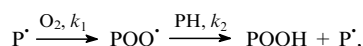
Учитывая реальную зависимость параметра φ (а следовательно, и χ) от степени вытяжки и глубины окисления, можно предположить, что хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными для ориентированных пленок является, скорее всего, следствием благоприятной суперпозиции химической реакции и структурной релаксации. В других случаях такого согласия может и не быть, и кинетика процесса будет претерпевать значительные изменения.¹⁴ Вместе с тем полученные результаты указывают, что на качественном уровне принцип структурно-механической модуляции химических актов является верным.

Проанализированная в настоящем разделе схема химических превращений отличается от ранее рассмотренных гетерофазных схем не только тем, что в нее входят акты зарождения свободных радикалов в увеличенных *f*-нанопорах, но и тем, что она включает акты индуцированного распада РООН под действием алкильных макрорадикалов (стадия с константой k_{-2}) и квазилинейный обрыв окислительных цепей на *f*-нанопорах (уравнение (18)).

Индукцированным разложением РООН можно объяснить как наличие концентрационного предела при накоплении гидропероксида, так и влияние давления кислорода на скорость окисления. Последнее обусловлено конкуренцией между кислородом и гидропероксидом за алкильные макрорадикалы, превращающиеся в линейных окислительных цепях (см. выше).

Согласно литературным данным, в жидкофазных системах вклад реакции алкильных радикалов с гидропероксидом в общую схему в условиях недостатка кислорода довольно высок. Это объясняют «аномально» высокой скоростью отрыва атомов водорода от гидропероксидных групп атакующими алкильными радикалами.^{70, 71} Ранее, исходя из идеи о затрудненной микродиффузии кислорода, предполагали,⁸ что конкуренция между кислородом и гидропероксидом за алкильные макрорадикалы всегда имеет место при окислении полимеров, однако конкретные причины ограничения диффузии не обсуждались. Между тем модель молекулярной губки, в которой имеются нанопоры, позволяет объяснить происхождение структурного барьера, снижающего скорость реакции $\text{P}^\bullet + \text{O}_2$. Благодаря воздействию дисперсионных электромагнитных сил, направленных на отрыв примесной молекулы, например кислорода, от стенки нанопоры и перемещение ее в объем узкой нанопоры,^{16, 28, 29, 80} уменьшается частота соударений захваченной частицы со стенками и, следовательно, с радикалами P^\bullet на звеньях стенок нанопоры.

Следует подчеркнуть, что процесс поглощения кислорода расплавленным низкомолекулярным АПП, строго говоря, протекает не по одному, а по двум параллельным направлениям. Главная роль принадлежит цепной реакции



в которой чередуются стадии с участием радикалов P^\bullet и РОО^\bullet . Кинетические закономерности этой реакции на любой глубине описываются уравнением (27), а на начальном этапе автоускорения — уравнением (28). Согласно уравнению (28), скорость окисления в начале процесса (при концентрации гидропероксида $[\text{РООН}] < \chi$) не должна зависеть от давления кислорода. Такая зависимость может появиться только по достижении концентрации $[\text{РООН}] \approx k_1[\text{O}_2]/k_{-2}$.

Действительно, подобная картина наблюдалась в случае окисления низкомолекулярного АПП при невысоких давлениях кислорода $P_{\text{O}_2} < 43 \text{ кПа}$ (рис. 18, кривые 1–3).⁷⁵ Как видно, начальные участки кривых 1–3 имеют общую касательную вне зависимости от P_{O_2} . Вместе с тем наклон начального участка кривой 4 на рис. 18, отвечающей давлению 97.3 кПа, не совпадает с наклоном начальных участков кривых 1–3, что указывает на возрастание вклада другого направления реакции поглощения кислорода.

Это другое направление (второстепенное с точки зрения поглощения кислорода) напрямую связано с процессом деструкции, эффективная энергия активации которого $E_n = 106 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ существенно отличается от величины $E_\Phi = 86 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, отвечающей главному направлению поглощения кислорода, и скорость которого постоянна с самого начала, хотя она и прямо пропорциональна давлению P_{O_2} (рис. 18, прямые 1'–4').

Весьма примечательные кинетические особенности второстепенных окислительных цепей позволяют связать последние с «очаговым» процессом окисления внутри флуктуационно-возбужденных нанопор с участием захваченных порами *f*-пероксидов. Действительно, непосредственными участниками реакции, протекающей в таких очагах, не могут быть ни гидропероксид, ни те макрорадикалы, квазистационарная концентрация которых зависит от изменяющейся во времени концентрации РООН. Ими могут быть только те макрорадикалы, концентрация которых не зависит от содержания РООН и остается строго постоянной во времени.

В число участников очагового процесса должны входить *f*-пероксиды, которые в соответствии с рассмотренной выше схемой сохраняют постоянную во времени концентрацию $[\text{РОО}_i] = k_{t,1}/k_{t,2}$, а также радикалы, образующиеся внутри *f*-нанопоры в результате β -изомеризации пероксидов и успевающие за время жизни *f*-нанопоры прореагировать с кисло-

