

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ
А. Л. БУЧАЧЕНКО

ХИМИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА
МОЛЕКУЛЯРНОГО
РАЗРУШЕНИЯ
И СТАБИЛИЗАЦИИ
ПОЛИМЕРОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Н. М. ЭМАНУЭЛЬ
А. Л. БУЧАЧЕНКО

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МОЛЕКУЛЯРНОГО РАЗРУШЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Ответственный редактор
академик
Н. С. ЕНИКОЛОПЯН



МОСКВА «НАУКА»

1988

Химическая физика молекулярного разрушения в стабилизации полимеров / Н. М. Э м а н у э л ь, А. Л. Б у ч а ч е н к о. — М.: Наука, 1988. — 368 с. — ISBN 5-02-001308-0

В монографии рассмотрена теория процессов молекулярного разрушения полимеров под действием тепла, кислорода, света, механических напряжений, электрических полей, обсуждены химические и структурно-физические принципы стабилизации твердых полимеров, полимерных расплавов и растворов, сформулированы принципы выбора стабилизаторов и прогнозирования сроков службы полимерных материалов. Монография посвящена важному разделу полимерного материаловедения, связанного с повышением качества и долговременным сохранением эксплуатационных свойств полимерных материалов.

Для физикохимиков, специалистов в области полимеров, инженеров и физиков-материаловедов.

Табл. 41. Ил. 142. Библиогр.: 543 назв.

Рецензенты:

член-корреспондент АН СССР

В. А. КАБАНОВ,

доктор химических наук

Я. С. ЛЕБЕДЕВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Новая книга Н. М. Эмануэля и А. Л. Бучаченко развивает идеи и основные мотивы их предыдущей книги «Химическая физика старения и стабилизации полимеров», которая вышла в издательстве «Наука» в 1982 г. и получила одобрительные отзывы.

Полимерные материалы испытывают воздействие разнообразных видов деструкции — от термоокисления до биodeградации, однако имеются общие законы деструктивных процессов, общие физические и химические механизмы, общие принципы предотвращения или стимулирования этих процессов. Эти законы и принципы составляют теоретические основы химического материаловедения — науки о структуре и свойствах полимерных материалов, о сохранении и регулировании их эксплуатационных свойств. Книга посвящена именно этой фундаментальной науке, имеющей также важное прикладное значение. Она обобщает итоги и формулирует перспективы развития крупного раздела полимерного материаловедения, связанного с повышением качества и долговременным сохранением свойств полимерных материалов.

Критически оценено и систематизировано все наиболее существенное и важное, что сделано в теории стабилизации полимерных материалов, сформулированы новые идеи, подходы и намечены перспективные направления в теории и практике стабилизации. Рассмотрены теория химических реакций разрушения и стабилизации, кинетика и механизм процессов разрушения, обсуждены химические и структурно-физические принципы стабилизации твердых полимеров, расплавов и растворов, сформулированы следствия и предсказания, которые дает теория для практики стабилизации. Рассмотрены теория и методы прогнозирования срока службы полимерных материалов.

Специальные главы посвящены проблемам фотодеструкции и фотостабилизации, химической физике механоиндуцированного разрушения, деструкции полимеров в электрических полях и горения полимеров.

Вся книга написана с позиций химической физики: авторы рассматривают общие закономерности и общие свойства разрушения на молекулярном уровне независимо от конкретного типа разрушения, а затем отмечают характерные особенности каждого типа разрушения и принципы его предотвращения. Такая позиция формирует у читателя широкий взгляд на проблему, умение видеть не изолированные явления, а их взаимосвязь, их единство. Преимущество такого подхода состоит в том, что книга дает не только знания и идеи, но и побуждает читателя к творческим поискам

и указывает пути этих поисков. Она является своеобразной энциклопедией основных физических идей и итогов в области деструкции и стабилизации полимеров. Четкость, простота и ясность изложения делают ее одновременно учебником для тех, кто совершает лишь первые шаги в этой области.

По традиционному определению, деструкция полимеров — вредный, нежелательный процесс, ухудшающий свойства полимерных материалов, и цель стабилизации — предотвратить этот процесс. Такая точка зрения верна, но ограничена: она ориентирует на решение лишь одной, хотя и важной проблемы — обеспечение долговечности полимерных материалов. Инверсия традиционного взгляда на проблемы деструкции состоит в том, чтобы использовать деструктивные процессы в полезных целях и создавать на их основе новые полимерные материалы с электропроводящими, магнитными, фоточувствительными, адгезионными, электретыными и другими ценными свойствами.

Книга полезна для научных работников и инженеров — для тех, кто создает и использует полимерные материалы, и для тех, кто работает в области полимерного материаловедения.

Академик Н. С. Ениколопан

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Химические процессы происходят на молекулярном уровне, их скорость и направление зависят от молекулярной организации вещества. По этой причине химическая физика разрушения и стабилизации полимеров должна начинаться с анализа полимера как материала, с анализа его молекулярной организации и морфологии.

Морфология полимеров — наука о надмолекулярной организации — стала самостоятельной областью физики полимеров и достигла значительных успехов, которые обобщены в ряде монографий [1—5]. Надмолекулярная организация предопределяет важнейшие свойства полимеров как особого типа материалов — прочность, упругость, устойчивость, ползучесть. Крупный вклад в становление и развитие полимерного материаловедения внесли работы А. П. Александрова, П. П. Кобеко, Ю. С. Лазуркина, Я. И. Френкеля, С. Н. Журкова, выполненные в 20—40-х годах в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе.

Цель данной главы — дать основные положения науки о морфологии полимеров с позиций химической физики, и в частности с позиций проблем молекулярного разрушения и стабилизации полимеров.

МОРФОЛОГИЯ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Молекулярная организация аморфных полимеров остается предметом дискуссии до настоящего времени. Существуют и развиваются две структурные модели, выбор между которыми стал более однозначным лишь совсем недавно.

В модели клубков считается, что структура аморфного полимера однородна и что в стеклообразном состоянии и в расплаве макромолекулы организованы в соответствии с конфигурационной статистикой, т. е. таким же образом, как и невозмущенные молекулы в разбавленном растворе [6, 7]. Аморфный полимер рассматривается как совокупность перепутанных между собой статистических макромолекулярных клубков. Главным структурным мотивом такой организации является полное отсутствие порядка.

Другая модель возникла на основании исследований рентгеновского рассеяния [1, 8]; она представлена схематически на

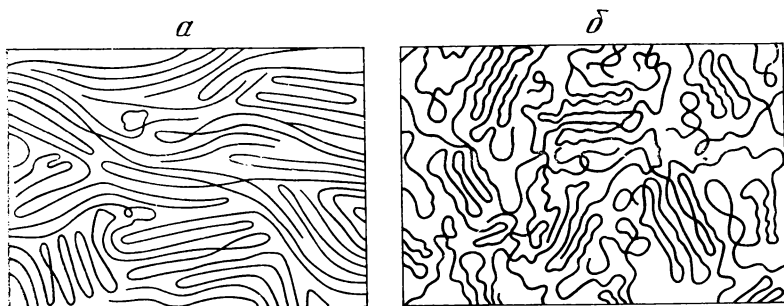


Рис. 1.1. Морфологические модели аморфного полимера по Вайнштейну (а) и по Йеху (б)

рис. 1.1, а. Основные элементы ее следующие: полимер состоит из участков размером $20\text{--}40\text{ \AA}$ с почти параллельной, правильной укладкой сегментов макромолекулы; каждая полимерная цепь может проходить через несколько таких участков или может возвращаться (и даже неоднократно) в исходный участок; в переходных областях нет никакой периодичности, никакого порядка в упаковке полимерных сегментов.

Аналогичная модель родилась позднее из электронно-микроскопических исследований [9, 10] (см. рис. 1.1, б): аморфный полимер рассматривается как совокупность «зерен» диаметром $40\text{--}100\text{ \AA}$, в центре которых находятся наиболее упорядоченные области ($20\text{--}40\text{ \AA}$), пограничные области протяженностью $10\text{--}20\text{ \AA}$ содержат концы полимерных цепей, складки и петли, а пространство между «зернами» ($10\text{--}50\text{ \AA}$) заполнено проходными цепями (т. е. участками макромолекул, принадлежащих одновременно двум и более «зернам») и клубками макромолекул. Главным мотивом структурной организации аморфных полимеров является наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка.

В последнее десятилетие в исследовании морфологии аморфных полимеров был достигнут значительный прогресс [11]. С одной стороны, была показана неоднозначность интерпретации рентгенограмм и электронно-микроскопических картин аморфных полимеров, что сильно дискредитировало морфологические модели порядка. С другой стороны, были получены убедительные свидетельства в пользу модели структурного беспорядка (модели клубков).

Первый ряд доказательств модели клубков следует из классической физики полимеров. Теория высокоэластичности каучуков и других полимерных сеток целиком построена на модели клубков и их зацеплений и хорошо описывает многочисленные экспериментальные данные. Отсутствие каких-либо аномалий в поведении модулей упругости при разбавлении полимерных сеток означает отсутствие каких-либо организованных, упорядоченных структурных элементов в исходных сетках. Температурные коэф-

фициенты механических напряжений в аморфных полимерных сетках также не зависят от разбавления и согласуются с коэффициентами, рассчитанными в предположении, что макромолекулы в полимере имеют такие же неискаженные размеры, как и в разбавленных растворах. Далее, термодинамика концентрированных полимерных растворов убедительно свидетельствует об отсутствии каких-либо упорядоченных структурных элементов в исходных полимерах. Наконец, константы равновесия макромолекулярной циклизации, измеренные в аморфных полимерах, количественно согласуются с теоретическими предсказаниями модели клубков [12]. Другой ряд доказательств справедливости модели клубков получен прямыми структурно-физическими методами (рассеяние нейтронов, светорассеяние, дифракция электронов, двойное лучепреломление).

В методе рассеяния нейтронов монохроматический пучок низкоэнергетических (холодных) нейтронов падает на вещество и рассеивается ядрами; измеряя угол отклонения и энергию рассеянных нейтронов, определяют размеры рассеивающих областей молекулярного масштаба (в случае упругого рассеяния), а также характеристические частоты молекулярных движений (в случае неупругого рассеяния).

Квадрат амплитуды упругого рассеяния $|f(\theta)|^2$ как функция угла рассеяния θ зависит от того, является ли рассеяние когерентным или некогерентным, и эта зависимость обусловлена различием в выстраивании спинов нейтрона и рассеивающего ядра. Для протона как рассеивающего ядра (спин $1/2$) сечение когерентного рассеяния мало, а для дейтерия (спин 1) это сечение аномально велико. По этой причине разность сечений когерентного рассеяния протонами и ядрами дейтерия оказывается значительной и позволяет измерять размеры дейтерированных макромолекул, диспергированных в протонированном полимере (например, полидейтерометилен в полиметиле, полидейтеростирол в полистироле и т. д.).

Размеры макромолекулярных клубков дейтерированного полистирола в аморфном полистироле, измеренные по рассеянию холодных нейтронов, совпадают с размерами клубков в циклогексане [13], который является θ -растворителем для полистирола и в котором макромолекулы имеют форму невозмущенных гауссовских клубков. Это совпадение выполняется для клубков разных молекулярных масс — от 10^4 до 10^6 . И для полимера в блоке, и для раствора выполняется одно и то же соотношение между размером клубка R и молекулярной массой M :

$$R^2 = KM, \quad (I.4)$$

где $K = 2,75$ нм [13]. В работе [14] тем же методом было показано, что в атактическом полистироле с молекулярной массой 10^5 — 10^6 размеры макромолекулярных клубков в блоке и в θ -растворителе совпадают; более того, они почти не зависят от температуры и не изменяются при переходе через точку стеклования.

То обстоятельство, что и в блоке, и в θ -растворителе макромолекулы имеют форму гауссовских клубков с одинаковыми размерами, означает, что в аморфных полимерах упаковка макромолекул происходит беспорядочно. Любая организация, даже в малом масштабе (порядка 10—20 Å), любое выстраивание элементов макромолекул и образование упорядоченных областей должны сопровождаться возмущением гауссовской формы клубков и изменением их размеров в блоке по сравнению с размерами в θ -растворителе.

Совпадение размеров макромолекул в блоке и в θ -растворителе было установлено также в полиметилметакрилате [15].

Равенство размеров статистических клубков в расплаве и в растворе наблюдается даже для кристаллизующихся полимеров. Так, в расплаве полиэтилена молекулярной массы 81 000 размер клубка, измеренный по рассеянию нейтронов, составляет $126 \pm \pm 2 \text{ Å}$, а вычисленный по теории Флори размер клубка в растворе составляет 123 Å [16]; при этом клубок в расплаве сохраняется гауссовским. В низкомолекулярных аналогах полиэтилена (гексадекане $C_{16}H_{34}$ и гексатриаконтане $C_{36}H_{74}$) размеры статистических клубков сохраняются одинаковыми в расплаве и в растворах в циклогексане [17], что свидетельствует об отсутствии корреляции даже ближнего порядка в молекулярной организации клубков.

Молекулярная организация в полимерах может быть исследована также методом двойного лучепреломления, индуцированного постоянным магнитным полем H (эффект Коттона—Мутона). Величина двулучепреломления Δn , возникающая за счет различия в коэффициентах преломления поляризованного света структурно-организованных и поэтому обладающих оптической и магнитной анизотропией частиц, определяется известным соотношением теории Борна—Ланжевена:

$$\Delta n = n_{\perp} - n_{\parallel} = C_m H^2, \quad (I.2)$$

где n_{\perp} и n_{\parallel} — коэффициенты преломления в направлениях, перпендикулярном и параллельном полю H . Для частиц с аксиальной оптической и диамагнитной симметрией константа C_m равна

$$C_m = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)]/(30NRT) \theta, \quad (I.3)$$

$$\theta = (\delta/2)^{1/2} (\chi_x - \chi_z), \quad (I.4)$$

где δ — величина оптической анизотропии; $\chi_{x,z}$ — компоненты тензора диамагнитной восприимчивости; N — число структурных единиц в единице объема, которые независимо ориентируются под влиянием поля H .

Если в структурно-организованный агрегат входит S молекул, то

$$\theta = S\theta_{mol}, \quad (I.5)$$

где θ_{mol} рассчитывается на одну молекулу (или одно мономерное звено).

Двойное лучепреломление в магнитном поле было измерено для полистирола в растворе и в блоке, для его олигомеров, для димера и этилбензола; величина S , найденная из этих измерений, не превосходила 2 [16]. Это свидетельствует об отсутствии структурного упорядочения и структурно-организованных агрегатов макромолекул или их сегментов.

Интенсивность и деполяризация релеевского рассеяния света на флуктуациях плотности и локальных ориентационных анизотропных флуктуациях также являются мерой структурной упорядоченности макромолекул и их сегментов. Исследования релеевского светорассеяния атактическим полистиролом и полиметилметакрилатом в блоке выше и ниже температуры стеклования не обнаружили никаких признаков существования упорядоченных областей [18]. По рассеянию деполяризованного света и зависимости его от концентрации для расплавов и растворов углеводородов от C_{16} до C_{36} (аналогов полиэтиленовой цепи) также установлено, что масштаб локальной ориентационной упорядоченности в них не превосходит 10 Å, а число групп CH_2 в таких упорядоченных областях составляет 8—10, т. е. даже в таких кристаллизующихся системах существует лишь ближний порядок в молекулярной организации [19]. Анализ радиальной функции распределения, полученной исследованием дифракции рентгеновских лучей на полиэтилентерефталате и аморфном поликарбонате выше и ниже точки стеклования, не обнаружил структурной упорядоченности в масштабе, превосходящем ~ 10 Å [20].

Итак, физические методы исследования дают достаточно надежные указания на то, что в структурной организации их макромолекул отсутствуют элементы дальнего порядка (масштаба 50—100 Å), которые предполагаются в структурно-неоднородных моделях аморфных полимеров. Конечно, ближний порядок в аморфных полимерах, по-видимому, существует (подобно ближнему порядку в жидкостях), однако масштаб его не превосходит 10—20 Å. Поэтому с точки зрения макроскопических свойств аморфные полимеры следует рассматривать как однородную систему плотноупакованных и перепутанных статистических макромолекулярных клубков. Однако в пространственной шкале химических реакций (масштаб локальных областей, в которых происходят химические реакции, составляет несколько ангстрем и гораздо меньше масштаба ближнего порядка) такая структура не является однородной. Поэтому для химических реакций аморфные полимеры являются микрон неоднородными системами, в которых имеется распределение элементарных химических процессов по структуре микроокружения.

МОРФОЛОГИЯ И РОСТ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Главный мотив структурной организации кристаллизующихся полимеров — пластинчатые монокристаллы (ламели), в которых макромолекулы укладываются перпендикулярно широкой плос-

кости пластины. Толщина ламелей обычно составляет 100—150 Å, ширина достигает несколько микрон. Обычно длина кристаллизующейся макромолекулы намного превышает толщину ламели, и, чтобы уложиться в кристалл, макромолекула должна многократно сложиться. Представление о складывании макромолекул стало фундаментом современной морфологии полимерных кристаллов и получило многочисленные и прямые, и косвенные доказательства [5].

В зависимости от температуры, концентрации полимера, растворителя, молекулярной массы складывание макромолекул и рост кристаллов происходят по-разному. Макромолекулы могут складываться в растворе, образуя ленты, которые затем подходят к кристаллу и «салятся» на его растущие грани. В других случаях макромолекулы могут укладываться на растущую поверхность кристалла, тогда эта поверхность становится плоскостью складывания.

В зависимости от условий кристаллизации можно реализовать различные типы складывания; крайние ситуации изображены схематически на рис. 1.2. При регулярном складывании молекулярная цепь после выхода из ламели сразу же возвращается обратно в соседнее положение, образуя на поверхности правильную петлю, содержащую элемент цепи из пяти-шести атомов. В этом случае растут идеальные, совершенные монокристаллы (рис. 1.2, *в*). Однако в большинстве случаев складывание макромолекул происходит нерегулярно: на поверхности ламели образуются петли различной длины; возвращение макромолекулы в ламель происходит не в точке, соседней с точкой выхода ее из ламели, а в других точках, иногда значительно удаленных от точки выхода и даже находящихся на других растущих гранях ламели; часть макромолекул вообще не возвращается в исходную ламель, а составляет аморфную фазу на ее поверхности или переходит в соседние ламели, соединяя их между собой связками, которые называют проходными цепями (рис. 1.2, *г*). Связь между ламелями может осуществляться также за счет зацеплений двух петель от разных ламелей.

Расположение ламелей и их связь с остальной массой полимерного вещества для этих двух крайних ситуаций показаны схематически на рис. 1.3: совершенные кристаллы слабо связаны с остальной массой полимера, они как бы погружены в аморфную часть материала (рис. 1.3, *а*); напротив, кристаллы с нерегулярным складыванием прочно связаны с массой полимера и не могут быть отделены от нее без разрушения складок петель, зацеплений и проходных цепей (рис. 1.3, *б*). Отметим, что наиболее прямые доказательства складывания макромолекул в ламелях были получены путем «извлечения» ламелей из общей массы полимера.

Известно, что аморфная часть полимера может быть разрушена дымящей азотной кислотой или озоном; при этом разрушаются петли, зацепления, проходные цепи и частично регулярные складки на поверхности ламелей. Далее можно выделить ламелярные

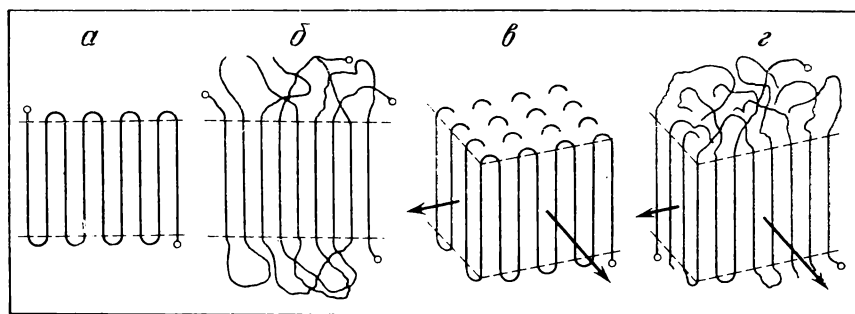


Рис. 1.2. Схемы складывания макромолекул в кристалл

a — лента с регулярным складыванием; *б* — лента с нерегулярным складыванием; *в* — регулярная ламель; *г* — нерегулярная ламель

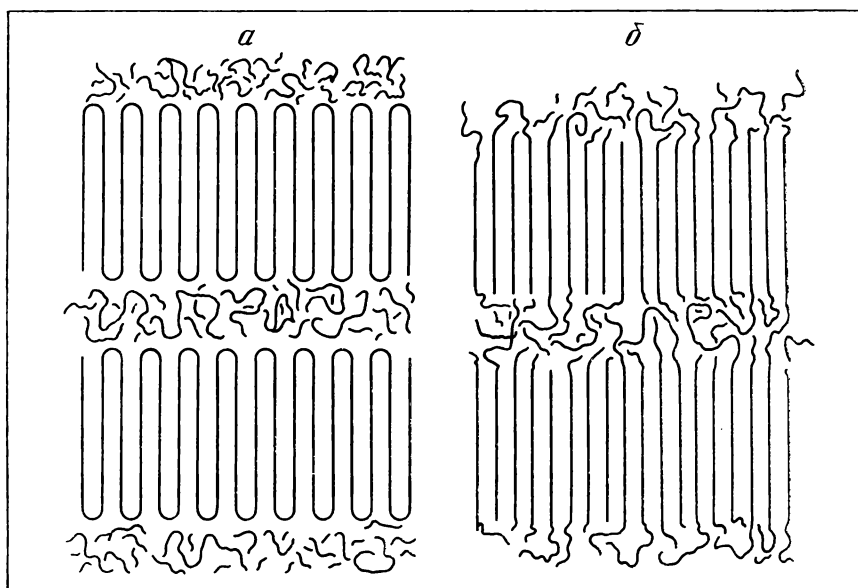


Рис. 1.3. Схемы укладки макромолекул в ламелях

a — регулярное складывание; *б* — нерегулярное складывание. Промежутки между ламелями заполнены аморфным полимером

кристаллы и определить молекулярно-массовое распределение кристаллического полимера. Такая техника была использована, например, Келлером с сотр. [21] для кристаллического полиэтилена. Было обнаружено, что молекулярно-массовое распределение «ламелярного» полиэтилена дискретно: в нем обнаруживаются массы, соответствующие участкам макромолекулы, равным единичной, удвоенной, утроенной и т. д. толщине ламели.

Кратность молекулярных масс можно объяснить лишь единственным образом: при травлении азотной кислотой большая часть складок разрушается и появляются фрагменты макромолекул с длиной, равной толщине ламели, и с единичной молекулярной массой (рис. 1.4, фрагмент 1). Если одна из складок не разрушится, то появляются фрагменты 2 с удвоенной молекулярной массой; если не разрушатся две складки, то образующийся фрагмент 3 имеет утроенную молекулярную массу, и т. д. Позднее эти результаты были подтверждены на других полимерах.

Чтобы предсказать, в каких условиях образуются кристаллы с регулярным или нерегулярным складыванием макромолекул, необходимо знать, как растут кристаллы, каков механизм их роста. Известны две теории роста кристаллов: термодинамическая (или равновесная) теория предполагает, что складывание и кристаллизация определяются минимумом свободной энергии макромолекулы в кристалле; по кинетической теории предполагается, что регулярность складывания и кристаллизация макромолекул управляются кинетикой, динамикой релаксации макромолекул и ее элементов. С позиций химической физики можно предсказать, при каких условиях будет справедлива каждая из этих теорий.

При выращивании кристаллов в условиях, когда релаксация макромолекул достаточно быстра (например, очень разбавленные растворы, невязкие растворители, небольшие молекулярные массы), складывание макромолекул происходит преимущественно регулярно, кристаллы более совершенны и рост их подчиняется равновесной теории. В таких условиях клубки макромолекул в растворе изолированы, не перепутываются с «чужими» макромолекулами и потому кристаллизация осуществляется фактически в пределах одной макромолекулы, т. е. внутримолекулярно. Так, при изотермической кристаллизации низкомолекулярных фракций полиоксиэтилена толщина ламелей в зависимости от температуры кристаллизации изменяется дискретно и равна длине выпрямленной макромолекулы, ее половине, ее трети и т. д. [22]. Такое поведение можно объяснить лишь регулярным складыванием макромолекулы с концами, локализованными на поверхности ламели (рис. 1.5); в этом случае рост кристалла подчиняется равновесной теории.

В условиях, когда молекулярная релаксация происходит медленно (концентрированные растворы, вязкие растворители, расплавы, высокие молекулярные массы), преобладает нерегулярное складывание макромолекул и рост кристаллов управляется локальной подвижностью элементов макромолекул вблизи растущей поверхности кристалла. Оценка скорости кристаллизации подтверждает это заключение [23].

Для полиметилена с молекулярной массой 10^5 при охлаждении на 25 К ниже точки плавления скорость роста кристалла вдоль длинной оси ламели равна 1 мкм/с, а размер макромолекулы составляет 140 Å, т. е. $\sim 10^{-2}$ мкм; следовательно, область, занимаемая макромолекулой, вовлекается в кристаллизацию за время

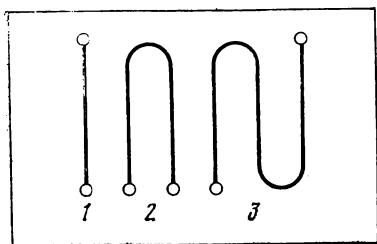


Рис. 1.4. Схема образования дискретных молекулярных масс при разрушении складок в ламелях

1—3 — фрагменты макромолекул

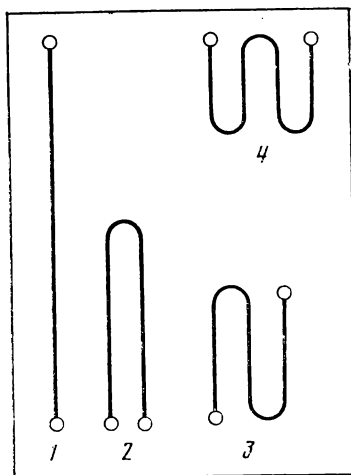


Рис. 1.5. Схема, иллюстрирующая возможные соотношения между толщиной ламели и длиной макромолекулы

1 — соотношение равно 1; 2 — $1/2$; 3 — $1/3$; 4 — $1/4$

порядка 10^{-2} с. Время релаксации макромолекулы как целого можно вычислить теоретически или определить экспериментально, измеряя скорость сдвига, при которой вязкое течение расплава становится неньютоновским. Для полиметилена с молекулярной массой 10^5 при условиях кристаллизации время релаксации составляет ~ 1 с. Это значит, что молекула гораздо быстрее вовлекается в кристаллизацию, чем релаксирует как целое; другими словами, макромолекула входит в растущий кристалл там же, где она находится, не испытывая крупномасштабных перестроек, для которых необходимо большое время релаксации.

Скорость укладки цепей и петель вдоль короткой оси ламели составляет 50—500 мкм/с; при толщине ламели ~ 100 Å характеристическое время укладки в ламель одного участка макромолекулы длиной 100 Å составляет $2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-5}$ с. Такие времена характерны для движения участков макромолекулы размером порядка 100 С—С-связей; именно такие участки укладываются на толщину ламели. Следовательно, рост кристалла обеспечивается локальной молекулярной подвижностью сравнительно небольших участков макромолекул с характеристическими релаксационными временами 10^{-4} — 10^{-5} с.

В концентрированных растворах и расплавах полимеров с высокой молекулярной массой клубки макромолекул свободно проникают друг в друга и перепутываются. Локальная плотность мономерных звеньев молекул-«гостей» превышает локальную плотность мономерных звеньев молекулы-«хозяина» (см. гл. XIII); по этой причине в процессе кристаллизации на растущую поверхность кристалла укладываются участки различных макромолекул, перепутанных в клубке. Очевидно, в таких условиях складывание

макромолекул в кристалле происходит нерегулярно: на поверхности ламели образуются петли различной длины и зацепления, возвращение макромолекулы в исходную ламель происходит в точках, удаленных от точки выхода, участки одной и той же макромолекулы могут принадлежать различным кристаллам-ламелям (см. рис. 1.3, б). Скорость кристаллизации в этих условиях, как уже отмечалось, управляется локальной молекулярной динамикой.

Надежные подтверждения такого механизма кристаллизации были получены методом рассеяния холодных нейтронов [24]. Два результата имеют принципиальное значение для физики полимеров.

Во-первых, размеры макромолекул в расплаве и в твердом полимере одинаковы; это справедливо и для аморфных полимеров (см. выше), и для кристаллизующихся. В последнем случае равенство размеров макромолекул может обеспечить лишь рассмотренный выше механизм кристаллизации с нерегулярной укладкой макромолекул в кристаллы.