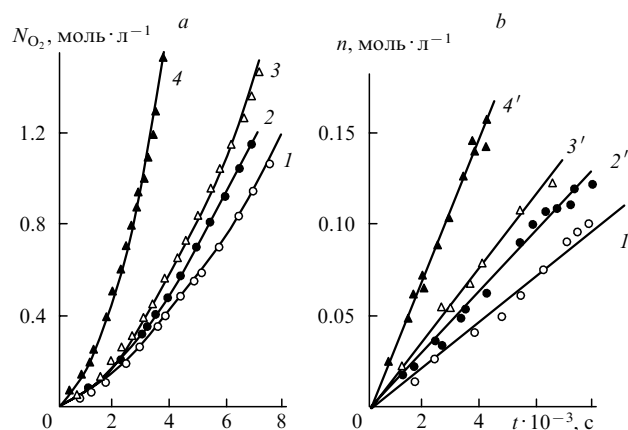
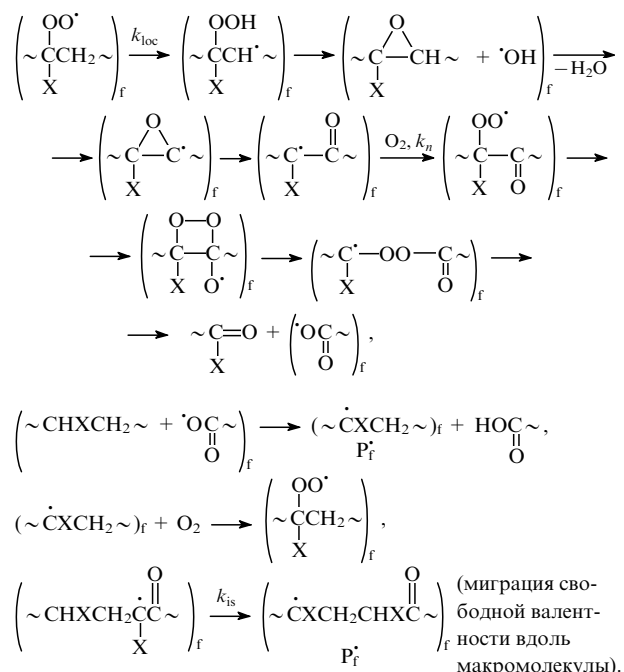


Рис. 18. Изменение количества поглощенного кислорода (*a*) и количества разрывов макромолекул (*b*) в ходе окисления расплава АПП ($M_n = 2250$) при 130°C . Давление кислорода, кПа: 1, 1' — 26.6, 2, 2' — 33.3, 3, 3' — 42.7, 4, 4' — 97.3.

родом, вызвав разрыв связей в макромолекулах и регенерацию f-пероксидов:



Таким образом, долгоживущие f-нанопоры фактически становятся самостоятельными очагами окисления и обесцениваются при невысоком давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 100$ кПа протекание процесса деструкции с постоянной (с самого начала окисления) скоростью ($k_{\text{is}} > k_n[\text{O}_2]$)

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= k_n[\text{O}_2][\sim \underset{\text{X}}{\text{CHXCH}_2} \sim]_f = \frac{k_{\text{loc}}k_{t,1}k_n[\text{O}_2]}{k_{\text{is}}k_{t,2}} = v_{n,\text{loc}}P_{\text{O}_2}, \\
 n &= v_{n,\text{loc}}P_{\text{O}_2}t.
 \end{aligned}$$

Скорость поглощения кислорода в таких очагах ($v_{\text{loc}} = k_{\text{loc}}k_{t,1}k_{t,2}^{-1}$) невелика по сравнению со скоростью в линейных цепях, которая характеризуется уравнением (27).

В опытах с высоким давлением кислорода²⁶ очаговое направление деструкции макромолекул выявить не удастся, поскольку в этих условиях доминирующую роль играют линейные окислительные цепи. Такое существенное различие результатов обусловлено, по-видимому, значительным влиянием внешнего механического давления на протекающие в молекулярной губке химические превращения. Степень сжатия молекулярной губки отражается на частоте и амплитуде пульсаций нанопор (т.е. на их размерах), изменяя тем самым в большей или меньшей степени значения квазиэлементарных констант скорости. Можно предположить, в частности, что вероятной причиной ослабления роли очагового процесса, наблюдавшегося в работе²⁶, стало уменьшение констант $k_{t,1}$ и k_{loc} .

В пользу представления о существовании химического отклика на механическое давление, оказываемое на полимер со стороны газовой фазы, свидетельствует уменьшение значения коэффициента Φ с 0.06 мин^{-1} при $P_{\text{O}_2} = 10^2$ кПа до 0.034 мин^{-1} при $P_{\text{O}_2} = 10^3$ кПа.

Влияние механического давления окислительной газовой среды на процесс окисления полимеров ранее было обнаружено при окислении пленок полипропилена.⁸¹ Было четко показано, что на скорости окисления полимера в периоде индукции сказывается конкуренция между ускорением процесса в результате увеличения концентрации кислорода и его торможением под влиянием роста механического давления газовой фазы.

Таким образом, учет механического давления газовой атмосферы на сегментально-цепную губку окисляющихся полимеров столь же необходим, как и учет структурно-механической предыстории образцов и релаксации внутренних напряжений.

IX. Особенности сшивания макромолекул полиолефинов

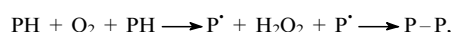
Окисление полиолефинов сопровождается не только деструкцией полимерных цепей по какому-либо из рассмотренных выше механизмов, но и образованием межцепных узловых химических связей. В результате сшивания молекулярная масса макромолекул возрастает, увеличивается число точек разветвления на отдельных цепях и появляется пространственная сетка, которая в определенных условиях может привести к возникновению нерастворимой в жидкостях гелевой фракции. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные позволяют рассмотреть процесс окислительного сшивания полиолефинов на основе мицеллярно-губчатой модели полимерной матрицы.