Во-вторых, зависимость интенсивности рассеяния от угла (т. е. форма кривой рассеяния) также подтверждает модель нерегулярной укладки; из анализа кривой рассеяния можно вычислить вероятность возвращения макромолекулы в исходную ламель, определить, в какое количество ламелей входит данная макромолекула и сколько раз макромолекула складывается в одной и той же ламели. Так, в кристаллическом полиэтилене вероятность повторного вхождения макромолекулы в ламель равна 0,7; остальные 30% макромолекул не возвращаются в ламель и либо остаются в аморфной фазе, либо образуют проходные цепи [25]. В изотактическом кристаллическом полипропилене с молекулярной массой $1,54 \cdot 10^6$ макромолекула складывается в одной и той же ламели в среднем 25 раз и принадлежит одновременно восемнадцати ламелям [26].

Толщина ламелярных кристаллов увеличивается с повышением температуры кристаллизации; этот факт согласуется с кинетической теорией роста кристаллов и объясняется увеличением локальной молекулярной подвижности, которая обеспечивает упаковку больших участков макромолекул. Толщина ламелей в закристаллизованных полимерах увеличивается также после их тепловой обработки (рекристаллизация); в этом случае происходит релаксация и выпрямление петель, концов и проходных цепей на плоских поверхностях ламелей, примыкающих к аморфной фазе, благодаря чему ламели «надстраиваются» вдоль коротких осей.

Наряду с пластинчатыми кристаллами — ламелями, в которых макромолекулы складываются, — иногда образуются также пакетные кристаллы, в которых макромолекулы почти полностью выпрямлены. Они растут путем межмолекулярной кристаллизации в условиях, когда складывание цепей подавляется (например, в условиях молекулярной ориентации — в потоке, при вытяги-

вании нитей и т. д.). В некоторых случаях (например, при кристаллизации полиэтилентерефталата в потоке расплава) образуются одновременно оба типа кристаллов (бикомпонентная кристаллизация).

В зависимости от режима кристаллизации морфология, структура, размеры, прочность и связь полимерных кристаллов с остальной массой полимера могут сильно изменяться; по этой причине изменяются механические, физические и химические свойства полимерных материалов. Регулирование физической структуры и молекулярной организации полимера означает также регулирование его механических свойств и устойчивости против физико-химических воздействий (механических напряжений, радиации, термоокислительного воздействия и т. д.). Структурные принципы и методы стабилизации полимеров рассмотрены в гл. IX.

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Монокристаллы — простейшие структурные образования с правильной молекулярной организацией. Они, в свою очередь, организуются в более крупные структурные элементы, среди которых наиболее распространены сферолиты и дендриты.

Сферолит — сферически-симметричное образование, представляющее собой совокупность пластинчатых монокристаллов — ламелей. Ламели организованы в сферолите таким образом, что они выстраиваются вдоль радиальных направлений от центра сферолита. Размеры сферолитов намного превышают размеры монокристаллов и достигают 1 см в диаметре. Важнейшими элементами сферолита являются фибриллы — волокнистые структуры, начинающиеся в центре сферолита и ориентированные радиально; именно фибриллы организуют ламели и обеспечивают их радиальную ориентацию.

Механизм образования и роста сферолита пока не ясен. Предполагается, что из некоторой точки, в которой образуется зародыш и которая становится центром сферолита, начинают расти ламелярные кристаллы по направлению радиусов; растущие грани ламелей перпендикулярны направлению радиусов, молекулы укладываются так, что их оси нормальны радиусу сферолита. Агрегаты ламелярных кристаллов, распространяясь в направлении вдоль радиуса сферолита, скручиваются в спирали; по этой причине сферолитам свойственно двойное лучепреломление.

Растущие вдоль радиуса кристаллы могут прерываться, разветвляться, агрегировать, заполняя объем сферолита. Пространство между микрокристаллами заполнено некристаллизующейся частью полимерного вещества (петли, проходные цепи, неспособные складываться макромолекулы и т. д.), которая цементирует микрокристаллы, объединяя их в фибриллы. Последние, в свою очередь, связаны между собой проходными цепями или проходными фибриллами, поэтому в целом сферолит прочно связан с мас-

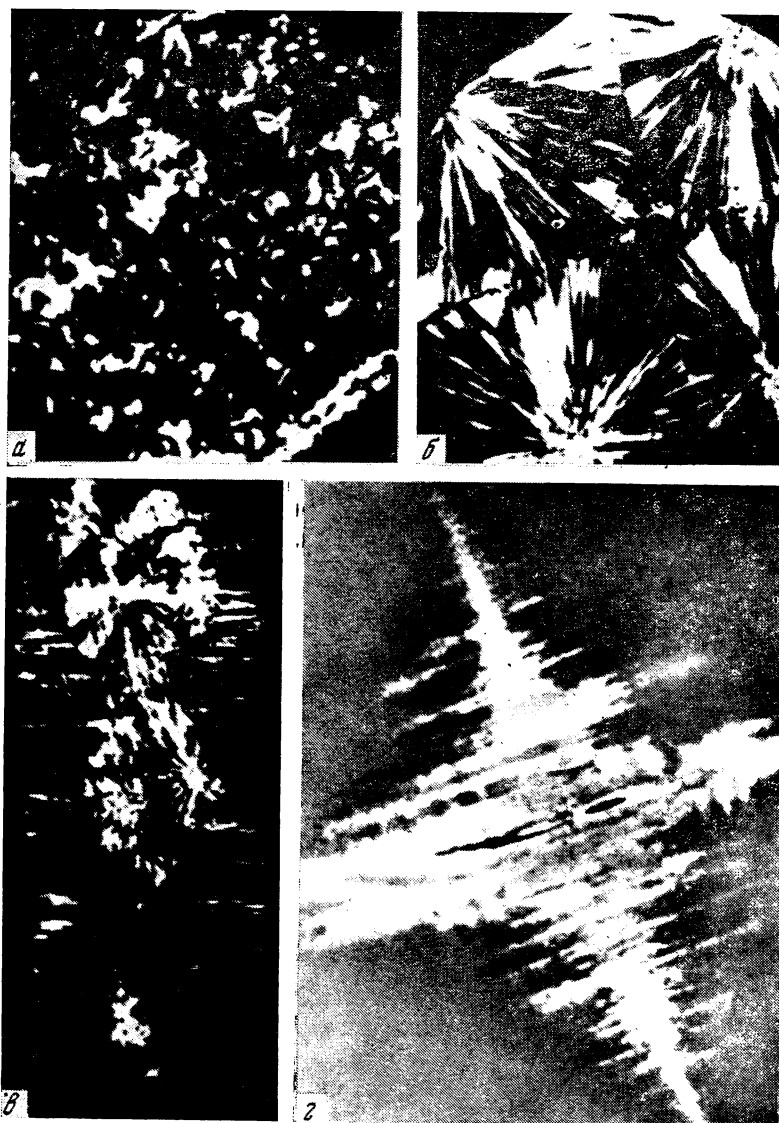


Рис. 1.6. Микрофотографии типичных надмолекулярных структур в кристаллизующихся полимерах

а — мелкосферолитная; *б* — крупносферолитная; *в* — транскристаллическая; *г* — дендритная

сой полимера, так что его невозможно выделить, не разрушив полимерный материал, в который «погружен» сферолит.

Часто удается создать такие условия кристаллизации, когда микрокристаллы организуются в фибриллы, но последние не создают сферолит. Тогда полимер кристаллизуется по типу транс-

кристаллизации; она происходит в тех случаях, когда зарождение осуществляется на плоской поверхности, фибриллы растут в направлении, перпендикулярном этой поверхности, и выстраиваются параллельно (подобно деревьям в густом лесу).

Примеры различных надмолекулярных структур в кристаллизующихся полимерах показаны на рис. 1.6. В сферолитах кристаллы растут из центра изотропно. Если рост кристаллов происходит анизотропно, образуются анизотропные структурные образования — дендриты (см. рис. 1.6, г). В них кристаллы ориентируются вдоль некоторых выделенных главных направлений, от которых возникают многочисленные ответвления; главных направлений может быть два, четыре или шесть. Причинами анизотропного роста фибрилл могут быть градиенты концентрации или температуры в кристаллизующемся полимере.

Наконец, следует отметить тип надмолекулярных структур, образующихся при кристаллизации в условиях молекулярной ориентации (в потоке, при вытягивании нитей и т. д.). Как сказано в предыдущем разделе, при этом растут пакетные кристаллы с выпрямленными молекулярными цепями. На их поверхности начинают расти ламелярные кристаллы в направлениях, перпендикулярных длинной оси пакетного кристалла. По внешнему виду на электронных микрофотографиях они напоминают иней. Жесткоцепные макромолекулы укладываются в структуры, подобные по ориентационному порядку нематическим жидким кристаллам.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Полимер как твердое тело имеет несовершенную, дефектную надмолекулярную структуру; в нем есть аморфные области с ближним порядком и кристаллические области с правильно упакованными макромолекулами и дальним порядком. Однако даже в кристаллических областях есть много дефектов и нарушений порядка, связанных с внедрением в кристаллическую решетку концов макромолекул или стереохимических дефектов цепи; наиболее значительными дефектами являются, конечно, складки макромолекул на поверхности ламелей.

Аморфная фаза полимера сосредоточена между кристаллитами, фибриллами и сферолитами; она состоит из петель различной длины, зацеплений, проходных цепей различной длины и напряженности, концов цепей, некристаллизующихся макромолекул или их участков, содержащих разветвления, стереохимические дефекты и нерегулярности в молекулярной структуре. В аморфную часть полимера при движении фронта кристаллизации вытесняются низкомолекулярные фракции, примеси низкомолекулярных веществ и т. д. При кристаллизации сополимеров аморфная часть составлена из последовательностей мономерных звеньев компонента, неспособного к регулярной укладке и кристаллизации. Как было показано выше, аморфные полимеры в пространственной

шкале химических реакций также неоднородны: области более плотной упаковки чередуются с областями рыхлого беспорядка.

Наиболее важными феноменологическими следствиями структурно-физической микронеоднородности полимеров являются следующие.

Во-первых, микронеоднородность приводит к неоднородному распределению добавок и реагентов в полимерной системе. Так, низкомолекулярные вещества (кислород, продукты окисления, ингибиторы, пластификаторы, красители, наполнители и др.) сосредотачиваются в аморфных областях полимера; там же локализуются наиболее реакционноспособные элементы макромолекул (окисленные группы, разветвления, ненасыщенные связи и т. д.). Локальные концентрации реагентов могут существенно отличаться от средних, и следовательно, локальные скорости химических реакций должны отличаться от средних.

Во-вторых, структурная неоднородность приводит к широкому набору пространственно-распределенных в полимере областей с различными частотами молекулярных движений. Как показано далее, химическая кинетика в твердых полимерах тесно связана с кинетикой молекулярных движений. Поэтому результатом широкого распределения молекулярных движений разного масштаба по частотам и амплитудам является широкий набор кинетических констант и энергий активации для элементарных реакций в твердых полимерах.

В-третьих, структурно-кинетическая неоднородность полимера и локализация реагентов приводят к пространственной локализации физических процессов (сорбции, растворения, диффузии) и химических реакций в некоторых областях полимера — в своеобразных «микрореакторах».

Рассмотрим некоторые наиболее яркие и типичные примеры, которые показывают, как структурно-физическая неоднородность проявляется в кинетике физических и химических процессов.

Растворимость водорода прямо пропорциональна доле аморфной фазы в полиэтилене [27]; это означает, что даже водород — молекула с минимальными размерами — растворяется предпочтительно в аморфной части, т. е. доступность кристаллических областей весьма ограничена. Известно, однако, что растворимость водорода и гелия в монокристаллическом полиэтилене необычайно высокая и превосходит растворимость в обычном, поликристаллическом полимере в 10 раз [28, 29]. Это свидетельствует о сильной дефектности полимерных кристаллов и их крайнем несовершенстве. Действительно, в парафине $C_{20}H_{42}$ с совершенной кристаллической структурой растворимость водорода практически равна нулю.

Следствием структурной неоднородности является поведение алкильных радикалов в полипропилене [30]. Серединные радикалы были приготовлены при низких температурах облучением полипропилена, затем они постепенно отжигались при ступенчатом повышении температуры на несколько градусов; часть радикалов

при этом погибала. Спектр ЭПР записывался до и после отжига. Такая процедура повторялась неоднократно; при этом из каждого предыдущего спектра вычитался каждый последующий. Таким образом можно было получать спектр ЭПР погибающих радикалов. Оказалось, что в интервале 77—262 К погибают радикалы, имеющие стереохимические конформации с двугранными углами 30° и 60° (рис. 1.7, *a*, *б*). В области температур 262—362 К погибают более устойчивые радикалы, в которых β -протоны ориентированы относительно орбитали неспаренного электрона таким образом, как показано на рис. 1.7, *в*.

Устойчивые радикалы принадлежат стереохимически правильной цепи полипропилена, они находятся в совершенных кристаллах, тогда как две другие конформации (*a* и *б*) являются стереохимическими дефектами и находятся, по-видимому, в аморфных областях полимера. По этой причине температурные интервалы гибели радикалов сильно различаются: энергия активации гибели радикалов типа *a* и *б* составляет 16,6 ккал/моль, устойчивые радикалы (типа *в*) исчезают в высокотемпературной области с энергией активации около 50 ккал/моль.

Сильное влияние структуры полимера на кинетику радикальных реакций подтверждается также прямыми экспериментами. Кинетика превращения алкильных радикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$ в аллильные $\sim\text{CH}=\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ в закаленных образцах полиэтилена, содержащих разное количество аморфной фазы, подчиняется кинетическому уравнению

$$c = c_f^0 e^{-k_f t} + c_s^0 e^{-k_s t},$$

где c — концентрация радикалов. Превращение радикалов происходит мономолекулярно, но с двумя константами скорости: часть радикалов c_f^0 превращается быстро с константой скорости k_f , другая часть c_s^0 — медленно с константой k_s [31, 32]. Соотношение $c_f^0/c_s^0 \simeq 1$ и почти не зависит от доли аморфной фазы α , тогда как константы скорости k_f и k_s различаются почти на порядок и возрастают пропорционально α^2 (рис. 1.8).

Оба типа радикалов — и «быстрые», и «медленные» — находятся в кристаллитах полиэтилена, их превращение в аллильные радикалы происходит путем реакции эстафетной передачи атома водорода: $\dot{\text{P}} + \text{PH} \rightarrow \text{PH} + \dot{\text{P}}$, в результате которой свободная валентность мигрирует в полимере до тех пор, пока не достигнет молекулярного дефекта полимерной цепи — двойной связи. Локализация валентности на этом дефекте происходит путем отрыва атома водорода в α -положении к двойной связи с образованием аллильного радикала $\sim\text{CH}=\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}\sim$.

Лимитирующей стадией превращения алкил—аллил является эстафетная передача атома водорода, скорость которой в различных участках полиэтилена различна. Другими словами, структурно-физическая неэквивалентность различных участков полимерного материала становится причиной кинетической неэквива-

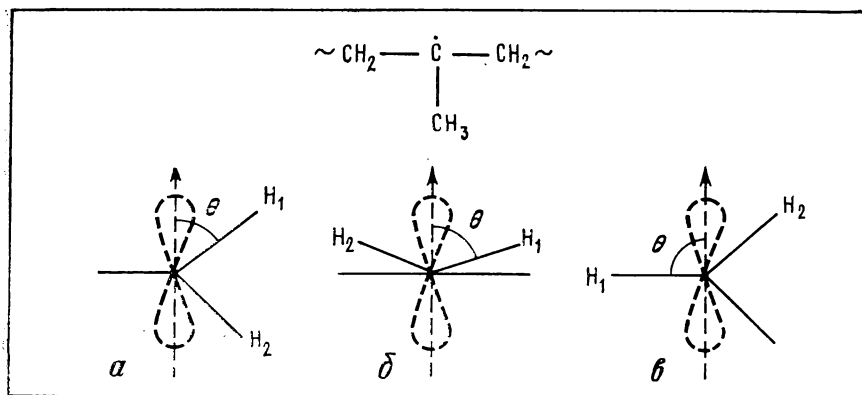


Рис. I.7. Конформации срединного макрорадикала в полипропилене

Двугранные углы θ между плоскостью связи С—С и оси p -орбитали и плоскостью, в которой лежит связь С—Н, равны 30 (а), 60 (б) и 90° (в)

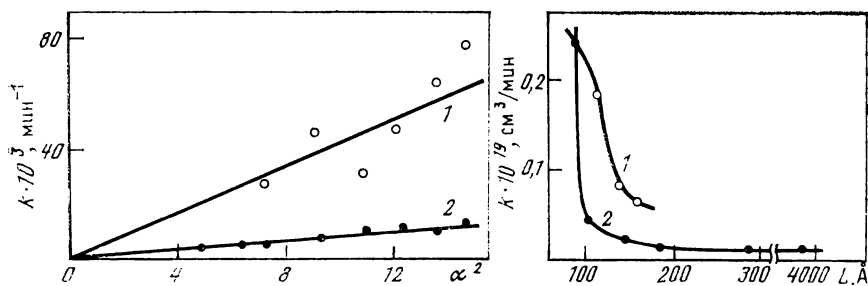


Рис. I.8. Зависимость константы скорости быстрой (1) и медленной (2) рекомбинации макрорадикалов в полиэтилене от доли аморфной фазы α

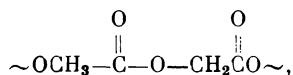
Рис. I.9. Зависимость константы скорости рекомбинации радикалов в кристаллах полиэтилена от толщины ламелей L перед (1) и после (2) отжига

лентности химически тождественных алкильных радикалов: одни и те же радикалы, локализованные в разных участках полимерных кристаллов, обладают различной химической реакционной способностью.

Два типа алкильных радикалов $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$ обнаружено также в γ -облученном кристаллическом полиэтилене [33]. Константа скорости гибели «быстрых» радикалов не зависит от морфологии полимера, т. е. эти радикалы располагаются, вероятно, на поверхности ламелей в областях складок макромолекул. Константа скорости гибели «медленных» радикалов, локализованных в кристаллах, сильно зависит от толщины ламелей и от термической обработки кристаллов (рис. I.9). Энергия активации гибели возрастает от 2 до 12 ккал/моль при изменении толщины ламелей от 90 до 160 \AA .

Скорость радикальных реакций в ориентированном полистироле гораздо ниже, чем в неориентированном [34]; соответственно стабильность ориентированного полистирола выше, чем неориентированного. Скорость рекомбинации перекисных радикалов в напряженном полиметилметакрилате во много раз больше, чем в предварительно отожженном [35]. Радикальные реакции в полиэтилене низкой плотности идут со скоростью на 2 порядка выше, чем в полиэтилене высокой плотности [36]. Энергия активации гибели радикалов в полиамидных волокнах, не подвергнутых механической вытяжке, меньше, чем в волокнах ориентированных [37], и т. д.

Структурно-физическая микронеоднородность является причиной локализации процессов; так, для «извлечения» ламелей из массы полимера аморфную фазу селективно разрушают озоном или азотной кислотой. Аморфная фаза нативной целлюлозы разрушается кислотным гидролизом. Полигликоlid



известный под названием «дексон» и широко используемый в хирургической практике в виде нитей для сшивания тканей, также гидролизует в аморфных областях; в результате гидролиза поперечных аморфных прослоек дексоновые нити в тканях организма довольно быстро распадаются на отрезки длиной 20—100 мкм [38].

Примеры сильного влияния физической структуры и морфологии полимера на реакционную способность реагирующих частиц и на химическую кинетику многочисленны; они показывают, что направление и кинетика химических превращений в полимерах определяются не только химическим строением реагирующих частиц, но и физической структурой материала (молекулярной организацией, совершенством и размерами кристаллов, морфологией).

Физика полимера является важнейшим фактором, влияющим на химические процессы в полимерных материалах; в этом состоит одна из главных особенностей химических реакций в твердых полимерах. Это обстоятельство играет большую роль в практических аспектах разрушения и стабилизации полимеров, именно оно определяет характер и скорость процессов термоокислительного, механического и других видов деструкции полимерных материалов (см. гл. V).

Одной из актуальных проблем физики полимеров является установление принципов, закономерностей и режимов получения материалов с заданной морфологией и, следовательно, с заданной совокупностью физико-химических и релаксационных свойств, и эта проблема тесно смыкается с проблемой стабилизации полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
2. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 550 с.
3. Вундэрлих В. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. 620 с.
4. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 350 с.
5. Тюдэ Р., Касаи Т. Физическая химия полимеров. М.: Мир, 1977. 380 с.
6. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell Univ., 1953. 672 p.
7. Flory P. J. Statistical mechanisms of chain molecules. N. Y.: Wiley, 1969. 377 p.
8. Kargin V. A. // J. Polym. Sci. 1958. Vol. 30. P. 247—253.
9. Ieh G. // J. Macromol. Sci. B. 1972. Vol. 6. P. 465—472.
10. Pechhold W., Blasenbrey S. // Kolloid-Ztschr. 1970. Vol. 241. P. 955—961.
11. Allen G., Petrie S. // J. Macromol. Sci. B. 1976. Vol. 12. P. 3—4.
12. Flory P. J. // Ibid. P. 1—11.
13. Benoit H. // Ibid. P. 27—32.
14. Wignall G. D., Ballard D. G., Schelten J. // Ibid. P. 75—83.
15. Kirste R. G., Kruse W. A., Schelten J. // Makromol. Chem. 1973. Bd. 162. S. 299—307.
16. Fischer E. W., Wendorff J. H., Dettermaier M. et al. // J. Macromol. Sci. B. 1976. Vol. 12. P. 41—48.
17. Dettermaier M. // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. P. 2319—2327.
18. Patterson G. D. // J. Macromol. Sci. B. 1976. Vol. 12. P. 61—70.
19. Fischer E. W., Strobl G. R., Dettermaier M. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1979. N 68. P. 26—31.
20. Wignall G. D., Longman C. W. // J. Macromol. Sci. B. 1976. Vol. 12. P. 99—108.
21. Blundell D., Keller A., Ward I., Grant I. // J. Polym. Sci. B. 1966. Vol. 4. P. 781—786.
22. Arlie J., Spegt P., Skoulios A. // Makromol. Chem. 1967. Bd. 104. S. 212—229.
23. Flory P., Yoon D. // Nature. 1978. Vol. 272. P. 226—229.
24. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Под ред. К. Айвина. М.: Мир, 1980. 304 с.
25. Yoon D., Flory P. // Polymer. 1977. Vol. 18. P. 509—513.
26. Ballard D., Cheshire P., Longman G., Schelten J. // Ibid. 1978. Vol. 19. P. 379—385.
27. Deas T., Hofer H., Dole M. // Macromolecules. 1972. Vol. 5. P. 223—226.
28. Kubo S., Dole M. // Ibid. 1973. Vol. 6. P. 774—777.
29. Kubo S., Dole M. // Ibid. 1974. Vol. 7. P. 190—199.
30. Nara S., Kashiwabara H., Sohma J. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. Vol. 5. P. 929—938.
31. Johnson D., Wen W., Dole M. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 2174 — 2179.
32. Wen W., Johnson D., Dole M. // Macromolecules. 1974. Vol. 7. P. 199—204.
33. Kusumoto N., Yamamoto T., Takayanagi M. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. Vol. 9. P. 1173—1190.
34. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 675—682.
35. Бутягин П. Ю. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. С. 145—148.
36. Charlesby A., Libby D., Ormerod M. // Proc. Roy. Soc. London A. 1961. Vol. 262. P. 207—218.
37. Szöcs F., Becht J., Fischer H. // Europ. Polym. J. 1971. Vol. 7. P. 173—179.
38. Привалова Л. Г., Даурова Т. Т., Воронкова О. С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. С. 1891—1899.

II

ГЛАВА

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Разрушение полимеров определяется как совокупность химических и физических превращений, происходящих при переработке, хранении и эксплуатации материала и приводящих к потере им нужных свойств. Главная роль в этих превращениях принадлежит конкурирующим химическим процессам деструкции и сшивания макромолекул. Процессы деструкции и структурирования полимера включают широкий набор сопряженных радикально-цепных, ионных и молекулярных реакций [1].

Под стабилизацией полимеров понимают совокупность таких физических или химических воздействий на полимер, которые обеспечивают замедление или даже полное подавление процессов разрушения.

Ввиду сложности состава полимерных материалов и многообразия условий их переработки, хранения и эксплуатации типы и механизмы разрушения и способы стабилизации полимеров очень разнообразны. Традиционно различают термическое, термоокислительное, фото- и радиационно-химическое разрушение, хемодеструкцию под влиянием агрессивных сред (кислот, щелочей, озона и др.), механодеструкцию, биохимическое и микробиологическое разрушение, разрушение полимеров под действием лазерного, космического излучений, пламени и т. д. Такое деление часто бывает приближенным, потому что на практике полимерные материалы подвергаются одновременно воздействию многих факторов, и поэтому процессы разрушения разных типов обычно сосуществуют. Конкретные типы разрушения и способы стабилизации рассмотрены в ряде книг [2—20].

Сложность химических процессов разрушения и стабилизации обусловлена широким ассортиментом активных частиц — радикалов, ионов, неустойчивых молекул — и разнообразием механизмов, ответственных за развитие указанных процессов.

Наиболее важны радикальные и радикально-цепные механизмы, они играют ведущую роль в процессах термического, термоокислительного, радиационного, фотохимического разрушений, при механохимической деструкции, а также в процессах, протекающих под влиянием электрических разрядов, лазерного и космического излучений и т. д. Ионные механизмы имеют существенное значение лишь при деструкции в агрессивных кислотно-

основных средах, в присутствии сильных окислителей (типа азотной кислоты и тетраоксида азота), а также при радиационно-химической деструкции. Молекулярные механизмы, вероятно, еще меньше распространены.

Однако часто в процессах разрушения полимеров принимают участие и ионы, и радикалы, и активные промежуточные молекулярные продукты. В этих случаях общий процесс является совокупностью последовательно и параллельно протекающих радикальных, ионных и молекулярных элементарных реакций. Рассмотрим природу и электронную структуру наиболее важных активных центров, ответственных за разрушение полимеров.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИМЕРАХ

Для понимания кинетики и механизмов процессов, протекающих в полимерах с участием свободных радикалов, необходимо в первую очередь знать структуру последних. Основная роль здесь принадлежит методу электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Положение линии ЭПР относительно магнитного поля определяется значением g -фактора. Для свободного электрона g -фактор (g_0) есть отношение магнитного момента к механическому, равное 2,0023. Однако неспаренные электроны в радикалах не свободны, а связаны с атомами радикала и с другими электронами и поэтому чувствуют не только внешнее магнитное поле, но и внутреннее, локальное поле, обусловленное орбитальным движением электронов, орбитальным магнетизмом. Этот добавочный магнетизм изменяет g -фактор радикала и, следовательно, положение линии ЭПР. Поскольку обычно электронное облако радикалов несимметрично, анизотропно, то и добавочный орбитальный магнетизм также анизотропен. По этой причине g -фактор также является величиной анизотропной.

Для примера на рис. II.1, а показана структура перекисного радикала и дано отнесение его орбиталей. Если ориентировать магнитное поле относительно выбранной системы молекулярных осей, то компоненты g -фактора относительно этих осей будут разными:

$$g_{zz} = g_0 + \rho_0 \lambda_0 / \Delta E_{\pi\sigma^*} \simeq 2,002,$$

$$g_{yy} = g_0 + \rho_0 \lambda_0 / \Delta E_{\sigma\pi^*} \simeq 2,008,$$

$$g_{xx} = g_0 + \rho_0 \lambda_0 / \Delta E_{\pi\pi^*} \simeq 2,037.$$

Это вызвано тем, что электронное облако перекисного радикала анизотропно. Компоненты g -фактора равны g -фактору свободного электрона с некоторыми поправками, обусловленными орбитальным магнетизмом остальных электронов. Величина поправок пропорциональна плотности неспаренного электрона на атоме кислорода ρ_0 и константе спин-орбитальной связи λ_0 , которая определяет энергию взаимодействия электронного спина с собствен-

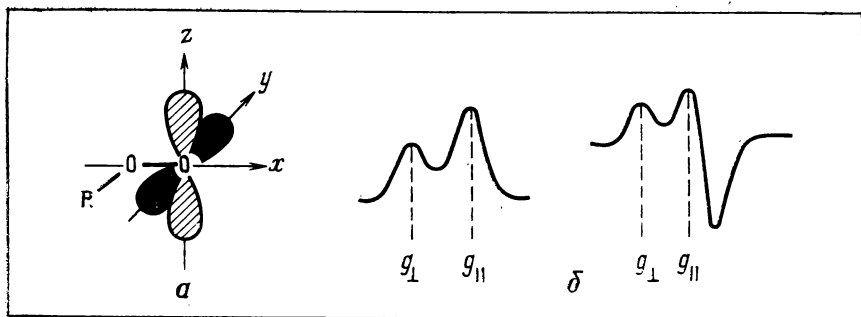


Рис. 11.1. Ориентация молекулярных осей (а) и схема спектра ЭПР (б) перекисного макрорадикала

ным орбитальным магнитным моментом, обусловленным движением электрона в пространстве по некоторым траекториям.