В работах^{5, 82, 83} была изучена картина перераспределения молекул по их массам в расплаве ПЭНП и в твердообразных пленках ИПП в ходе их окисления при $130\text{--}160^\circ\text{C}$. Анализ молекулярно-массового распределения (ММР) с помощью геле-проникающей хроматографии показал, что уже при минимальных количествах поглощенного кислорода происходит изменение молекулярной массы ИПП и ПЭНП, причем характер этого изменения в обоих полимерах различается.

Так, при окислении расплавленного ПЭНП в периоде индукции в широком интервале давления кислорода преобладает деструкция макромолекул и только в области очень низкого давления ($P_{\text{O}_2} \leq 2.6$ кПа) наблюдается слабо выраженная тенденция к их укрупнению.⁸²

В то же время при окислении ИПП процессы деструкции и сшивания молекул в периоде индукции при $P_{\text{O}_2} = 10.6, 80.0$ и 101.3 кПа протекают с сопоставимой скоростью. В результате возникает бимодальное ММР (с двумя пиками — в области увеличенных и уменьшенных молекулярных масс), причем выход высокомолекулярной фракции возрастает при понижении давления кислорода. По мере увеличения глубины окисления высокомолекулярная фракция ИПП тоже включается в процесс деструкции и устанавливается мономодальное распределение, причем максимум ММР смещается в область более низких молекулярных масс.^{5, 82, 83} В данном случае укрупнение молекул носит преходящий («транзитный») характер.

В литературе нет ясности в отношении механизма транзитного сшивания. Высказывалось предположение,^{5, 83} что оно связано с тримолекулярной реакцией



ведущей к образованию двух макрорадикалов, которые подвергаются рекомбинации в «клетке». По мнению авторов работ^{5, 83}, существование такой реакции подтверждается увеличением выхода сшитых макромолекул в результате ориентационной вытяжки, которая препятствует выходу радикалов из клетки.

Например, при поглощении равных количеств кислорода изотропным и ориентированным ИПП ($0.14 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, 130°C , $P_{\text{O}_2} = 78$ кПа) средняя молекулярная масса изотропного ИПП уменьшается с $3.0 \cdot 10^5$ до $0.6 \cdot 10^5$, а молекулярная масса 10-кратно вытянутых пленок, наоборот, увеличивается с $3.0 \cdot 10^5$ до $6.3 \cdot 10^5$. Вместе с тем в ходе дальнейшего окисления вытянутых пленок главенствующим процессом становится деструкция. Ниже будет показано, что процесс транзитного сшивания молекул ИПП осуществляется в

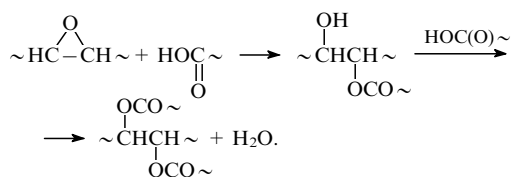
s-зонах с участием образующихся там алкильных макро-радикалов и связей $C=C$. Этому способствует характерный для s-зон дефицит свободных молекул кислорода.

Транзитное сшивание расплавленного полиэтилена в начале процесса окисления практически не сказывается на его молекулярной массе, однако образование макромолекулярной сетки в полной мере проявляется на кинетической макростадии, наступающей после относительно глубокой деструкции.^{84,85} Предшествующий образованию молекулярной сетки процесс деструкции захватывает слой расплава толщиной от 200 до 600 мкм в зависимости от температуры (соответственно 230–150°C). Это приводит к значительному уменьшению молекулярной массы полимера (в 5–15 раз), в результате чего окисленный полимер приобретает воскообразную консистенцию.⁸⁵ Сшивание молекул в ходе дальнейшего окисления, происходящее уже в деструктированном материале, протекает в автокаталитическом режиме с образованием сшитой оболочки толщиной 30–160 мкм.

В работе⁸⁵ подчеркивается, что сшивание окисленного материала начинается одновременно во всем достаточно толстым приповерхностном слое (80 мкм при 150°C), хотя концентрация источника свободных радикалов — $ROOH$ — распределяется в этом слое неравномерно, убывая по мере удаления от поверхности. Доля гель-фракции в окисленном полиэтилене в течение некоторого времени увеличивается, при этом происходит образование плотно сшитой корки. Процесс продолжается до тех пор, пока практически все макромолекулы не войдут в структуру молекулярной сетки. В конце процесса плотность гель-фракции достигает $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

В литературе отсутствуют четкие представления о механизме этого процесса. В качестве более или менее очевидной реакции рассматривается конденсация карбоновых кислот со вторичными спиртами.⁸⁶ Однако механизмы образования самих кислот и спиртов не обсуждаются.

Между тем тот факт, что сшивание начинается только после накопления определенного количества окисленных осколков молекул полиэтилена, позволяет соотнести его с реакцией конденсации карбоновых кислот и промежуточных продуктов окисления — эпоксидов (см. гл. IV), концентрация которых не зависит от содержания $ROOH$:



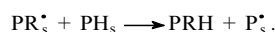
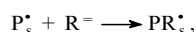
Отметим, что в соответствии с гетерофазным строением полимерных молекулярно-губчатых микрореакторов (см. рис. 7) конденсационное сшивание должно протекать в v-зонах мицелл, аккумулирующих основное количество кислородсодержащих продуктов окисления, в отличие от процесса транзитного сшивания, протекающего в s-зонах.