Кроме того, эти поправки зависят от энергии возбуждения ΔE . Физический смысл ΔE состоит в следующем. Пусть поле направлено вдоль оси x . Тогда дополнительный орбитальный магнетизм должен появляться за счет вращения электронов вокруг оси x . Другими словами, орбитали неподеленной пары и орбиталь неспаренного электрона должны вращаться в плоскости yz , перпендикулярной x . Однако орбитали жестко ориентированы относительно молекулярных осей сильными электростатическими и обменными взаимодействиями, и, чтобы заставить их вращаться, надо преодолеть энергетический барьер, равный энергии возбуждения электронов неподеленной пары на орбиталь неспаренного электрона.

Чем выше энергия возбуждения, тем меньше индуцируемый орбитальный магнетизм и тем меньше g -фактор. Поэтому поправка к g -фактору обратно пропорциональна энергии возбуждения.

Если поле направлено вдоль x , то эта поправка обратно пропорциональна энергии $n - \pi^*$ -возбуждения $\Delta E_{n\pi^*}$. Если поле направлено вдоль y , то необходимо, чтобы орбитали поворачивались в плоскости xz ; для этого нужно электроны связи кислород—кислород перенести на орбиталь неспаренного электрона и затратить энергию $\Delta E_{\sigma\pi^*}$. Когда поле направлено вдоль оси z , дополнительный орбитальный магнетизм обусловлен возбуждением неспаренного электрона на разрыхляющие σ^* -орбитали в плоскости xu с энергией возбуждения $\Delta E_{\pi\sigma^*}$.

Если такой радикал жестко ориентирован в монокристалле полимера или низкомолекулярного вещества, то, ориентируя оси кристалла и, следовательно, молекулярные оси радикала относительно направления внешнего магнитного поля и измеряя g -факторы как функцию ориентации, можно найти главные компоненты g -фактора g_{xx} , g_{yy} , g_{zz} в системе молекулярных осей радикала. Компоненты вдоль осей z и y малы, потому что энергии $\Delta E_{\pi\sigma^*}$ и $\Delta E_{\sigma\pi^*}$ велики; энергия $\Delta E_{n\pi^*}$ — наименьшая, и поэтому g -фак-

тор вдоль оси x максимален. В частном случае (который реализуется и для перекисного радикала), когда две компоненты g -фактора примерно равны, а одна компонента сильно отличается, говорят, что g -фактор имеет аксиальную симметрию.

В поликристаллах и в стеклах имеется произвольная, хаотическая ориентация молекулярных осей радикалов относительно направления магнитного поля. Спектр ЭПР выглядит в этом случае так, как показано на рис. II.1, б: поглощение большой амплитуды при $g_{xx} \simeq g_{yy}$ обусловлено радикалами, которые ориентированы осями x или y приблизительно вдоль поля; в поглощение при g_{zz} дают вклад радикалы, ориентированные так, что их оси z направлены вдоль поля. Спектр ЭПР, записанный в виде первой производной, имеет две линии, соответствующие $g_{zz} = g_{\parallel}$ и $g_{xx} \simeq g_{yy} = g_{\perp}$. g -Фактор радикала — уникальная характеристика, которая связывает радиочастотные спектры со спектрами электронного поглощения. В ней заложена информация о типе орбитали неспаренного электрона. В частности, если g -фактор радикала сильно отличается от g -фактора свободного электрона, это значит, что в радикале есть неподеленная пара. Если он отличается не сильно, то есть основание полагать, что исследуемый радикал является π -электронным радикалом. Зная g -факторы, можно оценивать спиновую плотность, если известно, на каком атоме расположен неспаренный электрон, а также определять ориентацию радикалов в монокристаллах.

Вторая важная характеристика спектров ЭПР — энергия сверхтонкого взаимодействия, т. е. энергия магнитного взаимодействия электронов с ядрами.

Энергия сверхтонкого взаимодействия (СТВ) состоит из двух частей, одна из которых зависит от ориентации молекулярных осей радикала относительно поля, другая не зависит. Первая часть называется анизотропным, или дипольным СТВ, вторая — изотропным, или контактным СТВ.

Изотропное СТВ характеризует взаимодействие ядра с неспаренным электроном, находящимся в точке ядра в s -состоянии; энергия СТВ (или изотропное расщепление в спектрах ЭПР) пропорциональна плотности неспаренного s -электрона. Например, в атоме водорода, в котором неспаренный электрон находится на $1s$ -орбитали, расщепление в спектре ЭПР между компонентами дублета равно 508 Э. В макрорадикале полиформальдегида $\sim \text{OCHO} \sim$ оно составляет около 16 Э, т. е. плотность неспаренного электрона у атома водорода в s -состоянии составляет $16/508 \simeq 0,03$, т. е. около 3%.

В действительности неспаренный электрон в этом радикале находится на p -орбитали у атома углерода в sp^2 -гибридизации. Однако между неспаренным электроном на p -орбитали и двумя электронами связи С—Н существует обменное взаимодействие — часть электростатического взаимодействия, зависящая от электронного спина. В данном случае обменное взаимодействие проявляется в том, что неспаренный электрон на p -орбитали с α -спином

притягивает сильнее тот из двух электронов связи С—Н, который имеет α -спин, тогда как второй электрон с β -спином притягивается слабее. Такое частичное распаривание электронов связи приводит к появлению на атоме водорода нескомпенсированной спиновой плотности электрона с β -спином; именно эта так называемая отрицательная спиновая плотность приводит к появлению изотропного СТВ.

Энергия взаимодействия электрона на p -орбитали с протоном зависит от ориентации осей радикала относительно магнитного поля — это анизотропное СТВ, которое обусловлено взаимодействием электрона и ядра как двух элементарных магнитных диполей.

Как и для g -фактора, можно выделить главные компоненты этого взаимодействия относительно молекулярных осей:

$$b_{xx}, b_{yy}, b_{zz}.$$

Тогда полные энергии СТВ (или расщепления в спектрах ЭПР) можно записать так:

$$A_{xx} = a - b_{xx}; \quad A_{yy} = a - b_{yy}; \quad A_{zz} = a + b_{zz}.$$

При ориентации поля вдоль осей x и y анизотропное СТВ вычитается из изотропного, тогда как при ориентации вдоль оси z (ось p -электрона) они складываются.

Если внешнее поле направлено вдоль оси ядро—электрон, то напряженность поля электрона складывается с напряженностью внешнего магнитного поля и анизотропное взаимодействие увеличивается; если внешнее поле направлено вдоль осей x и y , то магнитное поле электрона вычитается из внешнего поля, поэтому энергии анизотропного СТВ также вычитаются.

Часто анизотропное СТВ имеет аксиальную симметрию (как и g -фактор), т. е. $b_{xx} = b_{yy} = -b$. Поскольку при вращении радикала анизотропное СТВ усредняется до нуля, т. е. $b_{xx} + b_{yy} + b_{zz} = 0$, то $b_{zz} = 2b$. Величина b называется константой анизотропного СТВ и рассчитывается методами квантовой химии. Она является мерой плотности неспаренного электрона на p -орбиталях (в отличие от изотропного СТВ, которое определяет плотность электрона на s -орбиталях).

Поскольку анизотропное СТВ зависит от ориентации радикала, оно является источником информации об ориентации и упаковке радикала в кристалле (так же как и g -фактор). В качестве примера рассмотрим спектр ЭПР срединного радикала полиэтилена $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$ (рис. II.2). Спектр радикала в поликристаллическом полимере состоит из шести линий (рис. II.2, а). Его можно интерпретировать таким образом, что взаимодействие неспаренного электрона осуществляется с пятью приблизительно магнитно-эквивалентными протонами, у которых константы сверхтонкого взаимодействия примерно одинаковы. Однако в монокристаллическом или ориентированном полиэтилене, в котором зигзаг цепи полимера расположен вдоль направления поля, мы

имеем спектр ЭПР, состоящий из пяти линий (рис. II.2, б). Этот спектр обусловлен взаимодействием неспаренного электрона только с четырьмя β -протонами. Взаимодействие с α -водородом в этой ориентации мало и не проявляется в спектре. Если теперь повернуть поле и направить его вдоль p -орбитали перпендикулярно зигзагу цепи, то появляются 10 линий (рис. II.2, в). Удвоение числа линий связано с расщеплением на α -протоне, которое в этой ориентации достаточно велико. Из этих расщеплений можно вычислить константы СТВ на α - и β -водородах и увидеть, что они совсем неэквивалентны: $a_\alpha = 22$ Э; $a_\beta = 34$ Э.

Анизотропное СТВ с неспаренным p -электроном значительно лишь для α -атомов водорода; с атомами водорода в β -положении, удаленными от неспаренного электрона, анизотропная часть СТВ пренебрежимо мала. Однако для оставшегося изотропного СТВ характерна новая особенность — зависимость от двугранного угла между двумя плоскостями: в одной из них находится орбиталь неспаренного электрона и связь $C_\alpha-C_\beta$, в другой плоскости лежат связи $C_\alpha-C_\beta$ и $C_\beta-H_\beta$. На рис. II.3 показан вид вдоль связи $C_\alpha-C_\beta$. Зависимость СТВ на β -протонах от двугранного угла θ имеет вид

$$a_{H_\beta} = B\rho \cos^2 \theta, \quad (\text{II.1})$$

где $B = 54$ Э; ρ — плотность неспаренного электрона на p -орбитали атома C_α .

Это соотношение позволяет находить стереохимические конформации радикалов и судить о структуре и конформации полимерной цепи, ее искажениях и т. д. Для примера на рис. II.4 дан спектр ЭПР концевой радикала, ведущего полимеризацию метилметакрилата. Расшифровка этого спектра вызвала в свое время большую дискуссию. В конце концов радикал был получен в жидкой фазе и спектр ЭПР его расшифрован полностью. Спектр обусловлен конфигурацией радикала, в которой атомы водорода группы $\beta-CH_2$ ориентированы таким образом, что они не эквивалентны; для одного из них угол $\theta_1 = 58^\circ$, для другого $\theta_2 = 62^\circ$ (см. рис. II.4).

Некоторые линии в этом девятикомпонентном спектре сильно уширены. Это связано с тем, что концевая группа качается вокруг связи $C_\alpha-C_\beta$, поэтому угол θ все время изменяется около некоторой средней величины и сверхтонкое расщепление тоже изменяется [по уравнению (II.1)]. Внутримолекулярное качание концевой группы модулирует величину угла θ и, следовательно, константу СТВ. Поскольку константа при такой модуляции периодически изменяется, положение линии «размазывается» и она уширяется. Такого типа модуляция сверхтонкого взаимодействия молекулярными движениями является общим свойством радикалов, на котором основано применение ЭПР для исследования внутримолекулярных движений.

Величина СТВ и g -фактора радикалов и их угловая зависимость дают информацию об электронной структуре радикалов — о типе

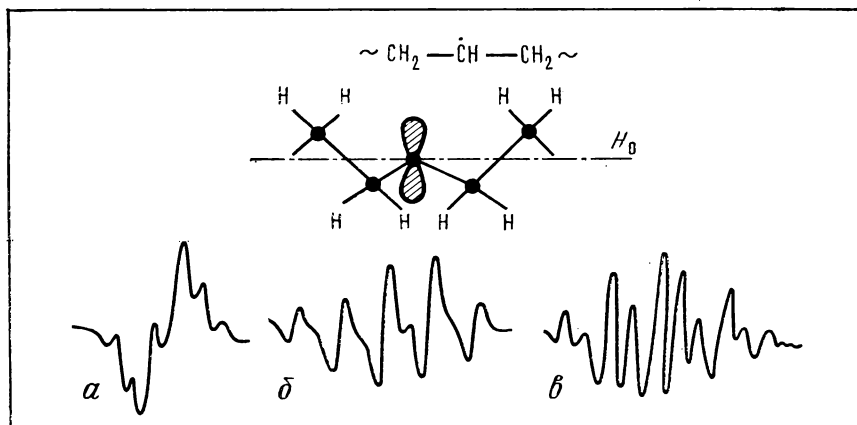


Рис. 11.2. Спектры ЭПР серединного макрорадикала полиэтилена в поликристалле (а) и в монокристалле при ориентации оси макромолекулы вдоль поля (б) и перпендикулярно полю (в)

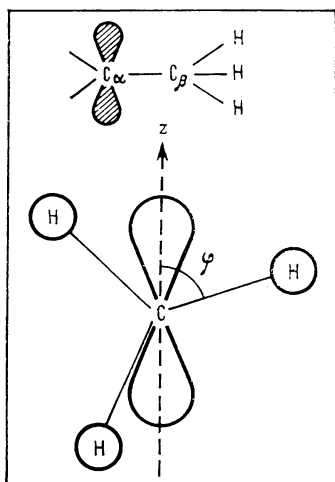


Рис. 11.3. Схема сверхтонкого расщепления на β-протонах

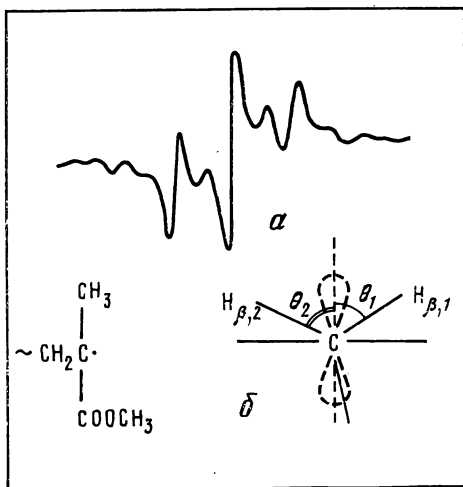


Рис. 11.4. Спектр ЭПР (а) и конформация концевых макрорадикалов (б) в полиметилметакрилате

орбиталей, их пространственной ориентации и величине плотности неспаренного электрона на s - и p -орбиталях.

Основные итоги исследований радикалов в полимерах методом ЭПР состоят в следующем. Идентифицирована химическая природа различных радикалов, образующихся в полимерах при окислении, радиоллизе и фотоллизе, при механодеструкции и всех прочих видах воздействия на полимер. Установлена их относи-

тельная стабильность, температурные области гибели, зависимость гибели от физического состояния полимеров и т. д. Исследованы взаимные превращения радикалов, кинетика гибели радикалов, определены энергии активации гибели, сформулированы механизмы рекомбинации радикалов (см. гл. III).

При исследовании методом ЭПР радикалов и парамагнитных центров в полимерах встречаются серьезные трудности. Во-первых, они вызваны уширением спектров ЭПР за счет анизотропии СТВ и g -фактора. Физический смысл уширения состоит в том, что в полимерах реализуются самые разнообразные ориентации радикалов, каждой из которых соответствуют определенное сверхтонкое расщепление, g -фактор и свой собственный спектр ЭПР. Поэтому наблюдающиеся спектры ЭПР даже химически тождественных радикалов являются суммой спектров большого числа радикалов в разных ориентациях. Во-вторых, часто в полимере образуются одновременно радикалы разной химической природы, разного строения и каждому из них соответствует собственный спектр ЭПР.

Имеется ряд путей преодоления этих трудностей. Важно исследовать температурную зависимость спектров: при повышении температуры увеличивается интенсивность молекулярных движений, усредняющих анизотропную часть СТВ и g -фактора. Это приводит к сужению линий ЭПР и к сильному упрощению спектров. Кроме того, при повышении температуры часть радикалов — наименее устойчивых — погибает, что также упрощает спектры. (Пример такого подхода, когда путем постепенного размораживания удалось расшифровать структуру и конформации радикалов в полипропилене, см. в гл. I.)

Большие преимущества имеет исследование радикалов в ориентированных полимерах. Изучая ориентационную зависимость спектров ЭПР, можно получить значения главных компонентов СТВ и g -фактора. Идеальными объектами для этих исследований являются монокристаллы, в которых ориентации радикалов строго определены относительно осей кристалла.

Полезно изучить также влияние различных газов на радикалы. Например, в присутствии кислорода происходят химические превращения радикалов; наблюдая соответствующие им изменения в спектрах ЭПР, можно получить информацию о природе радикалов и их превращениях. Известно, что в полиэтилене молекулярный водород и дейтерий катализируют гибель алкильных макрорадикалов и превращение их в аллильные (см. гл. III), но не влияют на аллильные макрорадикалы. Используя это свойство, можно разделить спектры ЭПР обоих типов радикалов и определить их концентрации.

Большое значение имеет исследование насыщения сигналов ЭПР; физический смысл его состоит в следующем. Переменное поле высокой частоты, приложенное перпендикулярно направлению постоянного магнитного поля, вызывает переориентации неспаренных электронов, т. е. индуцирует переходы электро-

нов между зеемановскими уровнями. Это поле «забрасывает» электроны на верхний уровень и «сбрасывает» их с верхнего уровня на нижний с равной вероятностью. Но поскольку число электронов на нижнем уровне больше, чем на верхнем, то число переходов снизу вверх больше, чем в обратном направлении. При большой мощности высокочастотного поля населенности обоих зеемановских уровней выравниваются, поглощение энергии высокочастотного поля отсутствует и сигнал ЭПР исчезает. Это и есть насыщение ЭПР.

Насыщение снимается за счет того, что электроны спонтанно переходят с верхнего уровня на нижний, поддерживая таким образом избыточную населенность нижнего уровня. Этот процесс индуцируется взаимодействием электрона с окружением (решеткой) и называется спин-решеточной релаксацией. Скорость спин-решеточной релаксации характеризуют временем релаксации. Радикалы с короткими временами релаксации насыщаются при больших мощностях высокочастотного поля; радикалы с длинными временами насыщаются легко, при малых мощностях.

Изучая зависимость спектров ЭПР от мощности высокочастотного поля, т. е. насыщая последовательно радикалы с разными временами релаксации, можно разделить спектры ЭПР разных радикалов; такой прием называется дифференциальным насыщением. Например, аллильные радикалы и сольватированные электроны имеют длинные времена релаксации и легко насыщаются уже при уровнях мощности высокочастотного поля $\sim 0,2$ мВ. Напротив, перекисные радикалы имеют короткое время релаксации и не насыщаются вплоть до 100 мВ. В тех случаях, когда в насыщении нет необходимости, нужно работать в таком диапазоне мощностей P , чтобы интенсивность сигнала ЭПР была пропорциональна $P^{1/2}$; при этом условии форма сигнала не искажается насыщением.

Методом дифференциального насыщения можно различать также химически тождественные радикалы с разным окружением, например одиночные радикалы и радикалы, расположенные группами, радикалы в аморфной и в кристаллической фазах и т. д. Обычно в одиночных, изолированных радикалах времена релаксации длиннее, чем в радикалах, расположенных группами; в кристаллах длиннее, чем в аморфной фазе.

Новые перспективы в исследовании структуры радикалов в полимерах открывает ЭПР-спектроскопия высокого разрешения [21], сущность которой состоит в следующем. g -Факторы большинства органических радикалов имеют значения вблизи $g_0 \simeq 2,00$ и различаются между собой на малую величину: $\Delta g \simeq 10^{-3} \div 10^{-5}$. Расстояние между центрами спектров ЭПР таких радикалов $\delta H \simeq \Delta g H_0 / g_0$ и для обычных спектрометров ЭПР ($H_0 \simeq 3 \cdot 10^3$ Э, длина волны высокочастотного поля $\lambda \simeq 3$ см) составляет ~ 1 Э. Собственная ширина линий в спектрах не менее 3—10 Э, поэтому сигналы радикалов накладываются друг на друга и не разрешаются.

В спектрометрах ЭПР высокого разрешения применяется магнитное поле $H_0 \simeq 50\,000$ Э ($\lambda \simeq 2$ мм); при этом $\Delta g H_0$ увеличивается в 15—17 раз и расстояние между сигналами ЭПР разных радикалов увеличивается до 10—20 Э, т. е. в спектре ЭПР разрешаются индивидуальные линии каждого из радикалов.

Для примера на рис. II.5 показаны спектры ЭПР макрорадикалов в γ -облученном тефлоне: на спектрометре ЭПР высокого разрешения разделяются спектры аллильного, алкильного и перекисного макрорадикалов, тогда как на спектрометре с $\lambda = 3$ см спектры не разрешаются и идентифицировать их по отдельности невозможно.

Ведущая роль в процессах разрушения полимеров принадлежит перекисным радикалам. В спектроскопии 3-сантиметрового диапазона спектры ЭПР этих радикалов независимо от их химической структуры и окружения имеют анизотропную форму (см. рис. II.1, б), характерную для радикалов с аксиальной симметрией g -фактора. В ЭПР-спектроскопии 2-миллиметрового диапазона удается разрешить все три компоненты g -тензора: g_{xx} , g_{yy} и g_{zz} . При анализе двух десятков перекисных радикалов различного строения было установлено, что эти компоненты являются количественными характеристиками «индивидуальности» радикала и зависят от химического строения радикалов, окружения и конформации [22]. Значения g_{zz} близки к g -фактору свободного электрона и составляют 2,002—2,003, $g_{yy} \simeq 2,007 \div 2,008$, а $g_{xx} \simeq 2,03 \div 2,04$; эти величины согласуются с теоретическими предсказаниями для принятой структуры перекисного радикала. Удастся также различать перекисные макрорадикалы концевые и серединные (рис. II.6), хотя разница компонент g_{xx} для них не превышает 10^{-4} .

По спектрам ЭПР при $\lambda = 2$ мм удастся также идентифицировать перекисные макрорадикалы одинакового химического строения, но различающиеся молекулярной подвижностью. На рис. II.7 показаны спектры ЭПР перекисных радикалов в тефлоне при $\lambda = 2$ мм. При 77 К молекулярное движение заморожено и спектр ЭПР всех радикалов одинаков (рис. II.7, а). При повышении температуры молекулярное движение частично размораживается и в спектре ЭПР наряду с сохранившимися линиями «замороженных» радикалов появляются новые линии, принадлежащие радикалам с разной степенью размороженности движения (рис. II.7, б).

Таким образом, по спектрам ЭПР при $\lambda = 2$ мм удастся различать радикалы с разной молекулярной подвижностью и даже исследовать распределение радикалов по частотам молекулярных движений.

Применение ЭПР для исследования радикальных процессов в полимерах (особенно при высоких температурах) часто ограничено недостаточной чувствительностью метода к низким концентрациям радикалов. Чувствительность современных спектрометров ЭПР составляет $(5-10) \cdot 10^{10}$ радикалов в образце при

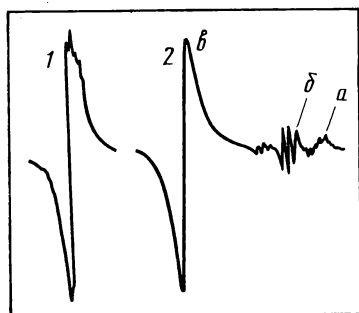


Рис. 11.5. Спектры ЭПР макрорадикалов в γ -облученном тефлоне при $\gamma = 3$ см (1) и $\lambda = 2$ мм (2)

α — аллильный; δ — алкильный;
 ϵ — перекисный макрорадикалы

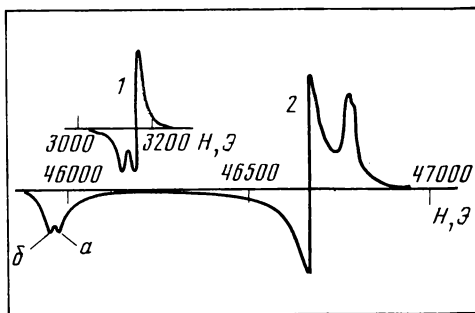
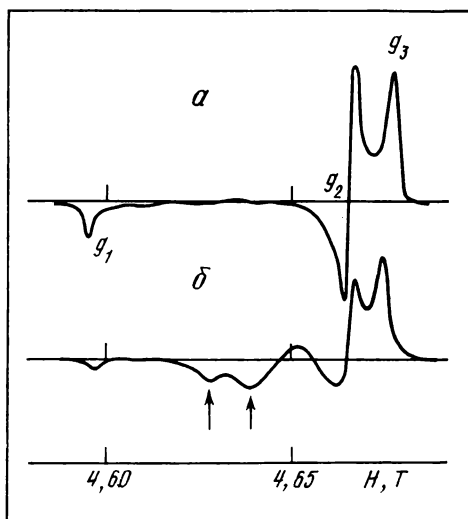


Рис. 11.6. Наложение спектров ЭПР концевого (α) и срединного (δ) перекисных макрорадикалов, различающихся положением компонент в слабом поле

1 — спектр при $\lambda = 3$ см; 2 — спектр при $\lambda = 2$ мм

Рис. 11.7. Спектры ЭПР перекисных макрорадикалов в тефлоне при $\lambda = 2$ мм

α — 77 К; δ — 170 К. Дополнительные линии указаны стрелками

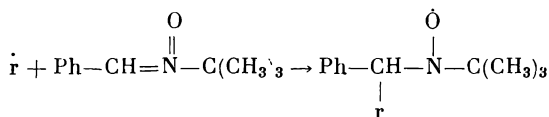


ширине интегральной линии ЭПР 1 Э. Для обычно используемых объемов образца ($0,1-0,3$ см³) предел чувствительности составляет $(1-5) \cdot 10^{-9}$ моль/л. С увеличением ширины линии этот предел пропорционально возрастает.

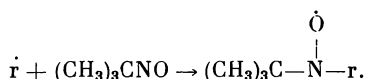
Таким образом, применение ЭПР ограничено системами, в которых концентрация радикалов не ниже предела чувствительности спектрометра. Применение накопителей, ЭВМ и специальных методик значительно расширяет возможности метода. Например, для исследования полимеризации полезна экспериментальная техника проточной струи. Идея ее состоит в том, что перед резонатором спектрометра ЭПР (или даже в самом резонаторе) смешиваются две струи жидкости, протекающие далее с большой скоростью через резонатор. При смешении жидкостей, одна из которых содержит, например, мономер и соли Ti^{+3} или Fe^{+2} , а другая — H_2O_2 , происходит энергичная окислительно-восстановительная реакция и создаются высокие кон-

центрации радикалов. Изменяя скорость струи, можно определить время жизни радикалов и кинетические константы.

Значительные перспективы открывает метод спиновых ловушек [23, 24], идея которого состоит в превращении активного короткоживущего радикала \dot{r} или макрорадикала \dot{R} в стабильный долгоживущий радикал путем присоединения активного радикала к акцептору. Наиболее удобны для этой цели нитроны, которые превращают активные радикалы в стабильные нитроксильные. Например:



или



Последние имеют характерные спектры ЭПР. Таким способом удается установить, образуются ли радикалы в полимерах в исследуемых процессах и насколько велика их концентрация [25]. Применение *трет*-бутилнитрона особенно полезно, так как по спектру ЭПР его нитроксильного радикала можно идентифицировать химическую природу и иногда даже строение активного радикала \dot{r} .

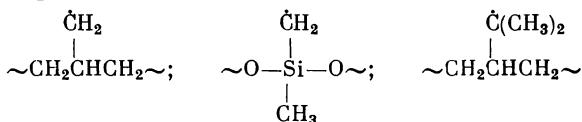
СПЕКТРЫ ЭПР, СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ

В полимерах образуются в основном π -электронные радикалы, в которых неспаренный электрон находится на π -орбитали, локализованной (как, например, в алкильных радикалах) или делокализованной (как в аллильных радикалах) на атомах углерода в sp^2 -гибридизации [20, 25—29]. Используя теоретические соотношения между величиной расщепления и спиновой плотностью, между двугранным углом θ и расщеплением на β -протонах, можно расшифровать экспериментальные спектры ЭПР, установить их принадлежность радикалам определенной структуры и найти конформации макрорадикалов.

В различных видах старения полимеров принимают участие следующие основные типы макрорадикалов.

1. Серединные алкильные радикалы типа $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$, получающиеся в результате отрыва атомов или легких групп от основной цепи полимера. Сверхтонкая структура спектров ЭПР таких радикалов обусловлена магнитными ядрами в α - и β -положениях, причем расщепление на β -атомах происходит по механизму сверхсопряжения и сильно зависит от угла внутреннего вращения связей $\text{C}-\text{H}_\beta$ относительно оси π -орбитали неспаренного электрона.

2. Серединные радикалы со свободной валентностью на боковой группе типа



Например, в полипропилене $a_{\text{H}\alpha} \simeq a_{\text{H}\beta} \simeq 25,5$ Э, в полидиметилсилоксане $a_{\text{H}\alpha} = 19$ Э.

3. Серединные радикалы типа $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2\sim$ (аллильные), для которых характерно анизотропное СТВ с α -протонами и изотропное с β -протонами. С увеличением числа сопряженных двойных связей аллильные радикалы превращаются в полиеновые с неразрешенной сверхтонкой структурой.

4. Концевые радикалы типа $\sim\dot{\text{C}}\text{H}_2$; $\sim\dot{\text{O}}$; $\sim\dot{\text{C}}\text{HR}$ и т. д., для которых характерно анизотропное СТВ с α -протонами и изотропное с β -атомами.

5. Перекисные макрорадикалы $\text{RO}_2\cdot$, имеющие характерные спектры ЭПР и мало различающиеся между собой формой этих спектров и электронной структурой.