Конденсация, рассматриваемая в рамках гетерофазной модели, может осуществляться лишь при достаточно большой глубине окислительной деструкции (после накопления необходимого количества кислотных осколков). Конденсационным сшиванием можно объяснить автоускоренный характер сшивания, вызванный непрерывным увеличением концентрации кислот, и практическую независимость этого процесса от распределения концентрации $ROOH$ по толщине слоя. Это подтверждается появлением сложноэфирных групп при большой глубине окисления расплавленного полиэтилена и последующим их автоускоренным накоплением (что установлено методами ЯМР⁴⁹ и ИКС⁸⁴). Полное растворение гель-фракции в сильных щелочах и кислотах доказывает наличие в узлах образующейся молекулярной сетки именно сложноэфирных группировок.⁸⁴

Вернемся еще раз к процессу транзитного сшивания, наиболее ярко проявляющемуся в 10-кратно вытянутых пленках ИПП. Следует отметить, что реально наблюдаемое число сшивков в максимально благоприятных для протекания тримолекулярной реакции условиях превышало расчетную величину в 1000 раз.⁸ В этой связи авторы⁸ предложили включить в рассмотрение реакции присоединения алкильных и пероксильных макро-радикалов к связям $C=C$, всегда присутствующим в полиолефинах в небольших количествах.

Однако такое предположение плохо согласуется с кинетикой сшивания полимерных цепей в ориентированных пленках ИПП. Дело в том, что процесс сшивания при окислении 10-кратно вытянутых пленок начинается только спустя 75 мин после начала реакции, но до завершения периода индукции ($\tau = 100$ мин при 130°C и $P_{O_2} = 78$ кПа). В течение этих 75 мин средняя масса молекул сохраняется неизменной.^{5,83} Следовательно, в сшивании участвуют только ненасыщенные связи $C=C$, которые накапливаются в ходе окисления.

Можно предположить, что транзитное сшивание молекул ИПП осуществляется по цепному механизму,⁸⁷ который ранее был установлен для процесса инициированного дибензоилпероксидом сшивания молекул полиэтилена. В соответствии с этим механизмом сшивки образуются в результате присоединения фрагментов макромолекул, несущих на своих концах ненасыщенные связи $C=C (R^{\bullet})$, к серединным макро-радикалам (P_s^{\bullet}):



Учитывая эти реакции в схеме процесса, протекающего в s-зонах матрицы в периоде индукции (см. раздел IV.1), и применяя условие стационарной концентрации свободных радикалов, нетрудно убедиться, что они не изменяют вид уравнения, которое описывает концентрацию радикалов R_s^{\bullet} , отвечающих за s,v-трансляцию свободных валентностей:

$$[R_s^{\bullet}] = \frac{\delta k'_{0s} [PH_s] [O_{2,s}]}{2k_{1s}}.$$

Соответственно не изменяется и скорость инициирования окислительных цепей в v-зонах матричных мицелл.

В пользу правильности приведенной выше схемы транзитного цепного сшивания молекул ИПП свидетельствует увеличение скорости этого процесса в результате ориентационной вытяжки пленок. Как известно, вытяжка сопровождается фибриллизацией полимерных цепей, которые претерпевают реорганизацию с образованием пучков (диаметром порядка десятков ангстрем) и приобретают повышенное высокоэластическое натяжение.^{5,88} При этом, несмотря на плотную упаковку, фибриллярные элементы отделяются друг от друга четко выраженными межфазными границами раздела, которые хорошо видны на снимках, сделанных с помощью электронного микроскопа.

Судя по структуре губчатых мицелл (рис. 7), можно полагать, что одноосная вытяжка полимерной пленки приведет к трансформации сферических зерен в эллипсоиды, заполненные фибриллами из натянутых цепей. При этом подвижность цепных звеньев внутри фибрилл снизится, и нанопоры в них станут еще более тесными. В то же время формирующиеся границы раздела между фибриллами фактически будут представлять собой вновь образованные зоны из s-нанопор. Увеличение числа и объема зон, заполненных s-нанопорами, должно, естественно, увеличить вклад реакций, протекающих в этих зонах, в том числе и реакций цепного сшивания.

Ранее отмечалось, что процесс сшивания несколько запаздывает относительно процесса деструкции макромолекул ИПП. Это связано с тем, что структурно-механическая

стабилизация фибрилл в надмолекулярном каркасе на некоторое время подавляет подвижность образующихся фрагментов макромолекул с концевыми связями $C=C$. Требуется определенное число актов деструкции, чтобы ослабить жесткую механическую фиксацию фрагментов в структуре каркаса. За это время в межфибриллярных слоях накапливается некоторое количество связей $C=C$, и по мере развития процесса химически индуцированной релаксации внутренних напряжений начинается ускоренное образование молекулярно сшитой сетки по приведенному выше радикально-цепному механизму.

Х. Особенности окисления фибриллизированных полиолефинов

Вызванное фибриллизацией изменение структуры мицеллярно-губчатой матрицы отражается на динамических характеристиках вводимого в полимер парамагнитного зонда — стабильного свободного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила. Поведение последнего зависит от времени его введения в образец.^{5,89} Если сначала вводят радикал-зонд, а затем осуществляют вытяжку образца, то зонд фиксируется в малоподвижном состоянии с существенно заторможенными вращательными и трансляционными движениями. Если же радикал-зонд вводят в пленки после их вытяжки, то он, заселяя доступные области матрицы, проявляет высокую частоту вращения и скорость миграции по матрице.