В табл. II.1 приведены параметры спектров ЭПР концевых макрорадикалов типа $\sim\dot{\text{C}}\text{H}_2$ в различных полимерах [26]. Даны значения плотности ρ неспаренного π -электрона на концевом атоме макрорадикала, константы a СТВ на α - и β -протонах и двугранного угла φ между осью π -орбитали и направлением связи $\text{C}-\text{R}_\beta$, где R_β — заместитель у β -углеродного атома. Двугранные углы θ_1 и θ_2 между осью π -электрона и связями $\text{C}-\text{H}_\beta$ [см. уравнение (II.1)] определяются через φ следующим образом:

$$^* \theta_1 = \pi/3 + \varphi, \quad \theta_2 = \pi/3 - \varphi.$$

Таблица II.1. Параметры спектров ЭПР макрорадикалов $\sim\dot{\text{C}}\text{H}_2$ (80 К)

Радикал	Полимер	ρ	a , Э			φ , град	Метод генерации радикалов *
			H_α	H_{β_1}	H_{β_2}		
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Полиэтилен, поликапролактam	0,92	22	53	18	68	М
$\sim\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Поливиниловый спирт	0,92	22	36	—	25	М
$\sim\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$	Полистирол	0,92	22	33	—	21	М
$\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Полиформальдегид	0,84	18	—	—	—	Р
$\sim\text{CH}(\text{OSOOSCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Поливинилацетат	0,92	22	37	—	26	М
$\sim\text{CH}(\text{COOSCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Полиметилакрилат	0,92	22	40	—	30	М
$\sim\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	Поликапролактam	0,86	19	—	—	—	М

* М — механодеструкция, Р — радиоллиз.

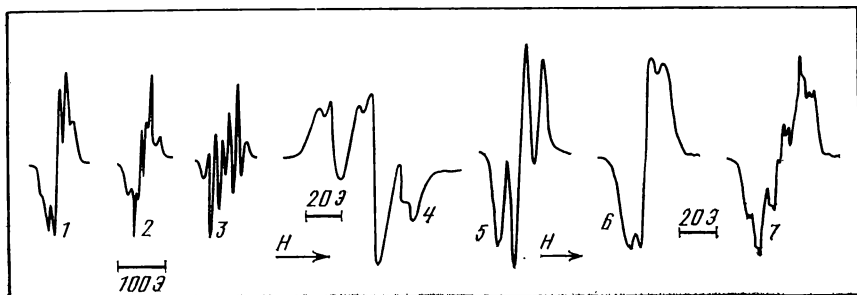


Рис. 11.8. Спектры ЭПР концевых макрорадикалов в полимерах при 80 К
 1 — поливиниловый спирт, $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOH}$; 2 — поливиниловый спирт, $\sim\text{CHONCH}_2$; 3 — полиэтилен; 4 — полиформальдегид, $\sim\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$; 5 — полиметилметакрилат, $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOCH}_3)$; 6 — полистирол, $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HPh}$; 7 — поли- α -метилстирол, $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{CH}_3\text{P}$

Эти соотношения получены из условия нормировки углов (см. рис. 11.5). Спектры ЭПР некоторых макрорадикалов этого типа показаны на рис. 11.8.

В радикалах $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HX}$ и $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{X}$ β -протоны неэквивалентны; угол поворота по связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ в радикалах первого типа равен $15-17^\circ$, в радикалах второго типа составляет $0-5^\circ$. Природа заместителя $\text{X}(\text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CN})$ и в том и другом случае не оказывает сильного влияния на конформацию радикала. Значения угла φ , плотности неспаренного электрона ρ на α -углеродном атоме и константы СТВ a для радикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}-\text{Y}$ приведены в табл. 11.2 [25].

Параметры спектров ЭПР серединных макрорадикалов $\sim\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU} \sim$ приведены в табл. 11.3 [26]. В полимерах с четвертичными атомами углерода в основной цепи (полиметилметакрилат, полиизобутилен, поли- α -метилстирол) спектр радикалов $\sim\text{CXU}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CXU} \sim$ представляет собой дублет с расщеплением $a_{\text{H}\alpha} = 21$ Э.

В полиформальдегиде и полиэтиленоксиде неспаренный π -электрон значительно делокализован на атомы кислорода, и поэтому ρ и $a_{\text{H}\alpha}$ значительно меньше, чем в других радикалах.

Спектр ЭПР полиэтилена был обсужден ранее, и интерпретация его подтверждается анализом спектров ЭПР радикалов в дейтерополиэтилене [30]. Для макрорадикалов $\sim\text{CONH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_2$ в полиамиде из спектра ЭПР (рис. 11.9) с помощью теоретического анализа получены значения: $a_{\text{H}\alpha} = 21,5$ Э, $a_{\text{H}\beta_1} = 33,0$ Э, $a_{\text{H}\beta_2} = 21,5$ Э [31]. В спектре ЭПР макрорадикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{CH}_2 \sim$

в кристаллическом полибутене-1 расщепление на протонах CH_2 боковой группы составляет 18 Э (осуществляется свободное вращение группы), для одной CH_2 -группы основной цепи $\varphi_1 = 48^\circ$, $a_{\text{H}\beta_1} = 8$ Э, $a_{\text{H}\beta_2} = 40,5$ Э, для другой группы CH_2 $\varphi_2 = 68^\circ$, $a_{\text{H}\beta_1} = 42$ Э, $a_{\text{H}\beta_2} = 18$ Э. В аморфном полибутене-1 те же ради-

Таблица II.2. Параметры спектров ЭПР макрорадикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{X}$ (80 К)

Радикал	Полимер	Число компонент СТС	ρ	a , Э				φ , град	Метод генерации радикалов *
				$H\alpha$	CH_3	$\text{H}\beta_1$	$\text{H}\beta_2$		
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)$	Полипропилен	8	0,82	22	25	48	17	67	М
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOCH}_3)$	Полиметилакрилат	3	0,85	20	—	25	3	15	М, Р, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{COOH})$	Полиакриловая кислота	3	0,85	20	—	25	3	16	М, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Полистирол	3	0,65	15	—	21	2	17	М, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	Полиизобутилен	15	0,78	—	23	11	13	2	М, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$	Полиметакриловая кислота	9	0,78	—	22,5	14	11	3	М, Р, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$	Полиметилметакрилат	9	0,78	—	22,5	14	11	3	М, Р, П
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	Поли- α -метилстирол	16	0,60	—	17,5	11	5	5	М, Р
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)(\text{CN})$	Полиметакрилонитрил	9	0,72	—	21	11,5	11,5	0	Р

* М — механодеструкция, Р — радиолиз, П — полимеризация.

Таблица II.3. Параметры спектров ЭПР серединных макрорадикалов $\sim\text{CXUCNCHX}\sim$ (80 К)

Радикал	Полимер	Число компонент СТС	ρ	a , Э				Φ , град	Метод генерации радикалов *
				H_{α}	CH_3	H_{β_1}	H_{β_2}		
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$	Полиэтилен	6	0,85	21	—	35	35	70	М, Р, Ф
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$	Полипропилен	6	0,78	—	23	30	3	25	М
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2\sim$	Полибутен-1	4	0,78	—	—	29	2	20	М, Р
$\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2\sim$	Поливиниловый спирт	3	0,71	—	—	35	1	37	Р
$\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}\sim$	Полиэтиленоксид	3	0,77	15	—	21	3	13	М
$\sim\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$	Поликапролактам	5	0,70	18	—	37	19	68	М, Р
$\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$	Полиформальдегид	2	0,70	16	—	—	—	—	М, Р
$\sim\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\sim$	Полиметилметакрилат	2	0,85	21	—	—	—	—	М
$\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\sim$	Полиизобутилен	2	0,85	21	—	—	—	—	М, Р
$\sim\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\sim$	Поли- α -метилстирол	2	0,85	21	—	—	—	—	М

* М — механодеструкция, Р — радиоллиз, Ф — фотолиз.

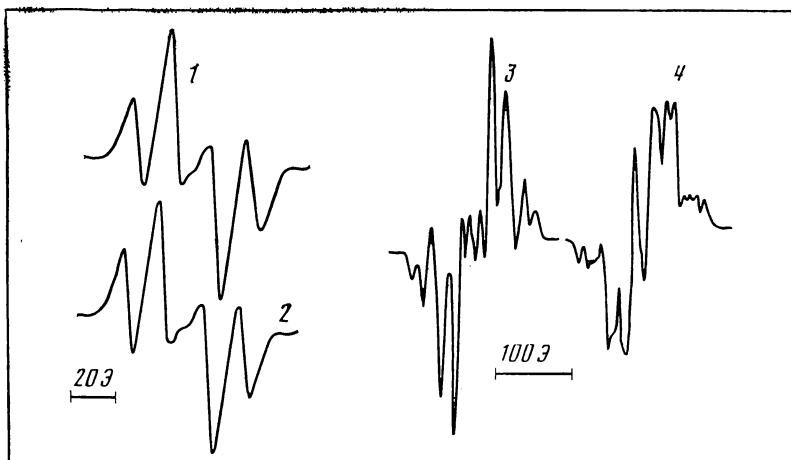


Рис. 11.9. Спектры ЭПР срединных макрорадикалов при 77 К в полиамиде (1 — экспериментальный, 2 — теоретический) и в ориентированном полибутене-1 (3 — поле перпендикулярно оси ориентации, 4 — поле параллельно оси ориентации)

калы имеют другую конформацию: $\varphi_1 = \varphi_2 = 26^\circ$, $a_{\text{H}\beta_1} = 30 \text{ Э}$, $a_{\text{H}\beta_2} = 4 \text{ Э}$ [32].

В полимерах, содержащих фенильные кольца (полистирол, ароматический поликарбонат и др.), при фотолизе и радиоллизе в значительных концентрациях образуются циклогексациенильные радикалы; они возникают в результате присоединения атомов водорода к фенильному кольцу [33].

В полимерах регулярного строения конформация цепей в кристаллическом состоянии установлена методами рентгеноструктурного анализа и дифракции электронов [34]. Конформацию и макромолекулы, и макрорадикала удобно характеризовать углами внутреннего вращения ψ по связи $\text{C}-\text{C}$ углеродного скелета. Например, для фрагмента $\text{R}_1\text{C}_\beta\text{H}_2 - \text{C}_\alpha\text{HXR}_2$ ψ — угол между проекциями связей $\text{C}_\beta-\text{R}_1$ и $\text{C}_\alpha-\text{R}_2$ на плоскость, перпендикулярную связи $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$.

Для кристаллических полимеров с плоскими *транс*-цепями (полиэтилен, полиэтиленоксид и др.) $\psi = 180^\circ$. Для полимеров, макромолекулы которых образуют спирали (изотактические полипропилен и полибутен-1), метиленовые группы слева и справа от α -углерода ($\sim\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2\sim$) характеризуются углами $\psi_1 = 180^\circ$ и $\psi_2 = 60^\circ$. При образовании радикала со свободной валентностью в середине полимерной цепи $\sim\text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{X} - \text{CH}_2\sim$ угол ψ может измениться. Действительно, во всех исследованных макрорадикалах (см. табл. II.3) конформационные углы φ обеих метиленовых групп одинаковы (в отличие от макромолекул). Значения углов внутреннего вращения в макромолекулах (ψ) и макрорадикалах (ψ'), а также их разности даны в табл. II.4

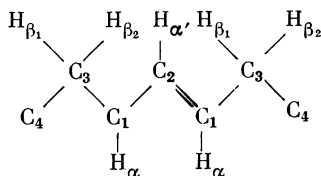
Таблица II.4. Углы внутреннего вращения в макромолекулах (ψ) и серединных макрорадикалах (ψ') (в град)

Радикал	Полимер	ψ	ψ'	$\psi - \psi'$
$R-CH_2-\dot{C}H-CH_2-R$	Полиэтилен	180	160	20
$R-CH_2-\dot{C}(OH)-CH_2-R$	Поливиниловый спирт	180	127 * 53	53 127
$R-O-\dot{C}H-CH_2-O-R$	Полиэтиленоксид	180	103 77	77 103
$R-CH_2-\dot{C}(CH_3)-CH_2-R$	Полипропилен	180 60	115 115 65	65 55 5
$R-CH_2-\dot{C}-(C_2H_5)-CH_2-R$	Полибутен-1	180 60	110 110 70	70 50 10

* Неоднозначность величины угла ψ' для радикала связана с двумя или тремя возможными симметричными положениями группы R относительно оси орбитали неспаренного электрона.

[26]. Поворот участков макромолекул по C—C-связи при отрыве атома водорода и образовании макрорадикала весьма велик и составляет несколько десятков градусов.

Схема фрагмента аллильного макрорадикала показана ниже:



При 93 К угол θ_1 для связи $C_3-H_{\beta_1}$ равен $27^\circ 30'$, для связи $C_3-H_{\beta_{H_2}}$ $\theta_1 = 41^\circ 39'$; при 125 К осцилляции цепи приводят к усреднению этих углов и их выравниванию до $33^\circ 13'$. Очевидно, что при 93 К радикал немного свернут относительно положения правильного зигзага; энергия активации усредняющих движений (осцилляций) составляет 410 кал/моль [35, 36]. Спектры ЭПР алкильного и аллильного радикалов в полиэтилене и аллильного в полипропилене показаны на рис. II.10.

Аллильные и полиенильные макрорадикалы $\sim \dot{C}H-(CH=CH)_n \sim$ в полиэтилене обнаруживаются также по электронным спектрам поглощения, при этом с ростом n максимум полосы поглощения сдвигается в длинноволновую область значительно сильнее, чем в соответствующих макромолекулах (табл. II.5) [37].

Перекисные макрорадикалы PO_2 образуются путем присоединения молекулярного кислорода к алкильным, аллильным и полиенильным макрорадикалам и играют исключительную

Таблица II.5. Положение полос (λ_{max} , нм) в спектрах электронного поглощения полиенов в макромолекулах и макрорадикалах

n	$\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$	$\sim\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$	n	$\sim(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$	$\sim\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\sim$
0	—	215	3	264, 275, 288	323
1	185	258	4	310	359
2	229, 236, 245	285	5	340	396

роль в реакциях цепного окисления полимеров. В твердых полимерах они обнаруживаются методом ЭПР по характерному асимметричному сигналу (см. рис. II.1, II.5), вид которого не зависит от природы и строения макрорадикала Р и одинаков для всех перекисных радикалов — и высоко-, и низкомолекулярных.

Асимметрия электронного облака радикала приводит к сильной анизотропии g -фактора. Зависимость g -фактора от ориентации молекулярных осей перекисного радикала относительно направления магнитного поля позволяет по угловой зависимости спектра ЭПР установить ориентацию перекисной группы относительно макромолекулы.

На рис. II.11, а показана ориентация группы О—О относительно оси макромолекулы в перекисном макрорадикале полиэтилена, молекулярная цепь которого изолирована в клатрате мочевины [38]. Перекисная группа лежит в плоскости, перпендикулярной оси макромолекулы. На рис. II.11, б показано, как главные компоненты g -фактора зависят от температуры. При низких температурах (от 77 до 150 К) компоненты g -фактора

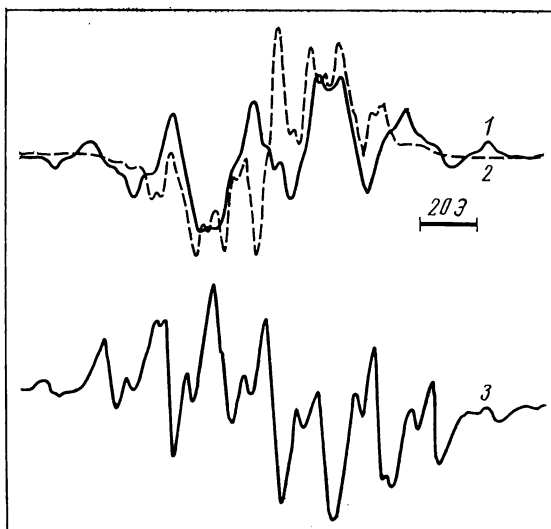


Рис. II.10. Спектры ЭПР при 293 К алкильного (1) и аллильного (2, 3) макрорадикалов в полиэтилене (1, 2) и полипропилене (3)

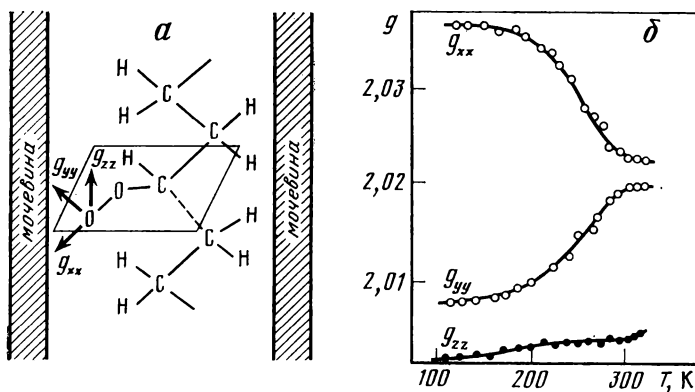


Рис. 11.11. Схема ориентации молекулярных осей в перекисном радикале полиэтиленовой цепи в клатрате мочевины (а) и зависимость компонент g -фактора от температуры (б)

не изменяются, т. е. макрорадикал и его перекисная группа неподвижны. Выше 150 К две компоненты g -фактора — g_{xx} и g_{yy} — начинают сближаться и почти сливаются при $T > 300$ К, а третья компонента — g_{zz} — почти не зависит от температуры. Это означает, что при $T > 150$ К начинает размораживаться поворотное движение всей макромолекулы, при котором оси x и y меняются местами и которое приводит к сближению и усреднению компонент g_{xx} и g_{yy} . Другими словами, они становятся эквивалентными относительно ориентации внешнего магнитного поля.

Компонента g_{zz} отличается от среднего значения $1/2 (g_{xx} + g_{yy})$ даже при $T > 300$ К; это означает, что оси z и x (или y) не обмениваются местами, т. е. вращение группы О—О вокруг связи С—О₂ сильно заторможено и не происходит даже при $T > 300$ К. Этот вывод подтверждается также исследованием перекисных радикалов в тефлоне [39]: при 77 К движение группы О—О полностью заторможено и начинает размораживаться лишь при $T > 150$ К. Однако основной вклад в это движение вносит не внутреннее вращение вокруг связи С—О₂, а вращение всей молекулярной цепи вокруг длинной оси. При 300 К оно полностью разморожено, что подтверждается также рентгенографически и спектрами ядерного магнитного резонанса.

Такое поведение перекисных макрорадикалов, вероятно, не является общим. Например, в карбоцепных полимерах с объемными боковыми группами вращение молекулярных цепей сильно ограничено и тогда размораживание движения перекисного радикала происходит в основном за счет внутреннего вращения группы С—О₂.

Сверхтонкое расщепление и плотность неспаренного π -электрона на атомах кислорода были измерены по спектрам ЭПР низкомолекулярных перекисных радикалов, полученных из гид-

роперекиси тетралина и включенных в монокристалл гидроперекиси. Радикалы содержали магнитный изотоп ^{17}O [40]. Максимальные расщепления наблюдались при ориентации z -оси вдоль магнитного поля; они равны 88 и 60 Э для первого и второго атомов кислорода соответственно. Направления главных компонент g -фактора и СТВ совпадают, т. е. расположение и ориентация электронных орбиталей соответствуют изображению на рис. II.1.

Сверхтонкое расщепление при ориентации магнитного поля вдоль оси z равно

$$A_{zz} = a + b_{zz}. \quad (\text{II.2})$$

Константа изотропного расщепления a зависит от π -электронной спиновой плотности на данном атоме кислорода и подчиняется соотношению

$$a = -41\rho^\pi, \quad (\text{II.3})$$

где ρ^π — плотность неспаренного π -электрона на данном атоме кислорода. Константа анизотропного СТВ также пропорциональна ρ^π :

$$b_{zz} = -103\rho^\pi, \quad (\text{II.4})$$

где коэффициент 103 есть величина анизотропного СТВ при $\rho = 1$, рассчитанная теоретически по методу Хартри—Фока для атома ^{17}O . (Знак минус в уравнениях (II.3) и (II.4) появляется потому, что ядро ^{17}O имеет отрицательный магнитный момент.)

Подставляя (II.3) и (II.4) в уравнение (II.2), получаем

$$A_{zz} = -144\rho^\pi, \text{ или } |A_{zz}| = 144\rho^\pi. \quad (\text{II.5})$$

Из экспериментальных значений $|A_{zz}|$, равных 88 и 60 Э, находим, что π -электронные спиновые плотности на атомах кислорода в перекисном радикале равны 0,4 и 0,6 т. е. неспаренный электрон практически целиком локализован на перекисной группе.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ, ПАРАМАГНИТНЫЕ ЗОНДЫ И СПИНОВЫЕ МЕТКИ

Из анализа ширины линий ЭПР радикалов в кристаллических и стеклообразных полимерах можно определять частоты молекулярных и сегментальных движений. По сужению линий ЭПР макрорадикалов найдены температурные области фазовых переходов, области размораживания движения боковых групп и сегментальных движений и частоты этих движений. Так, для макрорадикалов полиизобутилена $\sim\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{HC}(\text{CH}_3)_2\sim$ в интервале 77—220 К частота движений, усредняющих анизотропное СТВ неспаренного электрона с α -протоном, равна $3 \cdot 10^{11} \exp(-2000/RT) \text{ с}^{-1}$ [41]. В полиформальдегиде размораживание молекулярных движений и сужение линий ЭПР ра-

дикала $\sim\text{O}\dot{\text{C}}\text{HNO}\sim$ происходят при более низких температурах и энергии активации этих движений, по-видимому, ниже [42]. Однако такой способ исследования молекулярной подвижности в полимерах неприменим при высоких температурах, когда макрорадикалы быстро гибнут. Для исследования высокотемпературной молекулярной подвижности разработаны методы парамагнитного зонда и спиновых меток [43, 44].

Эти методы основаны на том, что спектр ЭПР нитроксильного радикала сильно зависит от его вращательной и трансляционной подвижности, которая, в свою очередь, определяется структурой и молекулярной динамикой полимера. В жидкостях или в системах с малой вязкостью радикал вращается быстро и его спектр ЭПР состоит из трех линий с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. При повышении вязкости вращение радикала замедляется, анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия и g -фактора не полностью усредняется молекулярным вращением и линии ЭПР уширяются. Анализируя эти уширения, можно вычислить частоты вращения радикала или соответствующие им обратные величины — времена, или периоды вращения τ (рис. II.12). Они связаны с коэффициентом вращательной диффузии $D_{\text{вр}}$ соотношением

$$\tau = (6D_{\text{вр}})^{-1}. \quad (\text{II.6})$$

Величина $D_{\text{вр}}$ связана с микровязкостью исследуемой системы известным соотношением Стокса—Энштейна. Таким образом, парамагнитный зонд играет роль молекулярного датчика информации о молекулярной структуре и динамике в полимерах.

Такую же информацию дает нитроксильный радикал, присоединенный химически к макромолекуле — спиновая метка. Спин-меченые макромолекулы широко используются в физико-химии полимеров для диагностики структурно-физической микро-неоднородности полимерных материалов, исследования молекулярной динамики в твердых полимерах и динамики макромолекул в растворах [45]. Разработаны методы присоединения спиновых меток и методы синтеза спин-меченых полимеров, методы анализа спектров ЭПР.

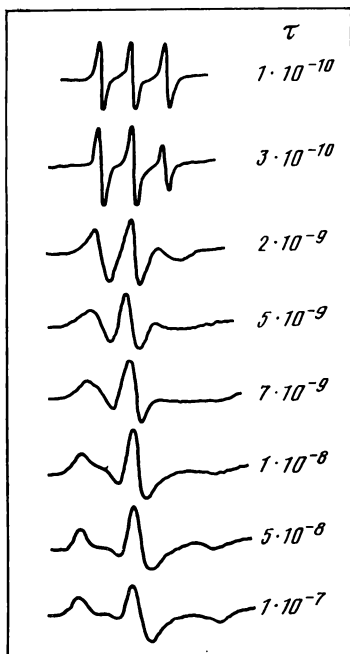
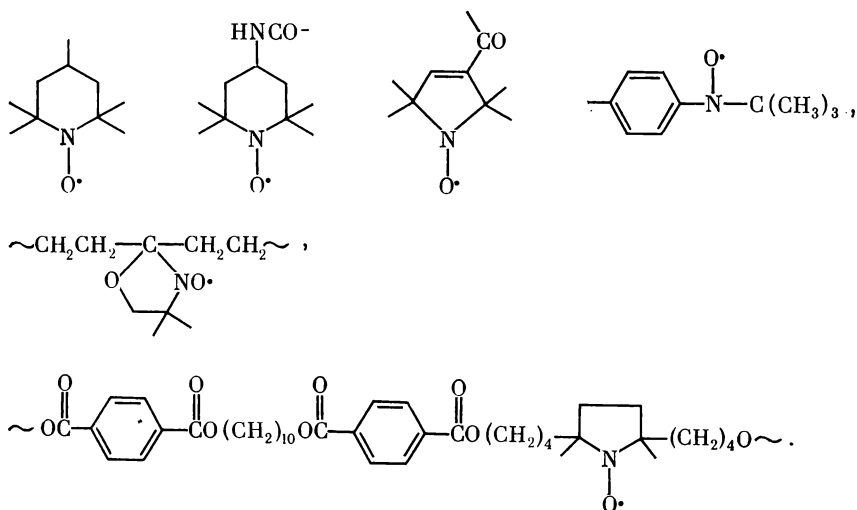


Рис. II.12. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов

Справа указаны соответствующие им периоды вращения τ (в с)

Примеры спиновых меток и спин-меченых макромолекул даны ниже:



Исследуя динамику спиновых меток, можно получать информацию о сегментальной динамике макромолекул (более подробно об этом см. в гл. XIII), а также сравнивать молекулярную подвижность концевых и серединных групп в макромолекуле. Так, в твердом полиэтилене спиновая метка на конце макромолекулы движется с частотой на два порядка большей, чем спиновая метка в середине цепи; соответствующие энергии активации составляют 5 и 10 ккал/моль. Для большинства исследованных полимеров (полиэтилен, полиметилметакрилат, полистирол, полиэтиленгликоль и др.) энергии активации движения спиновых меток, присоединенных к макромолекуле, составляют 5—12 ккал/моль [45]. Абсолютные значения частот движения сегментов на один-два порядка меньше частот движения присоединенных меток, а энергии активации движения и меток, и сегментов практически совпадают.

Отметим, что когда макрорадикал присоединяется к спиновой ловушке, образующийся нитроксильный радикал является спиновой меткой и может быть использован для исследования молекулярной динамики. Новые возможности в этом направлении обеспечивает ЭПР-спектроскопия 2-миллиметрового диапазона.

РАДИКАЛЬНЫЕ ПАРЫ В ПОЛИМЕРАХ

Образованию радикалов при иницировании и [вырожденном разветвлении в процессах термической и термоокислительной деструкции предшествуют радикальные пары. Обрыв кинетических цепей также происходит в радикальных парах встречающихся радикалов. В процессах радиационной, фото- и механодеградации

радикальные пары играют существенную роль. Кинетика конкурирующих реакций диссоциации радикальных пар на одиночные, изолированные радикалы и рекомбинации радикалов в паре определяет эффективность инициирования, зарождения кинетических цепей, вероятность вырожденного разветвления и обрыва кинетических цепей.

Прямое экспериментальное обнаружение радикальных пар удастся лишь в твердых телах при низкой температуре, когда время жизни пар достаточно велико и концентрации значительны. Наиболее надежным методом обнаружения пар является метод ЭПР.

Помимо зеемановского и сверхтонкого электронного взаимодействий, в радикальных парах существенное значение имеют магнитное дипольное и электростатическое обменное взаимодействия между неспаренными электронами радикалов — партнеров пары. Дипольное взаимодействие вызывает дублетное расщепление в спектре ЭПР пары (тонкая структура), величина которого равна энергии дипольного взаимодействия и зависит от ориентации электрон-электронного радиус-вектора относительно направления внешнего магнитного поля. Это означает, что дипольное взаимодействие анизотропно (как и рассмотренное ранее дипольное электрон-ядерное сверхтонкое взаимодействие).

В монокристаллах, где электрон-электронный вектор пары можно строго ориентировать относительно направления поля путем ориентации кристалла, из спектров ЭПР легко определяется дипольное дублетное расщепление (оно называется еще расщеплением в нулевом поле, так как не связано с внешним магнитным полем, а обусловлено локальным полем одного электрона в точке нахождения другого). Энергия дипольного взаимодействия D однозначно зависит от расстояния r между электронами.