Благодаря мицеллярно-губчатой структуре матрицы радикал-зонд, вводимый перед вытяжкой пленок, абсорбируется в ходе вытяжки в весьма тесных нанопорах формирующихся фибрилл, не вытесняясь в межфибриллярные прослойки. Наоборот, радикал-зонд, вводимый после фибриллизации, не способен внедриться внутрь фибрилл и заселяет практически только s-нанопоры межфибриллярных прослоек.

Очевидно, что связанная с вытяжкой структурная перестройка должна неминуемо изменить кинетическую картину окисления. Действительно, достаточно прочная фиксация фибрилл за счет реструктуризации кристаллитного каркаса способна надолго продлить период индукции окисления вследствие снижения частоты актов s,v-передачи свободных валентностей и миграции гидропероксидных групп из внутренних объемов фибрилл в межфибриллярные s-нанопоры. Именно такая картина наблюдается при окислении высококристаллических ИПП, ПЭВП и полиметилпентена.^{5,35,76}

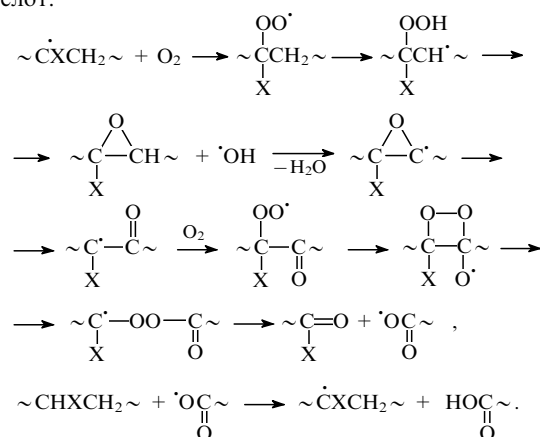
Характерно, что период индукции исчезает, если пленки ИПП перед вытяжкой подвергались неглубокому окислению (до накопления ~ 0.02 моль \cdot кг⁻¹ РООН).⁵ Этот факт противоречит высказанному в той же работе⁵ предположению об усилении клеточного эффекта под влиянием вытяжки (т.е. о снижении выхода радикалов в актах диссоциации РООН), но согласуется с эффектом «узкого горла» в процессах межфазной химической индукции в прямом и обратном направлениях.

Действительно, в то время как ориентационная вытяжка неокисленных пленок увеличивает период индукции по указанным выше структурно-механическим причинам, вытяжка предварительно окисленных пленок, не изменяя содержания РООН в предварительно окисленных s-зонах, увеличивает число новых межфибриллярных s-зон, куда вытесняется гидропероксид из внутренних объемов фибрилл в ходе их формирования. При таком способе обработки образцов на процесс окисления с самого начала влияет интенсивная деструкция макромолекул и химически индуцированная релаксация внутренних напряжений, чем и объясняется отсутствие заметного периода индукции.

Исследование пленок ИПП и ПЭВП методом локальной ИК-спектроскопии (путем сканирования образцов лучом с поперечным сечением 1 мм²) позволило установить, что

окисление ориентированных пленок с механически закрепленными концами протекает неравномерно по площади образца и с неодинаковой скоростью в разных локальных зонах. При этом меняется соотношение карбонильных продуктов окисления.⁵ Отметим, что в обычных ИК-спектрах окисленных фибриллизированных образцов наблюдается³⁵ также увеличение интенсивности полос поглощения в областях 1740–1745 и 1770–1780 см⁻¹, отвечающих сложнотетраэфирным и лактонным группировкам,^{86,90} относительно интенсивности полос поглощения при 1710–1720 см⁻¹, отвечающих кислотам и кетонам.

Качественную картину процесса можно представить следующим образом. Первичные реакционные цепи зарождаются в межфибриллярных s-зонах. Они включают акты деструкции и сшивания s-звеньев макромолекул, которые обеспечивают реструктуризацию межфибриллярных прослоек, увеличивая тем самым упругую нагрузку на фибриллы. Эти процессы приводят к появлению свободных валентностей, транслируемых с низкой частотой в узкие внутренние нанопоры фибрилл. Теснота пор и высокоэластическое натяжение внутрифибриллярных полимерных молекул приводят к тому, что образовавшиеся в таких условиях пероксиды подвергаются преимущественно β -изомеризации с образованием эпоксидных циклов и свободных гидроксильных групп. Не имея возможности разойтись на достаточное расстояние в тесной нанопоре, гидроксил и эпоксид реагируют друг с другом, благодаря чему создается негидропероксидный канал окисления с образованием кетонов (альдегидов) и кислот:



В результате разрыва отдельной полимерной молекулы в структуре упруго растянутой фибриллы образуются фрагменты, которые автономно релаксируют к наиболее равновесной конформации, перекладывая механическую нагрузку на окружающие молекулы и усиливая их натяжение. Таким образом, внутри фибрилл появляются тесные нанопоры увеличенной длины, которые становятся одновременно местом аккумуляции молекул кислорода, выдавливаемых из соседних слоев внутрифибриллярной губки.

Дальнейшие реакции внутри возникшего релаксационного очага окисления осуществляются путем передачи свободной валентности по его поверхности в соответствии с приведенной выше схемой. В этих условиях поблизости друг от друга образуются карбоксильные и эпоксидные группы, взаимодействия которых приводит к формированию сложнотетраэфирных группировок. Таким образом, ориентационная вытяжка пленок ИПП и ПЭВП создает условия для образования сложных эфиров в релаксационных внутрифибриллярных очагах уже на ранних стадиях окисления, тогда как в изотропных расплавах полиэтилена сложные эфиры образуются только после достаточно глубокой окислительной деструкции (см. гл. IX).