Максимальное значение дипольного взаимодействия в паре связано со средним межэлектронным расстоянием уравнением

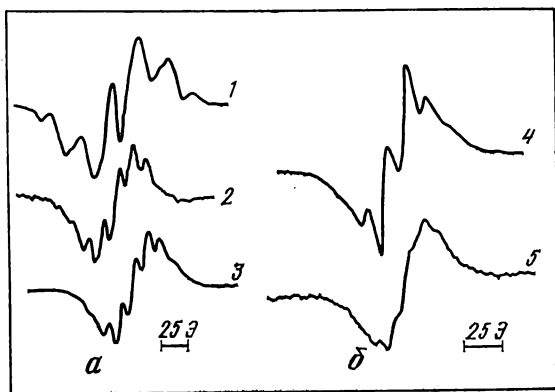
$$D = 3g\mu_B/\langle r^3 \rangle = 55600/\langle r^3 \rangle, \quad (\text{II.7})$$

где D измерено в Э; r — в Å [46, 47].

В поликристаллических и аморфных телах (в частности, в полимерах) реализуются случайные ориентации пар относительно направления внешнего магнитного поля; это приводит к суперпозиции спектров ЭПР от пар с различными значениями дипольного расщепления. Результатом такого суммирования является уширение линий ЭПР и отсутствие четко выраженной тонкой структуры.

Другим следствием дипольного взаимодействия в парах является появление новых радиочастотных переходов с одновременной переориентацией спинов обоих электронов. Эти так называемые запрещенные переходы сопровождаются изменением суммарного электронного спина $\Delta M_s = 2$ в отличие от обычных, разрешенных ЭПР-переходов с переориентацией одиночных электронов $\Delta M_s = 1$. В ЭПР-спектрах переходы с $\Delta M_s = 2$ обнару-

Рис. II.13. Спектры ЭПР макрорадикалов (1) и радикальных пар (2—5) в полиэтилене (а) и в полипропилене (б) на разрешенном (4) и на запрещенном (5) переходах



живаются при g -факторе, равном 4, в отличие от обычного ЭПР-поглощения при $g \simeq 2$. В произвольно ориентированных образцах отношение интенсивностей (1) этих переходов равно

$$I(\Delta M_s = 2)/I(\Delta M_s = 1) = (4/15)(D/2H_0)^2, \quad (\text{II.8})$$

где H_0 — напряженность внешнего магнитного поля; D — максимальное дипольное расщепление. Так как обычно $D \ll H_0$, то интенсивность «запрещенных» переходов на несколько порядков меньше интенсивности разрешенных переходов. Измеряя интенсивности по уравнению (II.8), можно найти D и затем оценить межэлектронное расстояние в паре.

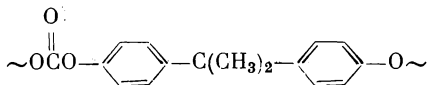
Обменное взаимодействие электронов в паре приводит к делокализации неспаренных электронов на оба радикала пары; в результате для каждого электрона сверхтонкое взаимодействие с ядрами радикалов уменьшается вдвое. Здесь, однако, могут реализоваться разные ситуации: радикалы в парах могут иметь одинаковые или разные g -факторы, одинаковые или разные энергии СТВ, могут существовать различные соотношения между энергией обменного взаимодействия J и энергией СТВ [46]. В большинстве бирадикалов и радикальных пар знак J отрицателен, т. е. основным электронным состоянием бирадикалов и пар является синглетное [47].

Исследования радикальных пар в полимерах довольно ограничены. Обнаружены ЭПР-переходы с $\Delta M_s = 2$ и $\Delta M_s = 1$ в радикальных парах в γ -облученных полиэтилене, полипропилене, полиоксиметиле, полиэтиленоксиде, поливиниловом спирте, целлюлозе, полистироле и других полимерах [48]. В радикальных парах в полиэтилене и полипропилене проявляется сверхтонкая структура спектра ЭПР на «запрещенном» переходе (рис. II.13). В изолированных алкильных макрорадикалах $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ в полиэтилене $a_{\text{H}\alpha} = 23$ Э, $a_{\text{H}\beta} = 31 \div 33$ Э и в спектре ЭПР появляется шесть линий со средним расщеплением около 30 Э на пять приблизительно эквивалентных протонах. Сверхтонкая структура спектра ЭПР радикальной пары должна соответство-

вать десяти протонам с расщеплением $30/2 = 15$ Э. Сравнение экспериментального спектра с теоретическим (рассчитанным при этом предположении) показывает их хорошее согласие (рис. II. 13, а), т. е. радикальная пара в облученном полиэтилене составлена из двух алкильных макрорадикалов $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$.

Удвоение числа линий и уменьшение расщепления вдвое наблюдается также в спектре ЭПР радикальной пары в γ -облученном полипропилене (см. рис. II.13, б); отсюда был сделан вывод, что пара в полипропилене составлена из двух макрорадикалов $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$ [48].

В γ - и УФ-облученном поликарбонате со структурой



обнаружены радикальные пары с максимальным дипольным расщеплением $D = 360$ Э; это соответствует межэлектронному расстоянию в паре 5,4 А [49].

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПОЛИМЕРАХ

Низкомолекулярные радикалы в полимерах образуются в результате распада макромолекул и макрорадикалов в процессах термической и термоокислительной деструкции, фотохимических реакций и т. д. Они обычно обнаруживаются методом ЭПР лишь при низких температурах, хотя роль их значительна при высоких температурах. Низкомолекулярные радикалы участвуют в актах передачи кинетических цепей в твердых полимерах, катализируют рекомбинацию макрорадикалов, участвуют в обрыве кинетических цепей (см. гл. III). При высоких температурах их можно обнаружить по вылетанию из твердого полимера в газовую фазу с последующим вымораживанием на стенки сосуда Дьюара, охлаждаемые жидким азотом.

При низкотемпературном фотолизе полиоксиметилена обнаруживаются радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (четыре линии в спектре ЭПР с интенсивностями 1:3:3:1 и расщеплением 23 Э), HCO (дублет с расщеплением 125 Э), а также перекисный радикал HO_2 [50]. При фотолизе и радиолизе полипропилена всегда образуются метильные радикалы. Кроме того, почти во всех полимерах при низкотемпературном радиолизе обнаруживаются по спектрам ЭПР атомы водорода (дублет с расщеплением 512 Э); в полимерах, содержащих полярные группы, при радиолизе появляются сольватированные электроны. Обзоры по спектрам ЭПР и электронной структуре низкомолекулярных радикалов можно найти в книгах [25, 51]; реакции электронно-возбужденных радикалов, в том числе и радикалов в твердых полимерах, рассмотрены в обзорах [52, 53] (см. гл. X).

К низкомолекулярным радикалам относятся радикалы ингибиторов и стабилизаторов, образующиеся в реакциях обрыва

кинетических цепей окисления, при взаимодействии ингибиторов с гидроперекисями и т. д. Они отличаются высокой стабильностью и обнаруживаются в значительных концентрациях иногда даже при высокотемпературном окислении полимеров в расплаве [54]. Электронная структура, реакционная способность стабильных радикалов ингибиторов, кинетика и механизм их превращений — все эти вопросы детально исследованы [47].

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В ПОЛИМЕРАХ

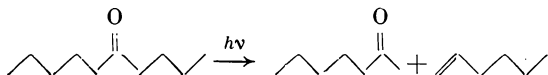
К числу активных частиц молекулярной природы относятся в первую очередь гидроперекиси, распад которых на радикалы индуцирует вырожденное разветвление, т. е. размножение кинетических цепей окисления. Гидроперекись является главным разветвляющим агентом в процессах термического, фото- и радиационно-химического окисления большинства полимеров, и поэтому одна из важных задач стабилизации полимеров состоит в разрушении гидроперекисей без образования радикалов, т. е. в подавлении вырожденного разветвления. Имеется ряд путей и механизмов безрадикального разложения гидроперекисей: кислотно-каталитический распад, катализ разложения комплексными соединениями ионов переходных металлов, взаимодействие с органическими сульфидами и фосфитами. Возможность использования каждого из этих путей и их эффективность зависят от природы полимера и условий его эксплуатации. Вопросы кинетики и механизма вырожденного разветвления, а также проблемы подавления вырожденного разветвления рассмотрены более подробно в гл. VI, VII.

Активными молекулярными частицами являются также перекиси ROOR и особенно тетраоксиды ROOOOR. Последние удалось наблюдать лишь при низких температурах в процессе жидкофазного окисления третичных углеводородов [55]. Тетраоксиды являются промежуточными продуктами рекомбинации перекисных радикалов и отличаются нестабильностью.

К числу активных молекулярных частиц, играющих роль в процессах старения полимеров, относятся озон и синглетный кислород (т. е. молекулы кислорода в низшем возбужденном состоянии). Они являются сильными инициаторами радикальноцепных окислительных процессов.

Важная роль синглетного кислорода в реакциях фотосенсибилизированного окисления была доказана в ряде работ [56, 57]; вслед за этим было высказано предположение о существенном вкладе синглетного кислорода в процессы прямого фотоокисления полимеров [58]. Так как синглетный кислород образует гидроперекиси в реакциях с непредельными соединениями, его наибольшее влияние должно проявиться в процессах фотоокисления каучуков и других полимеров с ненасыщенными связями. Не исключено также его участие в окислении полиолефинов; в этом

случае продукты окисления — макромолекулярные кетоны — распадаются под действием света по механизму Норриша типа II:



Синглетный кислород образуется при взаимодействии триплетного кетона с молекулой кислорода в основном состоянии и реагирует далее с концевой ненасыщенной группой. Задача состоит в том, чтобы выяснить, действительно ли такой механизм играет существенную роль в фотоокислении полимеров. От ее решения зависит стратегия поиска и выбора светостабилизаторов: если окажется, что синглетный кислород играет ведущую роль в процессах фотоокисления, то эффективные светостабилизаторы надо искать среди сильных тушителей синглетного кислорода.

Для проверки этих представлений был предложен оригинальный метод исследования роли синглетного кислорода в процессах фотоокисления полимеров [59]. В исследуемый полимер вводят краситель-фотосенсибилизатор, который генерирует синглетный кислород. Для облучения образцов используют два источника света: длинноволновый, свет которого поглощает только краситель, и коротковолновый, свет которого поглощает и краситель, и полимер. При этом подбираются условия таким образом, чтобы скорости генерации синглетного кислорода были одинаковыми в обоих случаях.

Далее сравниваются скорости фотоокисления под действием коротковолнового света (w_1) и обоих источников (w_2). Критерием участия синглетного кислорода в фотоокислении является условие $w_2/w_1 > 1$, т. е. при одновременном действии обоих источников образующийся синглетный кислород должен дополнительно увеличивать скорость окисления.

Этот метод контроля участия синглетного кислорода в фотоокислении полимеров является надежным и однозначным, исключая возможные побочные и осложняющие процессы. При исследовании фотоокисления твердого полистирола этим методом было показано, что синглетный кислород не играет заметной роли в общем процессе. Этот вывод является существенным; представляет интерес проверить его общность на других полимерах.

Основными активными центрами в процессах деструкции полимеров в кислотных и щелочных средах являются ионы гидроксония H_3O^+ и гидроксила HO^- . Присоединение этих ионов к функциональным группам макромолекул вызывает гидролитический распад последних. Кроме того, в кислых или щелочных средах может происходить ионная диссоциация с образованием одно- или двухзарядных ионов макромолекул, последующий распад которых сопровождается деструкцией макромолекул [18, 60, 61].

Ионные центры играют особую роль в молекулярном разрушении поливинилхлорида — практически важного промышленного материала, используемого в технике в крупных масшта-

бах. Проблемы стабильности этого полимера и его композиций имеют особое значение, им посвящено огромное число статей и монографий (см., например, [62]).

Ключевой реакцией молекулярного разрушения поливинилхлорида является автокаталитическое дегидрохлорирование; в настоящее время можно считать твердо установленным, что ни молекулярный, ни радикальный механизм не объясняет кинетических закономерностей этого процесса. Наиболее реалистичен ионный механизм автокатализа с образованием ионных пар, включающих макромолекулярный карбкатион и его противоион HCl_2^- [63]. Распад исходного алифатического карбкатиона происходит с выделением одной или нескольких молекул HCl , а сам алифатический карбкатион стабилизируется одной или несколькими двойными связями. Рождение и гибель ионных пар — обратимый процесс, а скорость дегидрохлорирования определяется стационарной концентрацией ионных пар и длиной цепи распада карбкатиона.

На основании ионного механизма можно прогнозировать выбор и катализаторов, и ингибиторов дегидрохлорирования. Так, катализаторами являются хлориды металлов, обладающие большим сродством к анионам Cl^- (например, GaCl_3 , FeCl_3 , CuCl_2 и др.) и генерирующие макромолекулярные карбкатионы. Напротив, хорошими ингибиторами являются доноры гидрид-ионов (например, триалкилсиланы, трифенилметан и др.), уничтожающие макромолекулярные карбкатионы. Наиболее эффективный путь стабилизации полимера — сочетание акцепторов хлористого водорода с донорами гидрид-ионов, обеспечивающими разрушение карбкатионов.

Наконец, при обсуждении активных центров, ответственных за процессы разрушения полимеров, необходимо иметь в виду, что своеобразными активными центрами могут служить химические дефекты макромолекул — концевые группы, разветвления, звенья аномальной структуры, отличающейся от структуры основных звеньев полимерной цепи, нарушения в порядке чередования и в последовательности звеньев, стереохимические аномалии и т. д. Как правило, инициирование деструктивных процессов происходит на этих центрах. Детальный обзор химических дефектов макромолекул, причин их появления и влияния дефектов на структуру, химические и физические свойства и превращения полимеров дан в работе [64].

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 2113—2138.
2. Старение и стабилизация полимеров / Под. ред. М. Б. Неймана. М.: Наука, 1964. 331 с.
3. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. М.: Госхимиздат, 1963. 299 с.
4. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия тепла и света. М.: Химия, 1972. 640 с.

5. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 510 с.
6. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979. 272 с.
7. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Б., Левантовская И. Г., Термическая стабилизация гетероцепных полимеров. М.: Химия, 1977. 264 с.
8. Aspects of degradation and stabilization of polymers / Ed. H. N. G. Jellinek. N. Y.: Elsevier, 1978. 350 p.
9. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. 421 с.
10. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. М.: Атомиздат, 1978. 342 с.
11. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 674 с.
12. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
13. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972. 420 с.
14. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями: Кинетика и механизм. М.: Наука, 1974. 322 с.
15. Мачюлис А. Н., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс: Минтис, 1974. 255 с.
16. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия, 1976. 365 с.
17. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 285 с.
18. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 280 с.
19. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
20. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1974. 560 с.
21. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Шувалов В. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. С. 884—887.
22. Криничный В. И., Шувалов В. Ф., Гринберг О. Я., Лебедев Я. С. // Химическая физика, 1983. № 5. С. 621—627.
23. Lagercrantz C. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 3466—3475.
24. Janzen E. // Accounts Chem. Res. 1971. Vol. 4. P. 31—40.
25. Ranby B., Rabek J. ESR spectroscopy in polymer research. Berlin: Springer, 1977. 520 S.
26. Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А. // Успехи химии. 1969. Т. 38. С. 593—623.
27. Бучаченко А. Л., Лебедев Я. С., Нейман М. Б. // Успехи химии и физики полимеров / Под ред. З. А. Роговина. М.: Химия, 1970. С. 321—358.
28. Campbell D. // J. Polym. Sci. D. 1970. Vol. 4. P. 91—181.
29. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. 630 с.
30. Клишипонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1973. Т. 15. С. 1963—1966.
31. Szöcs F., Tino J., Plaček J. // Europ. Polym. J. 1973. Vol. 9. P. 251—255.
32. Радциг В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 154—162.
33. Lyons A., Symons M., Yandell J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1972. Vol. 68. P. 495—501.
34. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1964. 392 с.
35. Ohnishi S., Sugimoto S., Nitta J. // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37. P. 1283—1288.
36. Dole M. // Advances in radiation chemistry / Ed. M. Burton, J. Magee. N. Y.: Wiley, 1974. Vol. 4. P. 230—263.

37. *Waterman D., Dole M.* // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 1906—1922.
38. *Hori Y., Shimada Sh., Kashiwabara H.* // Polymer. 1977. Vol. 18. P. 1143—1148.
39. *Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Жидомиров Г. М.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. С. 541—545.
40. *Melamud E., Schlick S., Silver B.* // J. Magn. Reson. 1974. Vol. 14. P. 104—116.
41. *Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д.* // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. С. 696—699.
42. *Нейман М. Б., Федосеева Т. С., Чубарова Г. В. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1963. Т. 5. С. 1339—1344.
43. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М., Коварский А. Л.* // Успехи химии и физики полимеров / Под ред. З. А. Роговина. М.: Химия, 1972. С. 240—284.
44. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Под ред. К. Айвина. М.: Мир, 1980. 304 с.
45. *Вассерман А. М., Коварский А. Л.* Спиновые метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1985. 280 с.
46. *Жидомиров Г. М., Бучаченко А. Л.* // Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. С. 1110—1134.
47. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
48. *Iwasaki M., Ichikawa T., Ohmori T.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 1984—1990.
49. *Lyons A., Symons M., Yandell J.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Pt II. 1972. Vol. 68. P. 495—501.
50. *Hughes O., Coard L.* // J. Polym. Sci. A-1. 1969. Vol. 7. P. 1861—1872.
51. *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970. 270 с.
52. *Богатырева А. И., Бучаченко А. Л.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2171—2204.
53. *Мельников М. Я., Фок Н. В.* // Там же. 1980. Т. 49. С. 252—282.
54. *Бучаченко А. Л., Хлопьянкина М. С., Нейман М. Б.* // Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. С. 146—149.
55. *Bennett J., Brown D., Mile B.* // Trans. Faraday Soc. 1970. Vol. 66. P. 397—407.
56. *Foot C., Wexler S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 3879—3880.
57. *Corey E., Taylor W.* // Ibid. P. 3881—3882.
58. *Trozolo A., Winslow F.* // Macromolecules. 1968. Vol. 1. P. 98—105.
59. *Бутягин Г. П., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1976. Т. 18. С. 827—830.
60. *Платэ Н. А.* Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Химия, 1968. 350 с.
61. *Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 510—547.
62. *Варанд А. В., Пудов В. С.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1987. Т. 29. С. 95—101.
63. *Коршаков В. В.* // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 695—742.

III

ГЛАВА

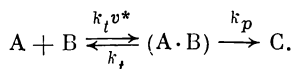
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Элементарные химические реакции и в жидкости, и в твердых полимерах по своему химическому результату одинаковы: распад молекул и радикалов, реакции замещения, присоединения, изомеризации и т. д. Однако физика химических реакций в твердых полимерах существенно отличается от физики реакций в жидкости: изменяются соотношения скоростей различных конкурирующих реакций, изменяются критерии диффузионного и кинетического режимов, часто изменяются лимитирующие стадии и физический смысл кинетических констант.

В отличие от газофазных или жидкофазных реакций главную роль в твердых полимерах играет транспорт реагирующих частиц — молекул и радикалов. Это обстоятельство приводит к новым и необычным кинетическим следствиям и к новым физическим закономерностям.

В бимолекулярной реакции имеются две главные стадии: сближение реагирующих частиц и химическое взаимодействие их в контактной паре. Следовательно, существуют два предельных режима реакции: диффузионный, когда ее скорость определяется стадией сближения реагентов, и кинетический, когда лимитирующей стадией является химическое взаимодействие в паре.

Пусть химическое взаимодействие частиц А и В происходит только в паре, т. е. когда обе частицы попадают в один элемент пространства — клетку с объемом $v^* = (4/3) \pi r_0^3$, где r_0 — радиус клетки. Величина $r_0 \simeq 3 \div 5 \text{ \AA}$, т. е. порядка величины молекулярного радиуса. Перемещение частиц происходит с суммарной частотой $k_1 = k_{t, A} + k_{t, B}$, и после их встречи в паре (А·В) они могут либо реагировать с константой скорости k_p , либо снова разойтись с частотой k_t :



В стационарном случае (когда скорости образования и гибели пар равны) получаем кинетическое уравнение для скорости:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_{\text{эф}} [A][B], \quad (\text{III.1})$$

где

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_t k_p}{k_t + k_p} v^* \quad (\text{III.2})$$

Таким образом, для эффективной константы скорости суммарного бимолекулярного процесса выполняется закон сложения кинетических сопротивлений каждой из составляющих стадий:

$$\frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_t v^*} + \frac{1}{k_p v^*} \quad (\text{III.3})$$

При $k_t \gg k_p$ лимитирующей является кинетическая стадия и $k_{\text{эф}} = k_p v^*$; при $k_t \ll k_p$ лимитирует микродиффузионная стадия и $k_{\text{эф}} = k_t v^*$.

Под А и В можно понимать любые частицы: реакционные группы макромолекул и макрорадикалов, молекулы реагирующих газов, низкомолекулярных веществ (ингибиторов, пластификаторов, мономеров и т. д.).

Эти уравнения дают лишь формально-кинетическое описание бимолекулярного процесса, не вскрывая физического содержания констант k_t и k_p , смысл которых может быть различным. Так, k_t есть частота перемещений частиц за счет физической диффузии, химической миграции валентности (химической эстафеты), передачи валентности через посредников (через низкомолекулярные частицы — молекулы или радикалы) или по комбинированному механизму, когда сближение частиц происходит путем чередования элементарных актов физической диффузии и химической эстафеты. Химическое превращение в паре может лимитироваться либо химическим актом, либо физическими процессами поворота и переориентации частиц, необходимых для подготовки химического акта; в соответствии с этим k_p имеет смысл частоты химических актов или частоты переориентации частиц в паре.

ПОЛИХРОННАЯ КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Даже в газовой фазе в каждый момент времени реагирующие частицы кинетически неэквивалентны, так как реакционная способность индивидуальной частицы зависит от ее квантового состояния (энергии, спина и т. д.). В твердом теле обмен квантовыми состояниями происходит быстро и такого типа неэквивалентность частиц исчезает. Одновременно появляются другие физические причины кинетической неэквивалентности: различия в конформационном состоянии частиц, в структуре их окружения, в пространственном расположении реагирующих частиц, в молекулярной подвижности и т. д.

Внутри- и межмолекулярные перестройки структуры твердого тела могут быть сильно заторможены, тогда обмен между кинетически неэквивалентными состояниями одних и тех же частиц будет заморожен и всю систему реагирующих частиц можно условно распределить по ансамблям, в каждом из которых частицы

характеризуются определенным значением константы скорости (или энергий и энтропии активации). Всю систему можно характеризовать набором (распределением) констант скорости, энергий активации или предэкспоненциальных множителей. Кинетика химических или физических превращений в такой системе является полихронной; название ее (от греческого *chronos* — время) соответствует тому факту, что каждый из ансамблей имеет собственное характеристическое время превращения, а полная совокупность ансамблей характеризуется набором этих времен [1—3].

Признаки и общие свойства полихронной кинетики

Полихронная кинетика является фундаментальным признаком твердофазных процессов. Она наблюдалась почти во всех твердых веществах: и органических, и неорганических — и почти во всех процессах: рекомбинации радикальных пар и радикалов, диффузии газов, рекомбинации зарядов, присоединения кислорода к радикалам, распада радикалов, твердофазной полимеризации и т. д.

Существенны следующие свойства полихронной кинетики.

1. Превращение частиц происходит ступенчато, т.е. при достижении определенной глубины превращения в изотермических условиях процесс резко замедляется и почти останавливается. Так, выделение аргона, предварительно растворенного в полистироле, происходит ступенчато (рис. III.1): при данной температуре выделяется определенное количество аргона, затем процесс останавливается; повышение температуры возобновляет процесс и т.д.

Аналогично происходит превращение алкильных радикалов \dot{R} в перекисные RO_2 в полистироле, в котором растворен кислород (рис. III. 2): при данной температуре реакция происходит лишь на определенную глубину $\theta = [RO_2]/([RO_2] + [\dot{R}])$ и далее останавливается.

2. Величина ступеньки при данной температуре есть функция лишь температуры, но не способа разогрева. Так, из рис. III.1 и III.2 видно, что к одной и той же ступеньке можно прийти разными путями, повышая температуру либо поэтапно, либо сразу до заданной величины. Изменение глубины превращения (величины ступеньки) на $\Delta\theta$ при изменении температуры на ΔT соответствует превращению определенного ансамбля частиц, реагирующих в данном интервале ΔT . Дискретность, ступенчатость кинетики обозначает дискретность ансамблей. В действительности распределение ансамблей, как правило, бывает непрерывным, и это распределение можно получить, анализируя полихронную кинетику (см. следующие разделы).

3. Зависимость концентрации частиц, стабильных при данной температуре (т. е. величины ступеньки), от температуры называют кривой размораживания. Как будет показано далее, анализ кривых размораживания дает информацию о распределении ансамблей.

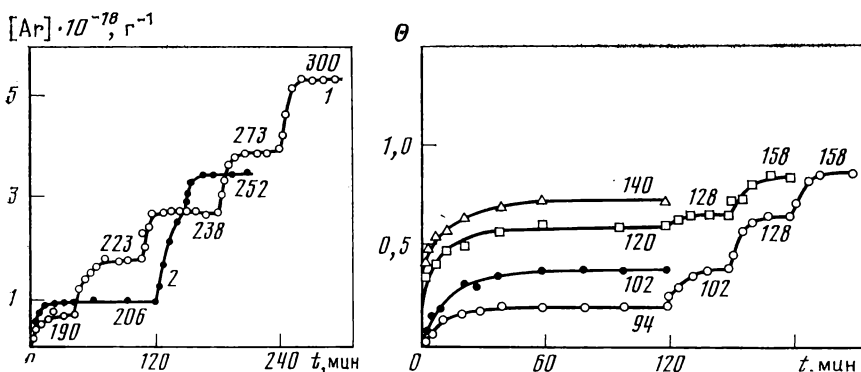


Рис. III.1. Ступенчатая кинетика выделения аргона, растворенного в полистироле

1, 2 — номера опытов. Цифры на кривых обозначают температуру в К

Рис. III.2. Ступенчатая кинетика превращения алкильных радикалов полистирола в перекисные

θ — глубина конверсии. Цифры на кривых обозначают температуру в К

4. Время установления ступеньки может быть различным (от нескольких секунд до нескольких часов) и зависит от физической структуры твердого тела, от скорости разогрева образца, от величины температурного скачка ΔT . Однако величина ступеньки зависит только от температуры.

Теория полихронной кинетики

Пусть имеется распределение реагирующих (или диффундирующих) частиц по ансамблям, различающимся энергиями активации. Введем функцию распределения $f(E)$, которая имеет смысл вероятности того, что данная частица принадлежит ансамблю, в котором процесс происходит с энергией активации E . Пусть в каждом ансамбле изменение концентрации частиц (за счет реакции или диффузии) подчиняется кинетическому закону $G[k(E), t]$; тогда концентрация частиц в i -м ансамбле определяется соотношением

$$n_i(t, T) = n_0 f(E) G[k(E), t],$$

а полное число частиц — интегралом по всем ансамблям

$$n(t, T) = n_0 \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} f(E) G[k(E), t] dE. \quad (\text{III.4})$$

Здесь n_0 — начальное общее число частиц; E_{\min} и E_{\max} — границы распределения $f(E)$; $G[k(E), t]$ — кинетический закон реагирования данного ансамбля; для реакции первого порядка

$G[k(E), t] = \exp(-k_1 t)$, для реакции второго порядка $G[k(E), t] = (1 + k_2 n_0 t)^{-1}$.

Восстановление функции распределения $f(E)$ по кинетическому поведению $n(t, T)$ требует решения интегральных уравнений и является трудной и не всегда разрешимой математической задачей. Однако для простых функций G эта задача допускает приближенные аналитические решения, точность которых вполне достаточна для корректного физического анализа экспериментальных результатов. Сформулируем эти приближения и найдем соответствующие решения.

Функция $G[k(E), t]$ имеет вид, представленный графически на рис. III.3; смысл ее состоит в следующем. Через время t частицы прореагируют в тех ансамблях, в которых $k_1 t \gg 1$ или $k_2 n_0 t \gg 1$ (или в обобщенном виде $k\alpha t \gg 1$, где $\alpha = 1$ для реакции первого порядка и $\alpha = n_0$ для реакции второго порядка). Следовательно, для прореагировавших ансамблей $G[k(E), t] \simeq 0$; оставшиеся ансамбли сохраняют частицы нереагирующими, для них $k\alpha t \ll 1$ и $G[k(E), t] \simeq 1$. Граница между реакционноспособными и оставшимися ансамблями лежит при $k\alpha t \simeq 1$; это равенство можно записать в логарифмической форме:

$$E^* = RT \ln k\alpha t, \quad (\text{III.5})$$

где k^0 — предэкспоненциальный множитель в константе скорости.

Ансамбли, в которых $E < E^*$, реагируют к данному моменту времени t , а ансамбли, в которых $E > E^*$, выживают. Поэтому

$$G[k(E), t] \approx G_0(E) = \begin{cases} 1 & \text{при } E > E^*, \\ 0 & \text{при } E \leq E^*. \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Именно этот вид функции показан на рис. III.3. В действительности граница между двумя типами ансамблей не слишком резкая; она занимает интервал порядка RT , так как в пределах этого интервала константа скорости изменяется на порядок и этого условия достаточно, чтобы провести четкую кинетическую границу между ансамблями. При обычных значениях E^* порядка 10 ккал/моль неопределенность на величину RT мало влияет на точность кинетического анализа. Другими словами, замена истинной функции $G(E)$ на функцию $G_0(E)$ (она называется функцией Хевисайда) не вносит существенной ошибки.

Теперь число непрореагировавших частиц определяется из уравнения (III.4) соотношением

$$n(T, t) = n_0 \int_{E^*}^{E_{\max}} f(E) dE. \quad (\text{III.7})$$

Функцию $f(E)$ дает кривая размораживания $n_{\text{ст}}(T)$, которая получается вертикальным сечением семейства экспериментальных кинетических кривых $n(T, t)$ при достаточно больших временах, когда $n(t)$ уже почти не меняется. Другими словами, эти сечения дают величину ступеньки $n_{\text{ст}}(T)/n_0$.

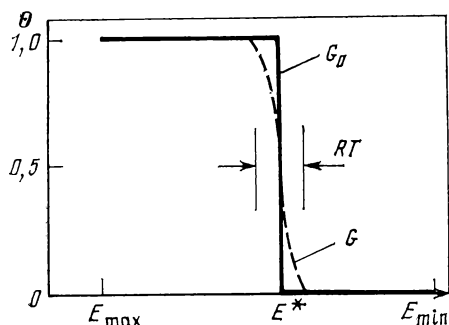


Рис. III.3. Точная (G) и приближенная (G_0) функции распределения частиц по энергиям активации

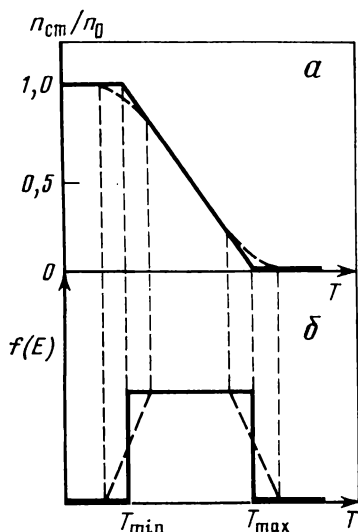


Рис. III.4. Кривые размораживания (a) и функция распределения $f(E)$ ($б$)

Сплошные линии — прямоугольное распределение; пунктирные — трапециевидное

Покажем, что из кривой размораживания получают форму $f(E)$. Обозначим $F(E) = \int f(E) dE$, тогда

$$n_{ct}(T) = n_0 [F(E_{max}) - F(E^*)]$$

и

$$\frac{d(n_{ct}/n_0)}{dT} = - \frac{dF(E^*)}{dE^*} \frac{dF^*}{dT} = -f(E) R \ln k^0 \alpha t, \quad (III.8)$$

Вертикальное сечение кинетических кривых соответствует $t = \text{const}$, откуда видно, что кривые размораживания дают форму $f(E)$.

Чаще всего экспериментальные кривые размораживания имеют вид, показанный на рис. III.4, a : реакция происходит в интервале от T_{min} до T_{max} ; при $T < T_{min}$ реакция не идет, при $T > T_{max}$ она уже закончилась во всех ансамблях. При $T_{max} < T < T_{min}$ $f(E) = 0$, т. е. в системе нет частиц, имеющих энергию активации $E < E_{min}$ и $E > E_{max}$.

Линейность зависимости $n_{ct}(T)$ в интервале $T_{min} - T_{max}$ означает, что $f(E) = \text{const}$ (см. рис. III.4, $б$). Иначе говоря, линейность кривых размораживания является признаком прямоугольного распределения $f(E)$.

Прямоугольное распределение самое распространенное; оно имеет вид

$$f(E) = A/(E_{max} - E_{min}). \quad (III.9)$$

Множитель A определяется условием нормировки $\int_{E_{min}}^{E_{max}} f(E) dE = 1$,

откуда $A = 1$; из уравнения (III.4) получаем

$$\frac{n_{\text{cr}}}{n_0} = \frac{E_{\text{max}}}{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}} - \frac{RT \ln k^0 \alpha t}{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}}, \quad (\text{III.10})$$

где $k^0 \alpha t = \text{const}$ (напомним, что величина ступеньки n_{cr}/n_0 определяется вертикальным сечением кривых $n(t, T)$ при $t = \text{const}$).

При $T = T_{\text{min}}$ на кривой размораживания $n_{\text{cr}}/n_0 = 1$, при $T = T_{\text{max}}$ $n_{\text{cr}}/n_0 = 0$; отсюда легко получить из уравнения (III.10) следующие соотношения:

$$\frac{E_{\text{max}}}{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}} = \frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}, \quad (\text{III.11})$$

$$\frac{E_{\text{min}}}{E_{\text{max}} - E_{\text{min}}} = \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}}. \quad (\text{III.12})$$

Их можно получить и другим способом: $E^* = RT \ln k^0 \alpha t$ справедливо для любой точки кривой размораживания; при T_{min} $E_{\text{min}} = RT_{\text{min}} \ln k^0 \alpha t$; при T_{max} $E_{\text{max}} = RT_{\text{max}} \ln k^0 \alpha t$ и

$$E_{\text{max}}/E_{\text{min}} = T_{\text{max}}/T_{\text{min}}, \quad (\text{III.13})$$

откуда легко получить соотношения (III.11) и (III.12). Используя соотношения (III.9)—(III.13), можно определить $f(E)$ из кривой размораживания.

Изотермическая кинетика описывается уравнением (III.7), из которого легко получить соотношение

$$-\frac{1}{n_0} \frac{dn(T, t)}{d \ln t} = f(E^*) RT. \quad (\text{III.14})$$

Кинетическая кривая в координатах $n(T, t) - \ln t$ становится прямой линией, наклон которой при каждой температуре дает значение $f(E^*)$, где E^* — энергия активации для тех частиц, которые реагируют при данной температуре T . Этот результат был многократно подтвержден экспериментом (см. ниже).

Если кривые размораживания вблизи T_{min} и T_{max} не описываются линейной зависимостью (как показано на рис. III.4, а сплошной линией), а слегка искажаются (пунктирная линия), то распределение $f(E)$ лучше описывается трапецией (см. рис. III.4, б, пунктир). Восходящую и нисходящую ветви $f(E)$ (т. е. боковые стороны трапеции) можно представить в виде

$$f(E) = a + bE, \quad (\text{III.15})$$

где a и b — параметры распределения. Тогда из (III.4) для $n(T, t)$ на участках вблизи T_{min} и T_{max} получаем

$$n(T, t) = n_0 a (E_{\text{max}} - RT \ln k^0 \alpha t) + \\ + (1/2) n_0 b (E_{\text{max}}^2 - R^2 T^2 \ln^2 k^0 \alpha t). \quad (\text{III.16})$$

Проводя такой же анализ, как и для прямоугольного распределения, можно получить параметры распределения на боковых сторонах трапеции.

Если распределение экспоненциальное, т. е.

$$f(E) = A \exp [-(E_0 - E)/\Delta], \quad (\text{III.17})$$

то для $G(t) = \exp(-kt)$

$$n(T, t) = n_0 A \Delta^{-1} \exp(-E_0/\Delta)(k^0 t)^{RT/\Delta}, \quad (\text{III.18})$$

где E_0 и Δ — параметры распределения, которые получаются из анализа поведения $n(T, t)$ по кривым размораживания и по изотермической кинетике.

Итак, если имеется распределение по энергиям активации, то определение функции $f(E)$ и ее параметров проводится следующим образом. По кривой размораживания устанавливают форму $f(E)$ и, представив ее аналитической функцией, выражают $n(T, t)$ через параметры функции $f(E)$. Затем из анализа экспериментальных кинетических кривых и кривых размораживания находят параметры распределения $f(E)$. Чаще всего функция $f(E)$ близка к прямоугольной функции; тогда кривые размораживания линейны, кинетические зависимости $n(T, t)$ линейны в координатах $n(T, t) - \ln t$ при $T = \text{const}$, а наклон их слабо зависит от температуры: $\sim RT$ по уравнению (III.10). Этот случай полихронной кинетики был подробно рассмотрен выше.

Аналогичным образом анализируется распределение по предэкспоненциальным множителям. Константа скорости

$$k = k^0 \exp[-\eta - (E/RT)], \quad (\text{III.19})$$

где $\eta = \Delta S^\ddagger/R$, а ΔS^\ddagger — энтропия активации.

Пусть распределение по η описывается функцией $\varphi(\eta)$ с границами η_{\min} и η_{\max} (считается, что $E = \text{const}$, т. е. ансамбли реагирующих частиц распределены только по предэкспонентам). В этом случае

$$n(T, t) = n_0 \int_{\eta^*}^{\eta_{\max}} \varphi(\eta) d\eta, \quad (\text{III.20})$$

где $\eta^* = -E/RT + \ln k^0 \alpha t$. Вывод этих соотношений производится так же, как и в случае распределения по E .

Для прямоугольного распределения

$$\varphi(\eta) = 1/(\eta_{\max} - \eta_{\min}) \quad (\text{III.21})$$

и

$$n(T, t) = n_0 (\eta_{\max} - \eta_{\min})^{-1} (\eta_{\max} + E/RT - \ln k^0 \alpha t), \quad (\text{III.22})$$

откуда получаем кривую размораживания

$$\frac{dn(T, t)}{dT} = - \frac{n_0}{\eta_{\max} - \eta_{\min}} \frac{E}{RT^2} \quad (\text{III.23})$$

и анаморфозу кинетической кривой

$$\frac{dn(T, t)}{d \ln t} = \frac{n_0}{\eta_{\max} - \eta_{\min}}. \quad (\text{III.24})$$

Кривая размораживания в координатах $dn(T, t)/n_0 dT = 1/T^2$ становится прямой линией с наклоном $(E/R)(\eta_{\max} - \eta_{\min})^{-1}$. Кинетическая кривая в координатах $n(T, t) - \ln t$ также является прямой линией, наклон которой равен $\phi(\eta)$ и не зависит от температуры. Примем, что k^0 находится в центре распределения $\phi(\eta)$; тогда $\ln k^0 = (1/2)(\eta_{\max} + \eta_{\min})$ и, анализируя поведение $n(T, t)$ вблизи T_{\min} и T_{\max} , находим параметры распределения η_{\max} и η_{\min} , а также величины k^0 и E .

Из сравнения (III.10) и (III.22) следует, что наклон прямых $n(T, t) - \ln t$ при распределении $f(E)$ зависит от температуры, а при распределении $\phi(\eta)$ не зависит. Этот признак является критерием, который позволяет различать оба распределения.

Нетрудно получить уравнения полихронной кинетики для более общего случая распределения по $\ln k$ (или по свободной энергии активации ΔG^\ddagger), когда ансамбли реагирующих частиц различаются и энергиями активации, и предэкспоненциальными множителями.

Вывод их аналогичен выводу предыдущих уравнений. Опять имеем

$$n(T, t) = n_0 \int_{\ln k^*}^{\ln k_{\min}} f(\ln k) G(k, t) d \ln k. \quad (\text{III.25})$$

Функцию $G(k, t)$ заменяем функцией Хевисайда

$$G_0(\ln k, t) = \begin{cases} 0 & \text{при } \ln k \geq \ln k^* \\ 1 & \text{при } \ln k \leq \ln k^*, \end{cases} \quad (\text{III.26})$$

где $k^* \alpha t = 1$ и $\ln k^* = -\ln \alpha t$.

Тогда

$$n(T, t) = n_0 \int_{\ln k^*}^{\ln k_{\min}} f(\ln k) d \ln k. \quad (\text{III.27})$$

Прямоугольное распределение $f(\ln k)$ имеет вид

$$f(\ln k) = \frac{G_0[\ln(k/k_{\max})] - G_0[\ln(k)/k_{\min}]}{\ln(k_{\max}/k_{\min})}; \quad (\text{III.28})$$

$f(\ln k) = 0$ при $\ln k \ll \ln k_{\min}$ и $\ln k \gg \ln k_{\max}$, но при $k_{\min} \ll k \ll k_{\max}$

$$f(\ln k) = [\ln(k_{\max}/k_{\min})]^{-1}. \quad (\text{III.29})$$

При таком распределении

$$\theta(T, t) = n(T, t)/n_0 = [\ln(k_{\max}/k_{\min})]^{-1} \ln k_{\min} \alpha t, \quad (\text{III.30})$$

$$\frac{d\theta}{d \ln t} = \left(\ln \frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right)^{-1}. \quad (\text{III.31})$$

Из прямолинейной зависимости θ от $\ln t$ получаем $f(\ln k)$, а из уравнения (III.30) при экстраполяции этой же зависимости на $\theta = 0$ находим параметры распределения k_{\min} и k_{\max} .

Теперь после анализа всех распределений отметим одно общее свойство: линейная зависимость $n(T, t)$ или $\theta(T, t)$ от $\ln t$ означает, что имеется распределение по параметрам, характеризующим показатель экспоненты в константе скорости, т. е. распределение по энтальпии активации (или энергии активации E), по энтропии активации (по η), по свободной энергии активации (или по $\ln k$). Поскольку экспериментально линейность зависимости $\theta(T, t) - \ln t$ выполняется всегда, можно утверждать, что полихронная кинетика почти всегда обусловлена энтропийно-энергетическим распределением реагирующих частиц; все распределения по другим параметрам несущественны.

Как правило, параметр распределения неизвестен. Чтобы найти его и определить границы распределения, был предложен и обоснован следующий метод [3]. Семейство кинетических кривых $n(T, t)$ или $\theta(T, t)$ (или семейство их анаморфоз $\theta(T, t) - \ln t$) рассекается горизонтальными линиями, которые соответствуют постоянной глубине превращения $\theta(T, t) = \text{const}$ при различных температурах; следовательно, пересечения их с кинетическими кривыми при $t(\theta, T)$ дают характеристические времена жизни частиц, принадлежащих одному и тому же ансамблю. Для каждого ансамбля, реагирующего в данный момент времени, выполняется условие $k(\theta, T) \cdot \alpha t(\theta, T) = 1$, т. е. $k(\theta, T) = [\alpha t(\theta, T)]^{-1}$ является «монокронной» константой скорости, характеризующей данный ансамбль. Анализируя зависимость $k(\theta, T)$ по Аррениусу, находят энергию активации и предэкспоненциальный множитель для константы скорости реакции частиц одного ансамбля.

Проводя эту простую операцию для различных $\theta(T, t)$, находят энергии активации и предэкспоненты для других ансамблей. В конечном счете определяют полный набор E и k^0 для всех ансамблей, т. е. полное распределение и по энтропии, и по энтальпии активации. Примеры анализа полихронной кинетики в различных реакциях рассмотрены ниже.

Отметим важное обстоятельство: формально-кинетический анализ полихронной кинетики дает распределение частиц по их физико-химическим свойствам или по их реакционной способности, однако он не отвечает на главный вопрос о физических причинах распределения; этот вопрос, имеющий принципиальное значение для процессов разрушения молекулярных твердых тел (и полимеров, в частности), будет обсужден в гл. V.

Примеры анализа полихронной кинетики

Диффузия кислорода в полимере. Выделение растворенного кислорода из полимера описывается кинетическим уравнением

$$[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_0 (1 - e^{-kt}), \quad (\text{III.32})$$

где $[O_2]_0$ — начальное количество растворенного кислорода; k — константа скорости:

$$k = \gamma D/l^2 = k^0 \exp(-E/RT), \quad (III.33)$$

где D — коэффициент диффузии; l — геометрический фактор (для плоского образца l — толщина); $\gamma = \pi^2$ [4].

Выделение кислорода из полимера является типичным ступенчатым процессом (рис. III.5, а) с распределением по константам скорости k . Кинетическая зависимость $[O_2] - \ln t$ линейны (см. рис. III.5, б); горизонтальные сечения их при $\theta = [O_2]/[O_2]_0$ ($[O_2]_0 = 7 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$) дают характеристические времена $t_0(T)$ для различных θ в интервале 0,14—0,65. В координатах уравнения Аррениуса они представлены на рис. III.6, а, откуда для каждого значения θ определяются предэкспоненциальные множители констант скорости $k^0 = [t_0(T)]^{-1}$ и энергия активации $E(\theta)$ (см. рис. III.6, б).

В интервале $\theta = 0,14 \div 0,65$ k^0 постоянно [$\ln k^0 (\text{с}^{-1}) = 8,5 \pm \pm 0,7$], а энергия активации изменяется линейно по θ от 5 до 15 ккал/моль. В этой области θ имеется распределение по E прямоугольной формы; действительно, кривая размораживания для выделения кислорода в этой области θ линейна (рис. III.7). При $\theta > 0,65$ кривая размораживания нелинейна; для этой области можно принять экспоненциальное распределение по E [см. уравнение (III.17)]. Согласно (III.18), зависимость $\lg \theta = \lg \{([O_2]_0 - [O_2])/[O_2]_0\}$ от $\lg t$ должна быть линейной с наклоном RT/Δ ; это требование удовлетворяется в эксперименте (пример линейной зависимости показан на рис. III.5, б сверху). Полученная функция распределения $E(\theta)$ в области $\theta = 0,65 \div \div 1,0$ показана на рис. III.6, б (темные точки), значение $k^0 (\text{с}^{-1}) = = 10^9$ показано на этом же рисунке треугольником.

Итак, полихронность диффузии кислорода в полимере связана с распределением константы скорости k (и коэффициента диффузии D) по энергиям активации. Это распределение достаточно широкое: E изменяется от $E_{\min} = 5$ ккал/моль до $E_{\max} \simeq 20$ ккал/моль; предэкспоненциальные множители k^0 и D^0 остаются постоянными. Так как $D^0 = (1/2) \lambda^2 \nu_0$ (λ — размер диффузионного прыжка, ν_0 — частота нулевых колебаний молекулы кислорода в решетке полимера), отсюда следует, что в диффузионном процессе нет распределения частиц по частотам нулевых колебаний или длинам диффузионных скачков, а есть только распределение потенциальных барьеров для элементарных актов перемещения диффундирующих молекул.

Присоединение кислорода к алкильным макрорадикалам. Кинетика присоединения кислорода к алкильным радикалам в твердом полистироле была исследована в условиях, когда отсутствует макродиффузионная стадия. Алкильные радикалы получали при 77 К γ -радиолизом полимера, насыщенного предварительно кислородом при комнатной температуре до определенной, заданной концентрации. Затем образец размораживали до определенной

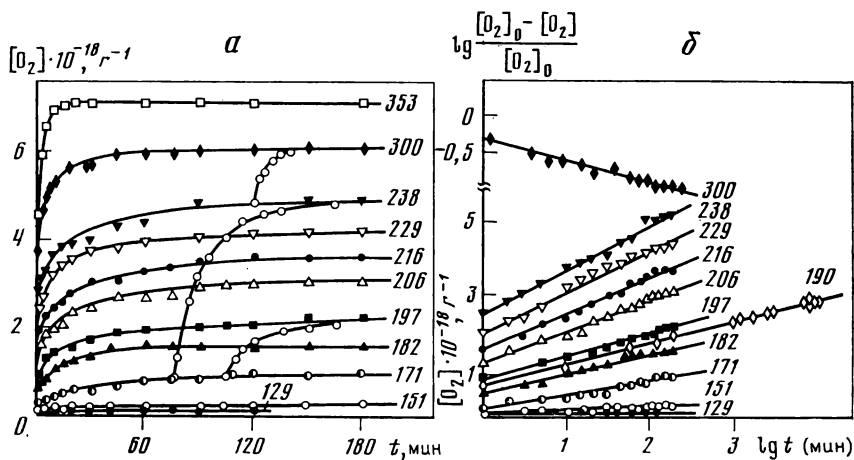


Рис. III.5. Кинетические кривые выделения растворенного кислорода из полистирола (а) и их логарифмические анаморфозы (б)

Цифры на кривых обозначают температуру в К

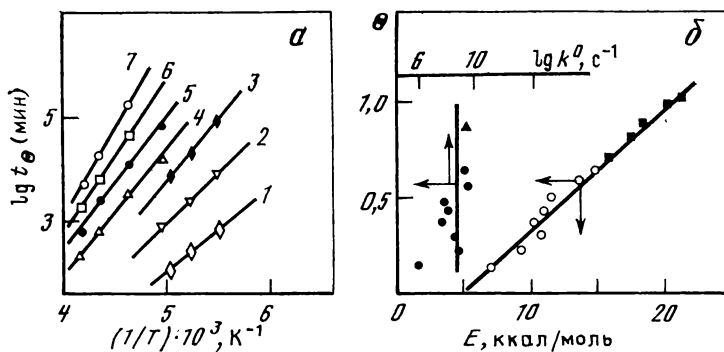
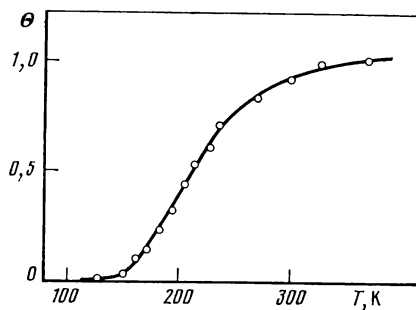


Рис. III.6. Зависимость $\lg t_\theta$ от $1/T$ (а) и распределение частиц по величинам предэкспоненциального множителя k^0 и энергии активации E выделения кислорода из полистирола (б)

1 — $\theta = 0,14$; 7 — $\theta = 0,65$; 2—6 — промежуточные значения θ

Рис. III.7. Кривая размораживания при выделении кислорода, растворенного в полистироле

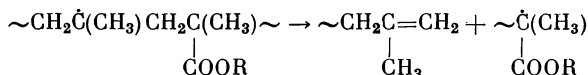


температуры и выдерживали при ней; превращение радикалов $\dot{P} \rightarrow P\dot{O}_2$ непрерывно контролировали методом ЭПР. Концентрации \dot{P} и $P\dot{O}_2$ измеряли отдельно, используя метод дифференциального насыщения спектров [5] (см. гл. II).

Превращение $\dot{P} \rightarrow P\dot{O}_2$ в полистироле происходит по законам полихронной кинетики со всеми характерными ее признаками (рис. III.8, а). Кривые размораживания (рис. III.8, в) и зависимости $\theta(T, t)$ от $\ln t$ (рис. III.8, б) линейны, как и следует из теории в случае прямоугольного распределения по энергиям активации. Для нахождения параметров распределения следует использовать уравнения (III.8)—(III.12), откуда можно определить k^0 , E_{\min} и E_{\max} . По известной растворимости кислорода в полистироле (измеренной в этой же работе [5]) было найдено:

$$k^0 (\text{см}^3/\text{с}) = -8 \pm 1; \quad E_{\min} = 7,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}; \\ E_{\max} = 8,4 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

Распад макрорадикалов. При фотоллизе полиметилметакрилата или полиметакриловой кислоты в присутствии $K_3Fe(CN)_6$ при 77 К образуются срединные макрорадикалы $\sim CH_2\dot{C}(CH_3)CH_2\sim$, идентифицированные по их спектрам ЭПР. При разогревании облученных образцов эти радикалы распадаются по схеме



с разрывом связи C—C основной цепи в β-положении к свободной валентности. При этом срединные радикалы практически количественно превращаются в концевые [6].

Кинетика превращения макрорадикалов имеет ярко выраженный ступенчатый характер (рис. III.9, а), а кривая размораживания имеет вид, типичный для прямоугольного распределения по энергиям активации (рис. III.9, в); зависимость $\theta(T, t)$ от $\ln t$ прямолинейна (рис. III.9, б). Для нахождения параметров распределения $f(E)$ необходимо использовать уравнения (III.8)—(III.12); для этого случая найдено:

$$\lg k^0 (\text{с}^{-1}) = 13,7 \pm 1; \quad E_{\min} = 13,0 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}; \\ E_{\max} = 16,1 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}.$$

Полихронность кинетики обусловлена распределением радикалов по энергиям активации их распада; физической причиной распределения могут быть различные конформационные состояния радикалов, плотность локального окружения, различная молекулярная подвижность и т. д.

Рекомбинация макрорадикалов. Кинетика гибели макрорадикалов в γ-облученной целлюлозе имеет ступенчатый характер (рис. III.10, а). Линейная зависимость $\theta(T, t)$ от $\ln t$ свидетельствует о том, что имеется распределение либо по энтропии активации, либо по энергии активации, либо по обоим параметрам одно-

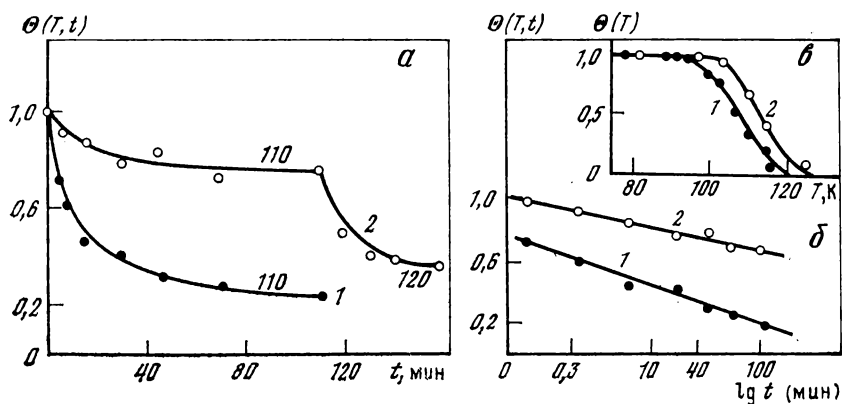


Рис. III.8. Ступенчатая кинетика превращения алкильных радикалов в перекисные (а), логарифмические анаморфозы кинетических кривых при 110 К (б) и кривые размораживания (в) для полистирола волокнистой (1) и глобулярной (2) структур]

Цифры на кривых позиции а обозначают температуру в К

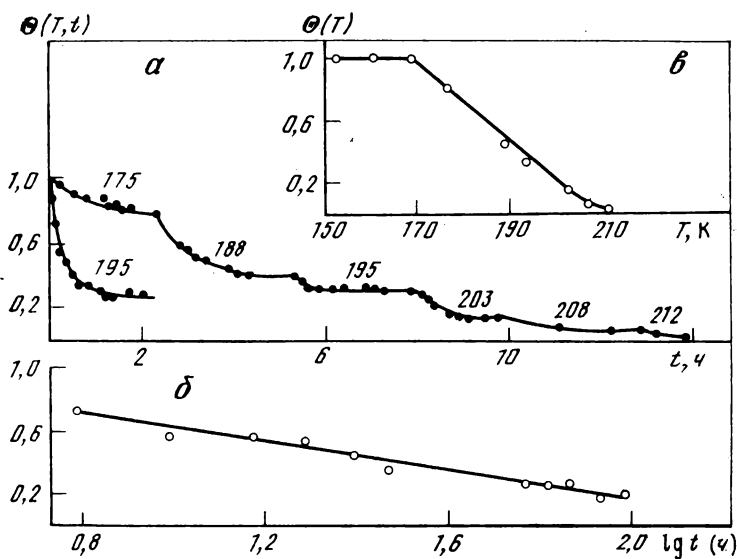


Рис. III.9. Ступенчатая кинетика распада макрорадикалов полиметакриловой кислоты (а), логарифмическая анаморфоза кинетической кривой при 195 К (б) и кривая размораживания (в)

Цифры на кривых позиции а обозначают температуру в К

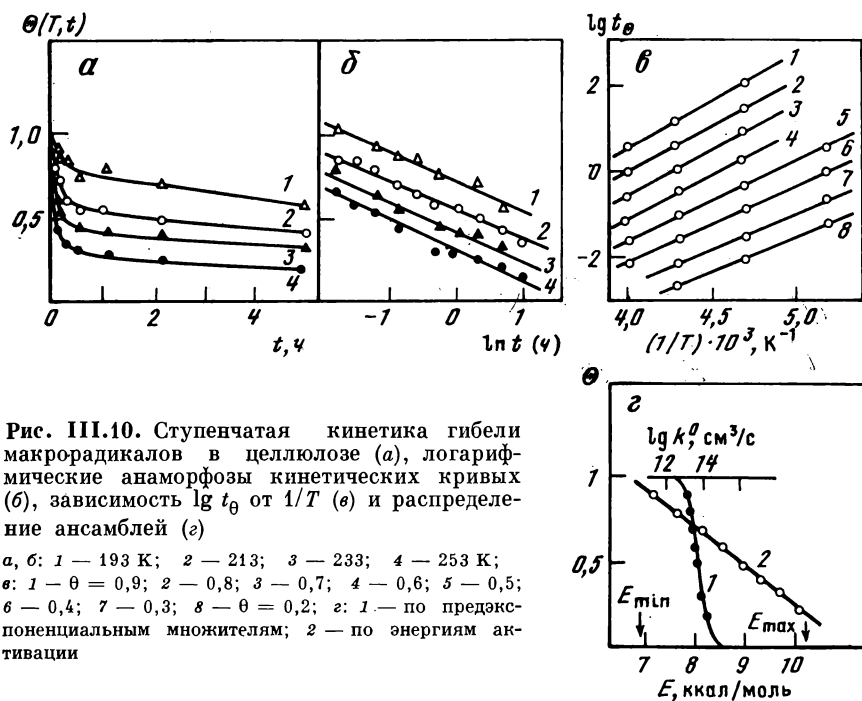


Рис. III.10. Ступенчатая кинетика гибели макрорадикалов в целлюлозе (а), логарифмические анаморфозы кинетических кривых (б), зависимость $\lg t_\theta$ от $1/T$ (в) и распределение ансамблей (з)

а, б: 1 — 193 К; 2 — 213; 3 — 233; 4 — 253 К;
в: 1 — $\theta = 0,9$; 2 — 0,8; 3 — 0,7; 4 — 0,6; 5 — 0,5;
6 — 0,4; 7 — 0,3; 8 — $\theta = 0,2$; з: 1 — по предэкспоненциальным множителям; 2 — по энергиям активации

временно (рис. III.10, б). Сечением семейства прямых $\theta(T, t) - \lg t$ при $\theta = \text{const}$ находим характеристические времена t_θ и соответствующие им константы скорости рекомбинации радикалов (рис. III.10, в), принадлежащих данному ансамблю $k = (t_\theta \alpha)^{-1}$, где $\alpha = n_0$ — начальная концентрация радикалов. (Напомним, что для рекомбинации $G(t) = (1 + kn_0 \alpha)^{-1}$ и $\alpha = n_0$.) Зависимость $\lg t_\theta$ от $1/T$ дает аррениусовские параметры k^0 и E для реакции рекомбинации радикалов, принадлежащих данному ансамблю [7].