Одна из важных особенностей окисления в релаксационных очагах внутри фибрилл состоит в том, что удаление из

этих очагов фрагментов макромолекул облегчает поступление свободных радикалов к неповрежденным полимерным цепям, остающимся в натянутом состоянии. В результате процесс распространяется преимущественно в направлении поперечного сечения фибриллы, и участвующие в нем промежуточные полимерные пероксиды жестко фиксируются на упруго натянутых макромолекулах, превращаясь преимущественно без образования РООН.

Непрерывное накопление структурных повреждений внутри фибриллы и усиление нагрузки на остаточные ориентированные цепочки молекул должны рано или поздно привести к разрыву фибриллы и вызвать сброс упругой нагрузки. Вызванное этим резкое возрастание пульсационной подвижности нанопоп в осколках фибриллы значительно увеличивает вероятность межмолекулярного продолжения окислительных цепей с образованием и одновременной диссоциацией РООН. Иначе говоря, в стадии сброса механического напряжения процесс окисления резко ускоряется, принимая форму локальной химической вспышки и активно воздействуя на окружающую матрицу посредством как переложения на нее механической нагрузки, так и инъекции химически активных частиц.

В ходе дальнейшего окисления разрушение захватывает сначала отдельные макроскопические участки, а затем и весь ориентированный образец, концы которого механически зафиксированы. В итоге через сечение образца прорастает магистральная трещина, разрушающая образец, и окисление переходит в стадию автоускорения.⁵

Перечисленные выше кинетические и структурно-механические особенности окисления наблюдались в экспериментах с пленками полиолефинов, специально подвергнутых одноосной ориентационной вытяжке. Промышленные полимерные изделия, получаемые методами экструзии, прессования и рукавного раздува, имеют мицеллярную структуру. Структурная лабильность молекулярно-губчатых мицелл и способность кристаллитного каркаса подвергаться реорганизации служат причиной появления в таких изделиях неконтролируемых внутренних напряжений и локальных деформаций, сопровождаемых той или иной степенью фибриллизации.

Закладываемые в изделия на этапе переработки полимерных ингредиентов структурно-механические неоднородности служат причиной изменения физических свойств изделий в условиях их хранения и эксплуатации.⁹¹ Даже при минимальных внешних механических воздействиях (в ходе охлаждения расплава) в материале возникает слоевая структурная неоднородность, обусловленная релаксационным механизмом теплоотвода и неравномерным по толщине материала распределением температуры.⁹²

Это должно приводить к естественной для таких материалов невоспроизводимости количественных результатов кинетических исследований. В качестве примера можно сослаться на обширный экспериментальный материал (см. работу⁹³ и цитируемые в ней статьи) о варьировании в широких пределах продолжительности периодов индукции и количеств накопленных продуктов в процессах окисления ИПП и ПЭНП в зависимости от предыстории и толщины образцов, изготовленных по заводским технологиям.

Многообразие факторов, так или иначе влияющих на внутреннюю структуру полимерных изделий, делает весьма трудной задачу построения единой кинетической модели окисления, способной количественно описать одновременно поведение и лабораторных объектов, и промышленных материалов. Вместе с тем можно надеяться, что предложенные нами модели окисления создадут более надежную основу для анализа конкретных процессов старения и стабилизации полимеров, чем жидкофазные модели, не вполне применимые к полимерам.

XI. Заключение

Цель настоящего обзора — продемонстрировать принципы структурно-кинетического моделирования цепных реакций окисления, протекающих в некристаллической полимерной матрице. В качестве морфологической основы для моделирования была выбрана молекулярно-губчатая мицелла — важнейший структурный элемент в каркасной организации некристаллического полимера.

Разработанная с учетом мицеллярной гетерофазности наноразмерного масштаба кинетическая модель уже позволила объяснить целый ряд особенностей цепных свободно-радикальных превращений, не поддающихся описанию в рамках гомогенной реакционной модели.^{15, 16, 18–22, 38, 94} На ее основе получили свое объяснение механизмы отдельных этапов процесса окисления полимеров, описываемые качественно неодинаковыми кинетическими законами. Эти этапы либо сменяют друг друга по ходу процесса, либо сами меняются при изменении термомеханического состояния полимерного объекта.

Выявлены структурно-механические причины любопытных особенностей инициированного окисления, не вписывающиеся в рамки гомогенных реакционных моделей. Используемые нами морфологическая и структурно-кинетическая модели позволили наполнить конкретным содержанием представления о структурно-механическом модифицировании химической активности частиц, реагирующих в молекулярно-губчатой матрице, как о процессе, непосредственно связанном с молекулярно-сегментальной лабильностью и мерцательной подвижностью нанопоп.

Подчеркнем, что рассмотренные гетерофазные модели не только раскрывают физическую сущность того или иного этапа окисления, но и позволяют выявить связь между механизмом превращений и важнейшими структурными свойствами молекулярно-губчатой матрицы, расширяя тем самым морфологический базис химической физики полимеров.

Литература

1. В.С.Пудов, Б.А.Громов, Е.Г.Склярова, М.Б.Нейман. *Нефтехимия*, **3**, 743 (1963)
2. В.С.Пудов, М.Б.Нейман. В кн. *Старение и стабилизация полимеров*. (Под ред. А.С.Кузьминского). Химия, Москва, 1966. С. 5
3. L.Reich, S.S.Stivala. *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins. Kinetics and Mechanisms*. Marcel Dekker, New York, 1969
4. Ю.А.Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П.Марьин. *Антиокислительная стабилизация полимеров*. Химия, Москва, 1986
5. А.А.Попов, Н.Я.Рапопорт, Г.Е.Заиков. *Окисление ориентированных и напряженных полимеров*. Химия, Москва, 1987
6. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
7. В.А.Рогинский. *Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность*. Наука, Москва, 1988
8. Е.Т.Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
9. J.Vago, Z.Fodor, T.T.Nagy, M.Iring, T.Kelen, F.Tüdös. *Polym. Bull.*, **10**, 559 (1983)
10. T.Kelen, M.Iring, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **12**, 35 (1976)
11. M.Iring, T.Kelen, F.Tüdös. *Makromol. Chem.*, **175**, 467 (1974)
12. Е.Т.Денисов. *Успехи химии*, **47**, 1090 (1978)
13. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982
14. F.Gugumus. *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 525 (1999)
15. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Г.Е.Заиков. *Высокомолекулярные соединения*, **39Б**, 1082 (1997)

16. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **66**, 3 (1997)
17. Ю.А.Шляпников. *Хим. физика*, **14** (10), 48 (1995)
18. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **6**, 1259 (1987)
19. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Д.Я.Топтыгин. *Высокомол. соединения*, **31A**, 2544 (1989)
20. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **11**, 964 (1992)
21. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **12**, 1081 (1993)
22. Ю.А.Михеев. *Хим. физика*, **18** (8), 40 (1999)
23. Т.А.Богаевская, Б.А.Громов, В.Б.Миллер, Т.В.Монахова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **14A**, 1552 (1972)
24. Т.В.Монахова, Т.А.Богаевская, Б.А.Громов, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **16B**, 91 (1974)
25. Т.А.Богаевская, Т.В.Монахова, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **20B**, 465 (1978)
26. M.Iring, Z.Laszlo-Hedvig, F.Tüdös, T.Kelen. *Polym. Degrad. Stab.*, **5**, 467 (1983)
27. Н.М.Эмануэль. *Высокомол. соединения*, **27A**, 1347 (1985)
28. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Г.Е.Заиков. *Высокомол. соединения*, **41A**, 346 (1999)
29. Ю.А.Михеев, Г.Е.Заиков. *Высокомол. соединения*, **41A**, 852 (1999)
30. В.С.Пудов. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1963
31. Т.В.Монахова. Дис. канд. хим. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1976
32. Г.П.Андрианова. *Физикохимия полиолефинов*. Химия, Москва, 1974
33. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Л.Е.Михеева, С.В.Каланцова. *Хим. физика*, **12**, 528 (1993)
34. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **15** (9), 131 (1996)
35. L.S.Shibryaeva, S.G.Kiryushkin, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **16**, 71 (1992)
36. В.Б.Алесковский, В.Г.Корсаков. *Физико-химические основы рационального выбора активных материалов*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1980
37. M.Iring, T.Kelen, Z.Fodor, F.Tüdös. *Polym. Bull.*, **7**, 489 (1982)
38. Ю.А.Михеев, Г.Е.Заиков. *Хим. физика*, **16** (11), 62 (1997)
39. Yu.A.Mikheev, L.N.Guseva, G.E.Zaikov. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1693 (1998)
40. J.Loftus, C.N.Satterfield. *J. Phys. Chem.*, **69**, 909 (1965)
41. M.Barabas, M.Iring, Z.Laszlo-Hedvig, T.Kelen, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **14**, 405 (1978)
42. M.Iring, Z.Laszlo-Hedvig, K.Barabas, T.Kelen, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **14**, 439 (1978)
43. K.Barabas, M.Iring, T.Kelen, F.Tüdös. *J. Polym. Sci., Symp.*, **65** (1976)
44. V.M.Yur'ev, A.N.Pravednikov, S.S.Medvedev. *J. Polym. Sci.*, **55**, 353 (1961)
45. В.Л.Антоновский, Е.Т.Денисов, Л.В.Солнцева. *Кинетика и катализ*, **7**, 409 (1966)
46. H.C.Beachell, D.L.Beck. *J. Polym. Sci.*, **3A**, 457 (1965)
47. D.L.Faulkner. *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 466 (1982)
48. Д.Рышавы, Л.Балабан, В.Славик, Я.Ружа. *Высокомол. соединения*, **3**, 1110 (1961)
49. H.N.Cheng, F.C.Schilling, F.A.Bovey. *Macromolecules*, **9**, 363 (1976)
50. З.Манясек, Д.Берек, М.Мичко, М.Лазар, Ю.Павлинец. *Высокомол. соединения*, **3**, 1104 (1961)
51. И.Г.Латышкаева, Т.А.Богаевская, Г.П.Белов, Ю.А.Шляпников. *Высокомол. соединения*, **19B**, 531 (1977)
52. В.П.Дьяконов. *Справочник по расчетам на микрокалькуляторах*. Наука, Москва, 1986
53. Е.М.Антипов, Ю.К.Овчинников, А.В.Ребров, Г.П.Белов, Г.С.Маркова, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **20A**, 1727 (1978)