Оба распределения представлены на рис. III.10, в; видно, что и энергии активации, и предэкспоненты констант скорости рекомбинации изменяются в широких пределах: 7,0—10,5 ккал/моль для энергии активации и $6 \cdot 10^{-15}$ — $2 \cdot 10^{-13}$ cm^3/c для предэкспоненты. Несомненно, что физической причиной неэквивалентности радикалов и по энтропии, и по энергии активации является, как и в предыдущем примере, неоднородность их физического состояния (конформации, молекулярной подвижности, локального окружения).

ПОЛИХРОННОСТЬ В МИКРОДИФфуЗИОННОМ РЕЖИМЕ

В микродиффузионном режиме неэквивалентность реагирующих частиц и полихронность кинетики заданы распределением констант скорости сближения реагентов k_i .

Радикальные пары

Расстояние между радикалами в радикальных парах обычно мало ($\sim 4-6$ Å), а образование химической связи при рекомбинации радикалов является безактивационным процессом. Поэтому можно считать, что лимитирующими стадиями рекомбинации пары являются либо небольшие перемещения частиц, либо их повороты, создающие взаимную ориентацию радикалов, удобную для их рекомбинации.

Как и следовало ожидать, радикальные пары в полимерах гораздо менее устойчивы, чем изолированные радикалы. На рис. III.11 показаны кривые размораживания радикальных пар и радикалов в γ -облученных полипропилене [8], полиэтилене и полиоксиметиле [9]. Характерно, что пары гибнут при значительно более низких температурах, чем изолированные радикалы, т. е. пары чувствительны к размораживанию локальной молекулярной подвижности, необходимой для их «захлопывания». Более того, кривые размораживания пар в области некоторых температур имеют перегибы, свидетельствующие о структурных переходах в полимере. Так, в полиэтилене наиболее интенсивная гибель пар происходит в трех температурных областях: 77—110, 180—220 и 240—260 К (см. рис. III.11, б), в полиоксиметиле — в областях 110—140 и 170—220 К (см. рис. III.11, в).

Ступенчатая кинетика гибели радикальных пар наблюдается также в полиизобутилене, полибутене, атактическом полипропилене, полистироле [10]. Кинетическая стабильность радикальных пар сильно зависит от расстояния между партнерами пары; так, в γ -облученном монокристалле $C_{10}H_{22}$ пары с большим расстоянием рекомбинируют при более высоких температурах [11]:

Расстояние в паре, Å	4,7	4,9	5,4	6,1	7,1	8,3
Температура рекомбинации, К	128	128	143	183	243	243

Пары с расстоянием $r > 7$ Å рекомбинируют лишь в точке плавления кристалла (243 К).

Распределение пар по расстояниям является лишь одной из причин ступенчатой рекомбинации, так как даже пары с фиксированным расстоянием рекомбинируют ступенчато. Так, пара с расстоянием 4,7 Å в полиэтилене, локализованная на одной и той же макромолекуле (свободные валентности разделены четырьмя связями C—C), исчезает по законам ступенчатой кинетики с гиперболическим распределением, в котором $k_{\max} = 1,5 \cdot 10^{10} \exp \cdot (-6200/RT) \text{ с}^{-1}$, а

$$k_{\min} = 1,5 \cdot 10^{10} \exp (-14\,600/RT) \text{ с}^{-1} \quad [12].$$

Кинетическая неэквивалентность радикальных пар обусловлена распределением частот молекулярных движений в твердом полимере. Устойчивость радикальных пар зависит не только от междирадикального расстояния, но и от физической структуры и жесткости их ближайшего окружения. При постепенном повыше-

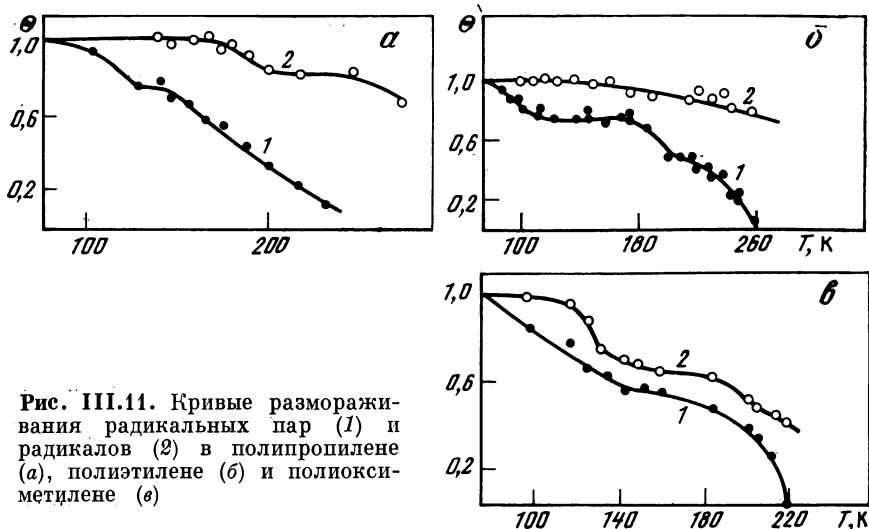


Рис. III.11. Кривые размораживания радикальных пар (1) и радикалов (2) в полипропилене (а), полиэтилене (б) и полиоксиметиле (в)

нии температуры появляется ограниченная локальная молекулярная подвижность малого масштаба, которая сопровождается гибелью радикальных пар с малым расстоянием между радикалами. Далее постепенно размораживаются молекулярные движения более крупного масштаба, которые вовлекают в рекомбинацию пары с большими межрадикальными расстояниями, и т. д. Этот процесс имеет ступенчатый характер из-за распределения пар по временам жизни и активационным барьерам локальной физической диффузии — трансляционной и вращательной.

Количественные результаты по кинетике рекомбинации радикальных пар в полимерах очень ограничены. Можно отметить лишь работу [13], в которой исследованы пары в γ -облученном полиэтилене низкого давления. В интервале температур 85 — 110 К предэкспоненциальный множитель имеет нормальное значение 10^{12} с^{-1} , $E_{\min} = 5,7$ ккал/моль, $E_{\max} = 6,9$ ккал/моль; при температурах 170—250 К $E_{\min} = 6,5$ ккал/моль, $E_{\max} = 11$ ккал/моль. Эти результаты показывают, что рекомбинация пары является мономолекулярным процессом, константа скорости которого имеет нормальную предэкспоненту, равную частоте колебаний или ориентационных качаний небольших участков макромолекул, а потенциальный барьер определяется энергетикой перемещений или переориентации этих участков. Другими словами, кинетика рекомбинации управляется маломасштабной молекулярной динамикой твердого полимера, а распределение пар по энергиям активации обусловлено структурно-физической микро-неоднородностью локального окружения.

Полихронная кинетика рекомбинации и энергетическое распределение обнаруживаются также в парах низкомолекулярных радикалов в поликристаллах или в стеклах. Так, рекомбинация пар радикалов Ph_2N в толуоле при 73—153 К происходит ступен-

чато [14]; распределение по энергиям активации прямоугольное, $E_{\min} = 5,2$ ккал/моль, $E_{\max} = 7,5$ ккал/моль, $k^0 \simeq 4 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Однако в монокристаллах низкомолекулярных веществ, где пары находятся в решетке в строго одинаковом окружении, энергетическое распределение пар отсутствует и все пары рекомбинируют по законам монокристаллической кинетики с постоянной энергией активации и одной предэкспонентой. Например, пары радикалов $\text{Ph}_2\dot{\text{N}}$ в монокристалле тетрафенилгидразина рекомбинируют с постоянными $E = 7,0$ ккал/моль и $k^0 = 3 \cdot 10^8$ с⁻¹; пары радикалов $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ в монокристаллах азо-бис(изобутиронитрила) — с константой $k = 10^8 \exp(-3500/RT)$ с⁻¹ [15].

Диффузия и присоединение кислорода к макрорадикалам

Полихронность диффузии кислорода в полимерах связана со структурно-физической микронеоднородностью полимерного материала как твердого тела. Так, в блочном полистироле имеется широкое распределение по энергиям активации диффузии — от 5 до 20 ккал/моль (см. рис. III.6, б). В пленке полистирола (толщиной 25 мкм) энергии активации распределены в гораздо более узком интервале (3—11 ккал/моль) [16].

Преобразование алкильных макрорадикалов полистирола в перекисные также подчиняется законам полихронной кинетики (см. рис. III.2). Энергии активации распределены почти в том же интервале (5,3—12 ккал/моль) [16]; близкое распределение (7—8,4 ккал/моль) по энергиям активации найдено также в работе [17]. В тефлоне энергии активации диффузии кислорода и присоединения его к алкильным макрорадикалам также почти совпадают (10 ± 1 и 9 ± 1 ккал/моль) [18].

Далее, скорость превращения $\dot{\text{P}} \rightarrow \text{PO}_2$ и ее кинетические параметры не зависят от природы макрорадикалов. Так, при фотолизе и γ -радиолизе в полистироле образуются радикалы различного типа. Однако в обоих случаях превращение $\dot{\text{P}} \rightarrow \text{PO}_2$ происходит в одном и том же температурном интервале и с одинаковой энергией активации.

Кинетические параметры превращения $\dot{\text{P}} \rightarrow \text{PO}_2$ даны в табл. III.1. Отметим, что в застеклованном низкомолекулярном веществе — кумоле — кинетика превращения монокристаллическая, т. е. распределение по энергиям активации отсутствует. В тефлоне при высоких температурах кинетика также монокристаллическая.

Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией реакции $\dot{\text{P}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2$ является микродиффузионная стадия, т. е. трансляционное перемещение растворенного кислорода до встречи с локализованными в решетке макрорадикалами. Последующая кинетическая стадия — присоединение кислорода к макрорадикалу в клетке — происходит быстро.

В этом предположении предэкспоненциальный множитель k^0 есть $k_1\nu^*$ (см. начало гл. III); величина $k_1\nu^*$ в среднем равна

Таблица III.1. Кинетические параметры реакции $\dot{P} + O_2 \rightarrow \dot{P}O_2$
(радикалы генерированы γ -радиолизом при 77 К)

Вещество	Распределение по E	E , ккал/моль		k° , л/(моль·с)	Литература
		min	max		
Кумол (стекло)	Монохроматическое	$5,5 \pm 0,7$		$6 \cdot 10^{10 \pm 1}$	[5]
Полистирол (глобулы)	Прямоугольное	7 ± 1	$8,4 \pm 1$	$6 \cdot 10^{12 \pm 1}$	[5]
Полистирол (волокно)	»	7 ± 1	$8,4 \pm 1$	$6 \cdot 10^{12 \pm 1}$	[5]
Полистирол (пленка) *	Экспоненциальное	5,4	12	$1,8 \cdot 10^{12}$	[17]
Тефлон	Монохроматическое	10,0		$3 \cdot 10^6$	[18]
Поливинилхлорид	То же	6,0		—	[19]

* Радикалы генерированы фотолизом при 77 К.

$10^{-8} - 10^{-9}$ см³/с. Полагая $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$, имеем $v^* \simeq 5 \cdot 10^{-22}$ см³ и $k_t^0 \simeq 2 \cdot 10^{12} \div 2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹.

По физическому смыслу k_t есть частота диффузионных перескоков молекулы O_2 из одного положения равновесия в другое. Тогда k_t^0 есть частота колебаний молекулы O_2 в этих положениях и должна быть величиной порядка $10^{12} - 10^{13}$ с⁻¹ в хорошем согласии с экспериментальной величиной $k_t^0 \simeq 2 (10^{12} \div 10^{13})$ с⁻¹.

В большинстве рассмотренных случаев превращение $\dot{P} \rightarrow \dot{P}O_2$ происходило в условиях, когда кислород растворен в полимере и лимитирующей стадией является его микродиффузия. Часто превращение происходит под действием кислорода газовой фазы, т. е. в условиях градиента концентрации, и потому скорость превращения $\dot{P} \rightarrow \dot{P}O_2$ может определяться любой из двух стадий: макро- или микродиффузионной.

«Распознавание» лимитирующей стадии в таком сложном многостадийном процессе является трудной задачей; она была решена численно [18], и результаты строгого расчета сопоставлены с приближенными аналитическими решениями.

Система кинетических уравнений для этого случая имеет вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = k_{эф}nc, \quad (III.34)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -k_{эф}nc + D \nabla^2 c, \quad (III.35)$$

где n — концентрация макрорадикалов в полимере (предполагается, что они неподвижны); c — концентрация кислорода. При $t = 0$ $n = n_0$, $c = 0$ в объеме и $c = c_0 = K_p p$ на поверхности полимера (K_p — константа растворимости, p — давление кислорода).

Таблица III.2. Кинетические режимы превращения $\dot{P} \rightarrow P\dot{O}_2$

Режим	Условия опыта	Критерии	Эффективное время реакции	Характерные кинетические признаки режима
Стационарный	Большие n_0 , малые p	$n_0/K_p p > 10$	$\frac{1}{k_{эф} K_p p} + \frac{0,63 l^2 n_0}{a D K_p p}$	t_Σ уменьшается пропорционально p , зависит от l и n_0 .
Мембранный	Большие l и n_0 , малые p	$k_{эф} n_0 l^2 > 100$, $n_0/K_p p > 10$	$\frac{0,63 l^2 n_0}{a D K_p p}$	t_Σ уменьшается пропорционально p и увеличивается пропорционально n_0 и l^2
Кинетический	Малые l , n_0 и p	$k_{эф} K_p p l^2 / D < 0,1$, $k_{эф} n_0 l^2 / D < 1$	$\frac{1}{k_{эф} K_p p}$	t_Σ не зависит от l и n_0
Квазидиффузионный	Большие l и p , малые n_0	$k_{эф} K_p p l^2 / D > 10$, $n_0/K_p p < 0,1$	$l \left(\frac{4}{a D K_p p k_{эф}} \right)^{1/2},$ $a \simeq 8$	t_Σ не зависит от n_0 , уменьшается пропорционально p и увеличивается с ростом l

Первое уравнение описывает кинетику микродиффузионной стадии, второе включает также и макроскопическую диффузию (второй член).

Сопоставляя результаты точного и приближенного расчетов, можно сформулировать несколько предельных режимов, реализующихся при различных экспериментальных условиях. Основные данные приведены в табл. III.2. Они получены для случая когда образец имеет форму бесконечного цилиндра радиуса l , но это не снижает общности результатов; для образцов другой формы (сферические гранулы, пленки и т. д.) кинетические закономерности останутся неизменными с точностью до постоянных коэффициентов. От формы образца будет зависеть лишь вид диффузионного члена $D\nabla^2 c$ в уравнении (III.35).

В обоих случаях (точно и приближенно) рассчитывалось эффективное время реакции t_Σ , т. е. время, за которое начальная концентрация радикалов \dot{P} уменьшается в e раз. Здесь t_Σ используется вместо $k_\Sigma = 1/t_\Sigma$, где k_Σ — суммарная константа скорости превращения $\dot{P} \rightarrow P\dot{O}_2$.

Стационарный режим наблюдается, когда скорость реакции велика, а растворимость кислорода мала. Как видно из табл. III.2, для k_Σ выполняется закон сложения кинетических сопротивлений обеих стадий; при этом роль диффузионной константы играет не выражение aD/l^2 (получающееся из обычного уравнение Смолуховского $l^2 = aDt$), а выражение $(aD/l^2) (c_0/n_0)$ (как уже отмечалось, $c_0 = K_{rp}$).

Если скорость реакции очень велика по сравнению со скоростью макродиффузии, такой режим можно назвать мембранным, так как процесс лимитируется просачиванием газа через слой, образца (мембрану), в котором реакция уже прошла. В пределе, когда и микродиффузия происходит очень быстро, может реализоваться чисто кинетический режим, когда превращение $\dot{P} \rightarrow P\dot{O}_2$ лимитируется присоединением молекулы кислорода к радикалу.

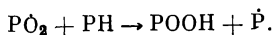
Исследуя экспериментально зависимость t_Σ от давления кислорода, концентрации радикалов, размеров образца, можно с помощью табл. III.2 идентифицировать режим и лимитирующую стадию реакции; изменяя экспериментальные условия, можно переходить от одного режима к другому и в предельных случаях определять количественно комбинации кинетических констант и их температурные зависимости.

Значение рассмотренных режимов не ограничивается только реакциями окисления. Кинетику многих процессов деструкции и стабилизации можно моделировать системой уравнений (III.34) и (III.35) и табл. III.2. К ним можно отнести реакцию обрыва цепей, когда ингибитор, неравномерно распределенный в полимере, диффундирует к центрам зарождения радикалов или когда стабилизатор, подавляющий вырожденное разветвление, диффундирует в полимере к гидроперекисным группам, ответственным за разветвление (см. гл. VII).

ПОЛИХРОННОСТЬ В КИНЕТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Реакции замещения макрорадикалов

Реакции замещения макрорадикалов обеспечивают элементарные стадии продолжения и передачи кинетических цепей в цепных процессах. Кинетическая неэквивалентность макрорадикалов обнаруживается и в этих реакциях; наиболее яркие проявления ее получены в работах [10, 19, 20]. Методом ЭПР исследовано превращение перекисных радикалов в алкильные в твердом полистироле в интервале температур 200—300 К. Гибель перекисных радикалов сопровождается накоплением алкильных, лимитирующей стадией превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ является реакция замещения



Превращение радикалов описывается уравнениями полихронной кинетики с прямоугольным распределением по энергиям активации со следующими параметрами:

$$k_{\max} = 3,5 \cdot 10^8 \exp(-10300/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$k_{\min} = 1,3 \cdot 10^{12} \exp(-21000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Эти константы относятся к мономолекулярному процессу $\text{PO}_2 \xrightarrow{k} \dot{\text{P}}$; их нетрудно пересчитать на константу скорости бимолекулярной реакции $\text{PO}_2 + \text{PH} \xrightarrow{k'} \text{POOH} + \dot{\text{P}}$, так как $k' = k[\text{PH}]$, где $[\text{PH}] = 22,5$ моль/кг — концентрация полимера.

Таким образом, перекисные макрорадикалы одинаковой химической структуры сильно отличаются реакционной способностью в реакции отрыва атома водорода. При одной и той же температуре различия в константах скорости реакций макрорадикалов, принадлежащих разным кинетическим ансамблям, составляют несколько порядков, а разность энергий активации $E_{\max} - E_{\min}$ больше 10 ккал/моль. Величина k_{\max} почти совпадает с константой скорости аналогичной реакции перекисного радикала кумола с молекулой кумола — низкомолекулярного аналога полистирола:

$$k = 1,9 \cdot 10^8 \exp(-10100/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Эти константы относятся к жидкой фазе и пересчитаны на кинетику мономолекулярного превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$.

Отметим, что превращение $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ происходит в кинетическом режиме: для протекания этой реакции не требуется диффузионного приближения реагентов. Поэтому распределение макрорадикалов по энергиям активации имеет чисто кинетическое происхождение и никак не связано с диффузионными процессами.

Широкое распределение по константам скорости было обнаружено в аналогичных реакциях перекисных макрорадикалов в полиметилметакрилате. Так, при 293 К $k_{\max} = 1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_{\min} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; при 273 К $k_{\max} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $k_{\min} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.

Кинетика превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ в полиэтилене и полипропилене была измерена в условиях, когда, как считают авторы работы [21], кинетическая неэквивалентность макрорадикалов усредняется молекулярным движением. Тогда процесс можно описать уравнениями обычной, монокронной кинетики. Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ в полиэтилене, дейтерополиэтилене, полипропилене и дейтерополипропилене даны в табл. III.3 [21].

Таблица III.3. Кинетические параметры реакции перекисных макрорадикалов $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$

Полимер	T, К	A° , л/(моль·с)	E, ккал/моль
Полиэтилен	230—270	$2,1 \cdot 10^2$	$9,3 \pm 0,9$
Дейтерополиэтилен	270—300	$2,4 \cdot 10^2$	$10,2 \pm 0,3$
Полипропилен	270—310	$18 \cdot 10^2$	$12,7 \pm 0,4$
Дейтерополипропилен	270—310	$24 \cdot 10^2$	$14 \pm 0,5$

Энергии активации близки к энергиям активации тех же реакций в жидкости, хотя, вероятно, первые несколько занижены (особенно в полиэтилене). Предэкспоненциальные множители, по-видимому, сильно занижены: они на 5—7 порядков ниже нормальных значений. Вряд ли эти данные можно относить к элементарному акту превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$. Причина заключается в том, что, вероятно, в этих условиях происходит неполное усреднение кинетической неэквивалентности, и поэтому кинетика не является строго монокронной (о кинетике реакций с неполным усреднением кинетической неэквивалентности см. далее, гл. IV).

Имеется значительный изотопный эффект в константе скорости (например, при 250 К в полиэтилене $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \simeq 2$); различие в энергиях активации превращения радикалов в изотопно различающихся полимерах составляет 0,9—1,3 ккал/моль и близко к разности энергий нулевых колебаний связей C—H и C—D (1,4 ккал/моль). Изотопные эффекты свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией превращения $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ является передача атома водорода (или дейтерия) от макромолекул по реакции $\text{PO}_2 + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \dot{\text{P}}$.

Отметим на этом примере, что к количественным данным по кинетике реакций в твердых полимерах (в том числе реакции замещения) следует относиться с большой осторожностью и критичностью. Главной причиной неоднозначности, разнообразия и невоспроизводимости кинетических параметров реакции (энергии активации и предэкспоненты константы скорости) является связь между химической кинетикой и молекулярной динамикой полимера, связь между химией и молекулярной физикой. Поэтому хими-

ческая кинетика чувствительна к структурно-физическим свойствам полимера как твердого тела (гл. V).

Наглядный пример разнообразия и неоднозначности кинетических параметров дан в табл. III.4 [22], в которой приведены значения параметров $k_p/k_t^{1/2}$ и k_p , где k_p и k_t — константы скоростей продолжения ($\text{RO}_2 + \dot{\text{R}}\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}$) и квадратичного обрыва ($2\text{RO}_2 \rightarrow$ стабильные продукты) кинетических цепей. Эти данные получены в режиме цепного инициированного твердофазного окисления (см. гл. VI). Значения $k_p/k_t^{1/2}$ довольно близки для разных полимеров, однако величины E_p и k_p^0 различаются очень сильно даже для полимеров с близкой реакционной способностью связей С—Н мономерных звеньев [22].

Другой пример: как мы отмечали выше, в полиметилметакрилате при температурах 273—293 К превращение $\text{RO}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$ подчиняется законам полихронной кинетики [10], а ранее, в работе [23], кинетика этого же превращения в интервале температур 250—360 К была измерена методом ЭПР и хемилюминесценции и описана уравнениями монокронной кинетики с константой скорости

$$k_p = 10^{6 \pm 1} \exp(-12\,000 \pm 2000/RT) \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

К числу немногих процессов с монокронной кинетикой относится миграция алкильных макрорадикалов в γ -облученном кристаллическом полиэтилене [24]. В присутствии кислорода алкильные радикалы, локализованные в междолинных областях и дефектах, превращаются в перекисные и быстро исчезают путем рекомбинации. Радикалы, расположенные в кристаллах, недоступны для кислорода, и их окисление и гибель происходят лишь после того, как они выходят из кристаллов в междолинные или дефектные области. Лимитирующей стадией этого процесса является эстафетная миграция валентности, которая происходит как последовательность реакций передачи атома водорода $\dot{\text{R}} + \text{RH} \rightarrow \text{RH} + \dot{\text{R}}$.

Кинетику миграции валентности можно описать диффузионными уравнениями; при этом вид уравнений должен зависеть от формы образца. В работе [24] количественные результаты анализировались в двух приближениях: считалось, что кристаллические области полимера, из которых происходит миграция валентности, имеют форму шара радиуса R или плоской пластинки толщины L .

Для первого случая диффузионное уравнение имеет вид

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial U(r, t)}{r \partial r} \right), \quad (\text{III.36})$$

решение которого представляется в виде ряда

$$U(r, t) = \frac{2R}{\pi r} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m\pi} e^{-\lambda_m^2 t} \sin\left(\frac{\pi m r}{R}\right), \quad (\text{III.37})$$

Таблица III.4. Кинетические параметры реакции
 $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$

Полимер	Условия окисления (инициатор; T, °C)	$k_p/k_t^{1/2}$ (80° C)	k_p^0 , л/(моль·с)	E, ккал/моль	k_p , л/(моль·с) (80° C)
Полиэтилен	(Перекись кумила; 110—130)	$4 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{16}$	30,5	$7,7 \cdot 10^{-3}$
Полипропилен атактический	(Пероксалаат; 45—63)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^8$	15,0	$5,5 \cdot 10^{-2}$
	(Перекись бензоила; 75—105)	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^7$	12,1	0,54
	Автоокисление (110—140)	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^5$	9,0	0,89
Полипропилен изотактический	Автоокисление (120—140)	$7,5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	Фотоокисление (20—140)	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
	(Гидроперекись; 40—90)	$8 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{11}$	21,0	0,1
Полибутен-1	(Перекись бензоила; 76—110)	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	18,0	0,9
Полиметилпентен-1	(Перекись бензоила; 85—95)	$4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
Полиэтиленоксид	Радиационное окисление (25)	$3,3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—

где параметр

$$\lambda_m^2 = m^2 \pi^2 D / R^2, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

Наблюдаемая полная концентрация радикалов $c(t)$ является интегральной величиной:

$$c(t) = \int_0^R 4\pi r^2 U(r, t) dr, \quad (\text{III.38})$$

в которую основной вклад вносит первый член в разложении $U(r, t)$ с параметром

$$\lambda_1^2 = \pi^2 D / R^2.$$

Для второго случая]

$$\frac{\partial U(x, y, z, t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) U(x, y, z, t). \quad (\text{III.39})$$

При условии, что диффузия происходит вдоль x , решение этого уравнения является бесконечным рядом:

$$U(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) e^{-\lambda_n^2 t}. \quad (\text{III.40})$$

Полная концентрация радикалов $c(t)$ является интегральной величиной:

$$c(t) = A \int_0^L U(x, t) dx,$$

или

$$c(t) = \frac{AL}{\pi^2} \left(e^{-\lambda_1^2 t} + \frac{1}{3^2} e^{-(3\lambda_1)^2 t} + \frac{1}{5^2} e^{-(5\lambda_1)^2 t} + \dots \right), \quad (\text{III.41})$$

где A — нормировочный коэффициент;

$$\lambda_1^2 = \pi^2 D / L^2.$$

Далее с этими параметрами рассчитывается теоретический вид функции $c(t)$, который сравнивается с аналогичной экспериментальной зависимостью. Путем подбора параметра D/R^2 или D/L^2 добиваются наилучшего согласия теории и эксперимента. Таким образом находят истинные величины параметров D/R^2 и D/L^2 .

Пример сравнения теории и эксперимента показан на рис. III.12. Как правило, лучшее согласие получается в предположении, что макрорадикалы мигрируют из сферических областей. В связи с этим отметим одно важное обстоятельство. Так как монокристаллы полиэтилена состоят из ламелей толщиной около 100 Å и шириной в несколько микронетров (см. гл. I), а молекулярные цепи ориентированы перпендикулярно поверхности ламелей, то кинетика гибели радикалов должна описываться кине-

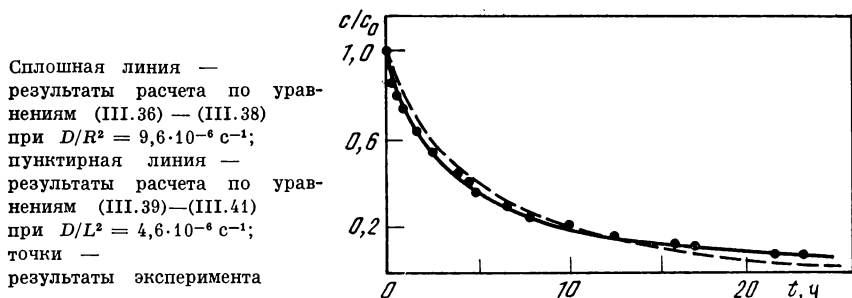


Рис. III.12. Кинетика гибели алкильных радикалов в полиэтилене при 293 К на воздухе

тическим уравнением для диффузии в плоской пластине при условии, что эстафета происходит внутримолекулярно и радикалы мигрируют вдоль цепей.