54. M.Iring, T.Kelen, F.Tüdös. *Eur. Polym. J.*, **11**, 631 (1975)
55. M.Iring, T.Kelen, F.Tüdös. *Polym. Bull.*, **15**, 531 (1986)
56. A.V.Tobolsky, P.M.Norling, N.H.Frick, H.Yu. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3925 (1964)
57. В.М.Гольдберг, В.Н.Есенин, И.А.Красоткина. *Высокомол. соединения*, **19A**, 1720 (1977)
58. L.Dulog, K.-H.David. *Makromol. Chem.*, **145**, 67 (1971)
59. I.C.McNeill. *J. Chem. Biochem. Kinet.*, **4**, 129 (1997)
60. А.Б.Мазалецкий, В.Г.Виноградова. *Хим. физика*, **14** (10), 86 (1995)
61. Ph.Grosborne, J.Seree de Roch, L.Sajus. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2020 (1968)
62. L.Dulog, G.Storck. *Makromol. Chem.*, **91**, 50 (1966)
63. J.Glastrup. *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, 217 (1996)
64. З.Г.Пих, И.И.Ятчишин, Д.К.Толопоко. В кн. *Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии органических пероксидов*. Волгоградск. политех. ин-т, Волгоград, 1980. С. 111
65. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева, Д.Я.Топтыгин. *Кинетика и катализ*, **28**, 287 (1987)
66. Е.Т.Денисов. *Высокомол. соединения*, **19A**, 2513 (1977)
67. К.Ингольд. *Успехи химии*, **33**, 1107 (1964)
68. Р.В.Кучер, П.Ф.Иваненко, И.П.Шевчук. *Нефтехимия*, **10**, 731 (1970)
69. Е.Л.Шанина, В.А.Рогинский, В.Б.Миллер. *Высокомол. соединения*, **20B**, 145 (1978)
70. В.В.Липес. *Кинетика и катализ*, **27**, 1046 (1986)
71. В.В.Липес, В.И.Морозова. *Хим. физика*, **5**, 372 (1986)
72. Ж.Д.Чапланова, Ю.И.Гудименко, В.Е.Агабеков. *Высокомол. соединения*, **29B**, 35 (1987)
73. Ж.Д.Чапланова, Ю.И.Гудименко, В.Е.Агабеков. *Высокомол. соединения*, **29B**, 939 (1987)
74. V.E.Agabekov, Zh.D.Chaplanova, Yu.I.Gudimenko. *Int. J. Polym. Mater.*, **13**, 195 (1990)
75. А.А.Иванов, А.П.Фирсов, В.Д.Григорян, А.А.Берлин. *Высокомол. соединения*, **11A**, 1390 (1969)
76. Н.Я.Рапопорт, Л.С.Шибряева, В.Б.Миллер. *Высокомол. соединения*, **25A**, 831 (1983)
77. Н.М.Эмануэль, Е.Т.Денисов, З.К.Майзус. *Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе*. Наука, Москва, 1965
78. Р.Н.Абаджеева, Р.В.Кучер. *Нефтехимия*, **5**, 528 (1965)
79. А.Е.Шиллов. В кн. *Химическая кинетика и цепные реакции. К семидесятилетию академика Н.Н.Семенова*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1966. С. 229
80. Ю.А.Михеев, Л.Н.Гусева. *Хим. физика*, **10**, 724 (1991)
81. В.В.Дудоров. *Кинетика и катализ*, **4**, 214 (1963)
82. M.Iring, Z.Laszlo-Hedvig, T.Kelen, F.Tüdös, L.Füzes, G.Samay, G.Bodor. *J. Polym. Sci., Symp.*, **55** (1976)
83. Н.Я.Рапопорт, Л.С.Шибряева, Г.Е.Заиков, М.Иринг, Ф.Тюдеш, З.Фодор. *Высокомол. соединения*, **28A**, 842 (1986)
84. A.Holmström, E.M.Sörvik. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2555 (1978)
85. Р.А.Бальтенас, Я.Ю.Бальтенене, З.К.Кевялайтис. *Высокомол. соединения*, **23A**, 1466 (1981)
86. F.Gugumus. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 5 (1999)
87. Ю.А.Михеев. *Хим. физика*, **10**, 715 (1991)
88. А.Л.Волынский, Г.М.Луковкин, Н.Ф.Бакеев. *Высокомол. соединения*, **19A**, 785 (1977)
89. И.И.Барашкова, А.М.Вассерман, Н.Я.Рапопорт. *Высокомол. соединения*, **21A**, 1683 (1979)
90. A.Valadez-Gonzalez, J.M.Cervantes-Uc, L.Veleza. *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 253 (1999)
91. А.О.Баранов, Э.В.Прут, Н.С.Ениколопан. *Высокомол. соединения*, **28B**, 94 (1986)
92. А.М.Арьев. *Пласт. массы*, **52** (1992)
93. F.Gugumus. *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 245 (1998)
94. Yu.A.Mikheev. *Int. J. Polym. Mater.*, **16**, 237 (1992)

HETEROPHASE MECHANISMS OF THERMAL OXIDATION OF POLYMERS. NOVEL HORIZONS

Yu.A.Mikheev, G.E.Zaikov

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

Based on the results of kinetic analysis of numerous experimental data, advantages of heterogeneous-heterophase mechanisms of autooxidation of non-crystalline polymers over homogeneous liquid-phase mechanisms of the process are demonstrated. The supramolecular organisation of polymer chains according to the pattern of spongy micelles incorporating non-uniform porous areas is chosen as the model structure. It is established that, depending on the physical state of the polymer, the oxidation kinetics corresponds either to the mechanism of reaction chain distribution over non-uniform nanophases or to the mechanism of predominant localisation of these chains in one nanophase. The resulting kinetic equations of macroscopic oxidation steps take into account the dependence of the chemical reactivity of reactants on the thermomechanical mobility of the molecular sponge. It is demonstrated that the fine structure of the spongy micelle plays a crucial role in the chemical physics of polymers.

Bibliography — 94 references.

Received 2nd August 1999