Однако экспериментальные результаты лучше описываются диффузионным уравнением в предположении о сферической форме кристаллитов. Это означает, что алкильные радикалы мигрируют в кристалле не вдоль цепей, а произвольно, случайным образом, т. е. эстафета происходит межмолекулярно. Кроме того, это показывает, что ламели содержат дефекты, которые разделяют их на участки, форма которых гораздо ближе к сферической, чем к пластинчатой.

Учитывая этот результат, можно принять, что радиус сферических областей R равен толщине ламелей, которая измеряется экспериментально методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Тогда из параметра D/R^2 по известной величине R можно найти коэффициент диффузии D . Значение D не должно зависеть от толщины ламелей, т. е. произведение параметра D/R^2 на R^2 должно быть постоянным. Это предсказание подтверждается экспериментально в образцах с различной толщиной ламелей.

Энергия активации миграции равна 18 ккал/моль. Она относится к лимитирующей стадии эстафетной реакции $\dot{P} + PH \rightarrow PH + \dot{P}$. Так как миграция происходит в кристаллах, где отсутствует молекулярная диффузия, можно считать, что она происходит по механизму простой эстафеты (см. следующий раздел) с шагом $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$. Тогда константу скорости реакции передачи атома водорода можно вычислить из соотношения $k = 4\pi r_0 D$, где D — измеренный коэффициент химической диффузии. Зная энергию активации миграции (18 ккал/моль), нетрудно вычислить предэкспоненциальный множитель константы скорости бимолекулярной реакции $\dot{P} + PH \rightarrow PH + \dot{P}$; он равен $\sim 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$, т. е. имеет нормальное значение, типичное для бимолекулярных реакций.

Превращение алкильных радикалов в аллильные при 0—55° С в облученном полиэтилене происходит по реакции первого поряд-

ка путем миграции алкильных радикалов из кристаллических областей к областям локализации ненасыщенных связей, которые сосредоточены в основном в аморфных частях полимера [25]. Миграция происходит путем эстафетной реакции $\dot{R} + RH \rightarrow RH + \dot{R}$. Найдено, что энергия активации ее равна 17 ккал/моль (в хорошем согласии с результатами предыдущей работы).

Кинетика внутримолекулярной передачи атома водорода по реакции $\dot{RO}_2 + RH \rightarrow RO_2H + \dot{R}$ (т. е. передачи вдоль макромолекулярной цепи) была исследована в изолированной макромолекуле полиэтилена, включенной в клатрат мочевины (см. гл. II) [26]. Перекисные макрорадикалы в таких клатратах обладают высокой стабильностью и медленно превращаются в алкильные лишь при температурах выше 70° С. Энергия активации такого превращения равна 24,6 ккал/моль, а предэкспонента константы скорости, равна $4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, близка к нормальному значению для мономолекулярного превращения.

Имеются доказательства, что превращение $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R}$ не связано с диссоциацией радикала по реакции $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R} + O_2$. Во-первых, по ИК-спектрам макромолекул с завершившимся превращением $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R}$ найдено значительное количество продуктов окисления поглощающих в области 1550—1800 см^{-1} . Этот факт нельзя объяснить, если принять, что происходит диссоциация $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R} + O_2$. Во-вторых, количество газа, выделившегося из полимера, когда превращение $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R}$ происходит в вакууме, гораздо меньше количества молекулярного кислорода, ожидаемого в реакции $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R} + O_2$. В-третьих, константы скорости превращения $\dot{RO}_2 \rightarrow \dot{R}$ не зависят от того, происходит ли оно в вакууме или в атмосфере кислорода.

Эти факты убедительно показывают, что передача атома водорода вдоль изолированной макромолекулы полиэтилена требует преодоления высокого энергетического барьера. Она начинается при температурах, когда размораживается внутреннее вращение перекисного радикала вокруг связи C—O, и происходит путем атаки связи C—H в γ -положении концевым атомом кислорода радикального центра. Внутримолекулярная передача атома водорода является, по-видимому, первой стадией изомеризации и распада перекисного макрорадикала. По этой причине распад перекисных макрорадикалов требует значительной энергии активации.

Важная роль в молекулярном разрушении полимеров принадлежит алкоксирадикалам \dot{RO} , предшественниками которых являются либо гидропероксиды $ROOH$, либо тетраоксиды RO_4R , образующиеся в актах рекомбинации пероксирадикалов \dot{RO}_2 . Количественные данные по реакциям замещения $\dot{RO} + RH \rightarrow ROH + \dot{R}$ в твердых полимерах отсутствуют, однако из жидкофазной кинетики известна высокая реакционная способность алкоксильных радикалов. Так, для реакции замещения $(CH_3)_3CO$

с циклопентаном [27]

$$k = 10^{9,1} \exp(-6100/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}$$

(константа скорости рассчитана на одну связь С—Н в циклопентане); для реакции с толуолом, этилбензолом и кумолом при 21° С эти константы равны соответственно $2,3 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^6$ и $8,7 \cdot 10^5$ л/(моль·с) [28].

Итак, реакции замещения в твердых полимерах идут, как правило, межмолекулярно с энергией активации 10—15 ккал/моль для перекисных радикалов и 15—20 ккал/моль для алкильных макрорадикалов. Внутримолекулярные реакции требуют значительно больших энергий активации. Важной особенностью реакций замещения является кинетическая неэквивалентность реагирующих частиц и кинетическая полихронность.

Распад макрорадикалов

Распад макрорадикалов является ключевой реакцией молекулярного разрушения, однако количественные данные по кинетике этой реакции весьма ограничены.

В различных видах деструкции полимеров главную роль играют алкильные, алкоксильные и перекисные макрорадикалы.

Алкильные макрорадикалы. Реакции этих радикалов важны, как правило, в процессах термической деструкции полимеров при температурах, превышающих 300—400° С, при более низких температурах скорость их распада мала. Низкомолекулярные алкильные радикалы распадаются с энергией активации 25—30 ккал/моль. Энергия активации распада макрорадикалов не должна сильно отличаться от этой величины. Распад срединных макрорадикалов ведет к разрыву полимерной цепи (обычно в β -положении к свободной валентности) и к образованию концевых макрорадикалов, которые являются источником низкомолекулярных продуктов деструкции.

Простейшая реакция распада концевых макрорадикалов — их деполимеризация. Радикалы могут также изомеризоваться, и тогда наряду с мономером образуются разнообразные продукты деструкции. Например, при термической деструкции полипропилена образуются метан, этан, пропан, пропилен, изобутан, изобутилен. При распаде макрорадикалов полистирола наряду с мономером образуются толуол, этилбензол, изопропилбензол [29].

Деполимеризация — процесс, обратный полимеризации, и энергия активации ее $E_d = E_p + Q$, где E_p — энергия активации роста цепи при полимеризации, Q — теплота полимеризации. Величины E_d , E_p и Q для некоторых полимеров приведены в табл. III.5 [30].

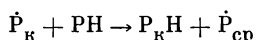
Значение E_d максимально для концевых макрорадикалов полиэтилена и минимально для полиметилметакрилата (17,7 ккал/моль), для которого основным направлением реакции распада является деполимеризация.

Таблица III.5. Характеристики процессов полимеризации и деполимеризации (в ккал/моль)

Мономер	Q	E _p	E _d
Этилен	22,3	5,5	27,8
Винилацетат	21,3	4,2	25,5
Стирол	16,1—16,7	7,2	23—24
Метилакрилат	18,7	4,7	23,4
Метилметакрилат	13,0	4,7	17,7

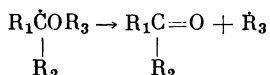
В твердом полиметилметакрилате при низких температурах обнаруживается кинетическая неэквивалентность срединных макрорадикалов (см. начало главы), энергии активации их распада ($E_{\min} = 13,0$ ккал/моль, $E_{\max} = 16,1$ ккал/моль) меньше энергии активации распада (деполимеризации) концевых макрорадикала. Вероятно, и в других полимерах срединные макрорадикалы должны распадаться с меньшей энергией активации, чем концевые. При достаточно высоких температурах, когда кинетическая неэквивалентность усредняется молекулярным движением, деполимеризация и распад макрорадикалов в твердых полимерах происходят приблизительно с такими же скоростями, как и в жидкой фазе.

Реакции распада алкильных макрорадикалов наблюдались при ингибированном окислении полипропилена (при 200° С) [31], при механодеструкции ряда полимеров [32], а также при разложении гидропероксида полипропилена (при 130° С) [33]. В последнем случае было показано, что около 6% концевых макрорадикалов деполимеризуются, остальные 94% превращаются в срединные макрорадикалы по реакции замещения

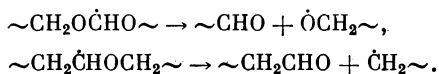


или изомеризуются и генерируют пропан, этан, изобутан и т. д. Таким образом, в полипропилене при 130° С скорость реакции замещения по меньшей мере на порядок превышает скорость распада.

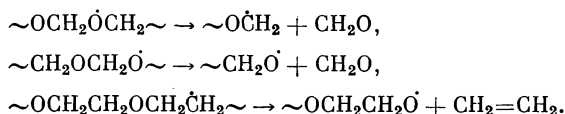
Для алкильных макрорадикалов с гетероатомами характерны высокие скорости распада, сравнимые со скоростями реакции замещения. Например, распад



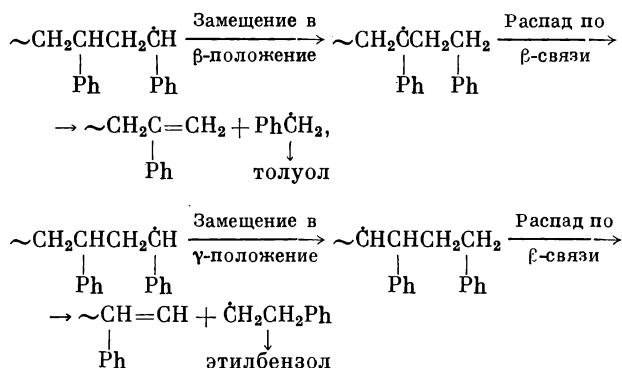
происходит путем разрыва β-связей. Этот процесс характерен для срединных макрорадикалов в полиоксиметилене, полиоксиэтилене, полиоксипропилене:



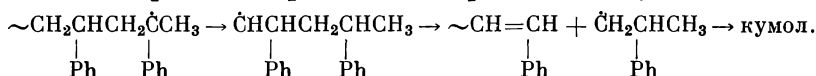
Распад концевых макрорадикалов такого типа индуцирует деполимеризацию или деструкцию макромолекул:



Реакции изомеризации макрорадикалов фактически являются реакциями внутримолекулярного замещения. Так, образование толуола и этилбензола из концевых макрорадикалов полистирола можно представить как внутримолекулярное замещение с последующим распадом:



Аналогичные реакции приводят к образованию кумола:



Последовательность реакций внутримолекулярного замещения и последующего распада макрорадикалов объясняет образование низкомолекулярных веществ разнообразного состава при деструкции полимеров.

Алкоксильные макрорадикалы. Количественные данные по распаду алкоксильных радикалов имеются лишь для низкомолекулярных радикалов в жидкой фазе. Предэкспоненциальные множители (A), энергии активации (E) и тепловые эффекты (q) распада приведены в табл. III.6.

Распад происходит по β -связи, энергия активации распада и тепловой эффект связаны простой зависимостью [34]:

$$E = 13 + 0,65q,$$

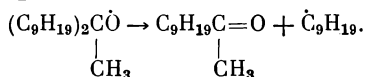
которая позволяет надежно предсказывать реакционную способность алкоксильных радикалов различного строения. Предэкспоненциальные множители составляют 10^{14} — 10^{15} с $^{-1}$.

При увеличении длины цепи алкильного заместителя стабильность алкоксильного радикала относительно распада уменьшается, распад происходит предпочтительно с отщеплением более длин-

Таблица III.6. Кинетические характеристики распада
алкоксильных радикалов [34]

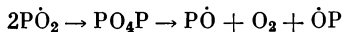
Распад	$A, \text{с}^{-1} \cdot 10^{-14}$	$E, \text{ккал/моль}$	$q, \text{ккал/моль}$
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\dot{\text{O}} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	—	—	4,4
$\begin{array}{c} \longrightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H} \\ \\ \text{O}\cdot \end{array}$	6,3	13,8	1,4
	32	17,0	5,6
	—	—	11,7
$\begin{array}{c} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \longrightarrow \dot{\text{C}}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \longrightarrow \text{H} \\ \\ \text{O}\cdot \end{array}$	8	19	6,0
	8	15,3	2,6
	2	21,5	12,2
$\begin{array}{c} \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5\dot{\text{O}} \longrightarrow \text{H} \\ \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \text{CH}_3\dot{\text{O}} \longrightarrow \text{H} \end{array}$	4	17,2	7,0
	2,5	23,4	16,5
	—	21,6	12,9
	3	27,5	22,3

ноцепного алкильного заместителя. Так, динонилметилоксирадикал распадается в основном по схеме [35]



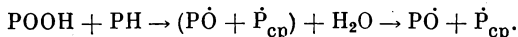
По этой причине распад алкоксильных макрорадикалов в полимерах сопровождается распадом макромолекул.

При термоокислительной деструкции алкоксирадикалам принадлежит главная роль в разрыве полимерных цепей. Так, при инициированном окислении полипропилена (в отсутствие разветвления) при 80° С на каждую кинетическую цепь окисления в среднем приходится один разрыв полимерной цепи. Отсюда следует, что, во-первых, разрыв макромолекулы происходит в реакциях рекомбинации перекисных макрорадикалов



и, во-вторых, образующиеся в акте рекомбинации алкоксильные радикалы распадаются с вероятностью, близкой к единице [36].

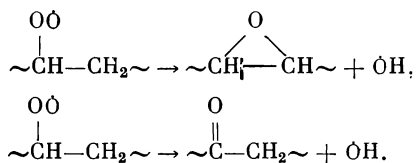
При автоокислении важным (а при длинных цепях окисления почти единственным) источником алкоксильных радикалов является распад гидропероксида:



Высокая вероятность разрыва цепи при распаде гидропероксида была найдена для окисления сополимеров оксиметилена при 160° С [37]. При термоокислительной деструкции каучуков также было показано кинетически, что вероятность распада алкоксирадикалов равна единице [38], т. е. даже в каучуках при 100—130° С распад RO идет гораздо быстрее, чем рекомбинация в паре ($\text{RO} + \dot{\text{R}}_{\text{ср}}$).

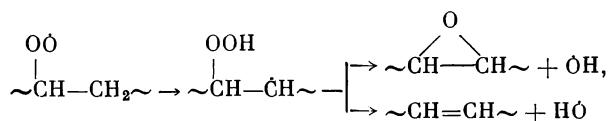
Таким образом, алкоксильные радикалы являются основными частицами, ответственными за разрыв полимерных цепей и образование низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов деструкции.

Перекисные макрорадикалы. Часто предполагается, что перекисные радикалы (и низко-, и высокомолекулярные) могут распадаться с отщеплением радикала $\dot{\text{O}}\text{H}$. Так, в полиэтилене при 280 — 300° С и выше предполагаются следующие реакции:

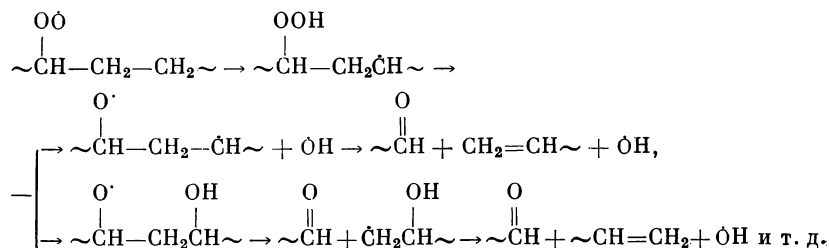


Протекание их в одну элементарную стадию маловероятно, так как требует слишком сложной перегруппировки атомов и перестройки электронных оболочек.

Наиболее вероятно, что изомеризация происходит как последовательность актов внутримолекулярного замещения и распада. Так, если внутримолекулярная атака перекисным радикалом направлена в β -положение, то могут происходить следующие реакции:



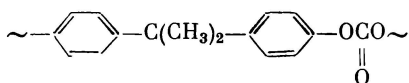
Если атака происходит в γ -положение, то



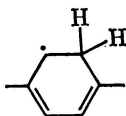
Как и распад алкильных радикалов, эти реакции протекают при сравнительно высоких температурах.

По-видимому, по аналогичным реакциям происходит фотораспад перекисных радикалов. Так, в тефлоне фотораспад серединно-

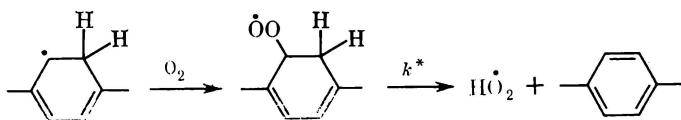
го перекисного макрорадикала сопровождается образованием концевое алкильного макрорадикала и выделением CO и CF₂O. В отличие от аналогичных термических реакций фотореакции происходят при значительно более низких температурах. По такому же механизму могут распадаться перекисные макрорадикалы в полиамиде, поликарбонате и других полимерах. Например, в поликарбонате



алкильные радикалы циклогексациенильного типа

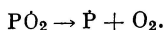


устойчивы при 20° С в отсутствие O₂, однако соответствующие перекисные макрорадикалы неустойчивы даже при более низких температурах [39, 40]. Их нестабильность обусловлена мономолекулярным распадом по реакции

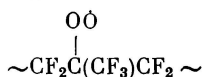


с константой скорости $k^* \geq 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 298 К.

Наконец, в некоторых полимерах существенное значение имеет распад перекисных макрорадикалов с отщеплением молекулярного кислорода:



Для третичных радикалов в сополимерах тетрафторэтилена с гексафторпропиленом



измерена константа равновесия обратимой диссоциации [41]:

$$k = 9 \cdot 10^6 \exp (-15600/RT) \text{ моль/л.}$$

Распад радикалов происходит при температурах 20—50° С.

По-видимому, энергия диссоциации этого радикала (15,6 ккал/моль) является минимальной; для вторичных и первичных перекисных макрорадикалов в этих сополимерах и в тетрафторэтилене энергия диссоциации выше, распад их происходит при более высоких температурах и конкурирует с другими реакциями этих радикалов.

Для макрорадикалов RO_2 с аллильной группой R энергия диссоциации около 15 ккал/моль (как и в третичном пероксирадикале фторсополимеров) и диссоциация макрорадикала с отщеплением молекулярного кислорода играет важную роль в его судьбе.

Для макрорадикалов RO_2 с алкильной группой R энергия диссоциации на $\dot{\text{R}}$ и O_2 составляет около 28—30 ккал/моль, и поэтому распад перекисного радикала не может конкурировать с более быстрыми реакциями замещения или изомеризации. Отщепление кислорода не может конкурировать с реакцией изомеризации (внутримолекулярного замещения) даже в изолированных макрорадикалах полиэтилена, включенных в клатрат мочевины [26]. Энергия активации отщепления молекулярного кислорода превосходит величину 25 ккал/моль.

Реакции низкомолекулярных радикалов

Низкомолекулярные радикалы играют важную роль в реакциях продолжения, передачи и обрыва кинетических цепей (см. следующий раздел), и поэтому их реакционная способность по отношению к макромолекулам сильно влияет на процессы молекулярного разрушения полимерных материалов.

Низкомолекулярные радикалы, образующиеся в реакциях низкомолекулярных продуктов с макрорадикалами, гибнут в основном по двум механизмам: во-первых, они вступают в реакции передачи цепи $\dot{\text{r}} + \text{RH} \rightarrow \text{rH} + \dot{\text{R}}$ и, во-вторых, входят в газовую фазу за счет диффузии; последний путь был доказан экспериментально [42] путем вымораживания вылетающих из полимера радикалов и детектирования их с помощью ЭПР.

Кинетические методы исследования реакций низкомолекулярных радикалов, основанные на использовании конкуренции этих двух механизмов, развиты в работах [43, 44]; рассмотрим их на примере метильного радикала.

Источником метильных радикалов является гидропероксид дифенилэтила, распределенный в полимере. При термическом или фотохимическом разложении гидропероксида образуются метильные радикалы, которые либо выходят за счет диффузии в газовую фазу и рекомбинируют в этан, либо реагируют с полимером, образуя метан.

Баланс метильных радикалов в системе определяется следующими реакциями:

0. $\text{ROOH} \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3$,
1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{PH} \rightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{P}}$ (реакция в полимере),
2. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{P}} \rightarrow \text{P}-\text{CH}_3$ (рекомбинация в полимере),
3. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (рекомбинация в полимере),
4. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 \rightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 (\text{газ}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (диффузия в газовую фазу).

При малой скорости генерации метильных радикалов соотношение выходов метана и этана не зависит от скорости генерации; сле-

вательно, реакциями (2) и (3) в схеме можно пренебречь и считать, что баланс метильных радикалов в полимере определяется только превращением их в метан и диффузией в газовую фазу.

Концентрация метильных радикалов в полимере определяется уравнением

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} + w_0 - kc(x, t), \quad (\text{III.42})$$

где $c(x, t)$ — распределение радикалов по толщине пленки (т. е. вдоль оси x); w_0 — скорость генерации метильных радикалов (постоянна по x и t); k — константа скорости реакции (1); D — коэффициент диффузии метила в газовую фазу.

Стационарное решение уравнения (III.42) имеет вид

$$c(x, t) = \frac{w_0}{k} \left(1 - \frac{\text{ch} \sqrt{k/D} x}{\text{ch} \sqrt{k/D} (l/2)} \right) \quad (\text{III.43})$$

при граничном условии $c(0, t) = 0$ (радикалы удаляются с поверхности).

Скорость образования метана

$$w_{\text{CH}_4} = S \int_{-l/2}^{l/2} kc \, dx = w_0 S [l - 2 \sqrt{k/D} \text{th} \sqrt{k/D} (l/2)], \quad (\text{III.44})$$

где S — поверхность пленки.

Скорость диффузии метила в газовую фазу

$$w_D = -2DS \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=l/2} = 2w_0 S \left(\frac{k}{D} \right)^{1/2} \text{th} \left(\frac{k}{D} \right)^{1/2} \left(\frac{l}{2} \right). \quad (\text{III.45})$$

При условии, что все радикалы в газе превращаются в этан, скорость образования этана равна $1/2 w_D$. Тогда

$$A = \frac{w_{\text{CH}_4}}{w_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{(k/D)^{1/2} (l/2) - \text{th} (k/D)^{1/2} (l/2)}{(1/2) \text{th} (k/D)^{1/2} (l/2)}. \quad (\text{III.46})$$

Определив экспериментально величину A , графическим решением уравнения (III.46) находят параметр $(k/D)^{1/2} (l/2)$. Коэффициент диффузии измеряют независимо, например методом десорбции метана, растворенного в полимерной пленке, с масс-спектрометрическим детектированием. Зная величину D и толщину пленки, вычисляют константу скорости k ; при этом предполагается, что коэффициенты диффузии метильного радикала и метана равны. Измеренные константы скорости приведены в табл. III.7 [44].

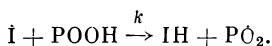
Следует отметить две важные закономерности: во-первых, константы скорости твердофазных реакций на 3—4 порядка меньше констант скорости аналогичных газо- и жидкофазных реакций, во-вторых, энергии активации твердофазных реакций в 2—3 раза превосходят энергии активации жидкофазных реакций (более подробно об этом см. в гл. V).

Таблица III.7. Константа скорости реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{RH} \longrightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{R}}$ в твердых полимерах, газах и жидкостях

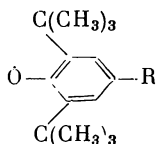
РН	k , л/(моль·с)	
	при T , К	при 100°C
Полипропилен		
$l = 2,1 \cdot 10^{-3}$ см	$6,0 \cdot 10^8 \exp(-16\,000/RT)$	0,27
$l = 4,1 \cdot 10^{-3}$ см	$3,8 \cdot 10^8 \exp(-16\,000/RT)$	0,15
Полиэтилен	$1,1 \cdot 10^{19} \exp(-31\,700/RT)$	2,8
Поливинилтерефталат	$7,2 \cdot 10^7 \exp(-13\,000/RT)$	1,7
Поливинилхлорид	$9,6 \cdot 10^{12} \exp(-24\,000/RT)$	0,1
Полистирол	—	1,5 (80°C)
Метан	$10^9 \exp(-14\,900/RT)$	1,8
<i>n</i> -Бутан	$1,5 \cdot 10^8 \exp(-9000/RT)$	$7,8 \cdot 10^2$
Изобутан	$1,1 \cdot 10^7 \exp(-6700/RT)$	$3,6 \cdot 10^3$
2,3-Диметилбутан	$5 \cdot 10^7 \exp(-6900/RT)$	$4,2 \cdot 10^3$
Кумол	$5,7 \cdot 10^7 \exp(-6440/RT)$	$9,6 \cdot 10^3$

Наблюдается также изотопный эффект в реакции $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ с полимерами: для полиэтилена и его дейтероаналога $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,7$ при 100°C ; для полистирола, меченного дейтерием по третичному атому углерода, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,9$ при 50°C [44].

Важное место среди низкомолекулярных радикалов занимают ингибиторные радикалы — продукты обрыва кинетических цепей окисления на ингибиторах. Наряду с реакциями рекомбинации и акцептирования перекисных макрорадикалов ингибиторные радикалы участвуют также в реакциях с гидропероксидами, регенерируя исходный ингибитор:



Количественные характеристики этой важной реакции для того случая, когда $\dot{\text{I}}$ — феноксильные радикалы типа



измерены в работе [45]. В табл. III. 8 приведены константы скорости этой реакции для трех феноксилов в жидкой фазе (бензол) и в твердом полипропилене при 80°C .

Константы скорости в твердом полимере на 2—3 порядка ниже, чем в жидкой фазе. Скорость реакции описывается уравнениями монокрипной кинетики, однако имеется распределение ансамблей по реакционной способности и реакция происходит при неполном усреднении кинетической неэквивалентности.

Таблица III.8. Константы скорости реакции феноксилов с гидропероксидом полипропилена (80° C) [45]

R	k, л/(моль·с)		ln (k _{max} /k _{min})
	бензол	полипропилен	
OC(CH ₃) ₃	0,6	9·10 ⁻³	7,3
C(CH ₃) ₃	3,9	1,7·10 ⁻²	10,3
CN	355	0,14	12,8

Ширина распределения (т. е. отношение констант k_{\max} и k_{\min}) приведена в последней колонке табл. III. 8. Чем выше реакционная способность феноксильного радикала, тем шире распределение (физический смысл этой закономерности рассмотрен в гл. IV).

Присоединение атома водорода к углероду фенильного кольца полистирола, нанесенного на аэросил в виде пленки толщиной в 1—2 монослоя, происходит при низких температурах с константой скорости

$$k = 6 \cdot 10^5 \exp(-1500/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Константа скорости рекомбинации образующегося при этом циклогексадиенильного макрорадикала с атомом водорода в этих же условиях составляет

$$k = 3,8 \cdot 10^7 \exp(-1000/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{с}.$$

Лимитирующей стадией рекомбинации является, по-видимому, микродиффузия атома водорода в поверхностном слое [46]. Коэффициент диффузии, оцененный из константы скорости по соотношению Смолуховского, имеет разумное значение: $\sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (при 25°C). Константы скорости реакций атомов водорода с алкильными и перекисными макрорадикалами в полимерах, нанесенных тонким слоем на аэросил, измерены в работе [47]; энергии активации этих реакций составляют 0,4—1,0 ккал/моль, предэкспоненциальные множители — 10^{-13} — $10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$; лимитирующей стадией является микродиффузия атома водорода.

* * *

Механизм и количественная кинетика элементарных реакций, рассмотренные в этой главе, лежат в основе количественной теории молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. Приведенные результаты позволяют оценивать, какие из элементарных реакций наиболее опасны, какова их последовательность и каковы их относительные скорости, каковы рациональные принципы и способы их предотвращения. Большое внимание, которое уделено полихронной кинетике, имеет серьезные причи-

ны: в твердых полимерах она играет главную роль, тогда как применимость обычной, монокронной кинетики сильно ограничена. Корректные количественные данные по кинетике элементарных реакций в твердых полимерах можно получать лишь методами полихронной кинетики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А. И., Лебедев Я. С., Бубен Н. Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. С. 1020—1027; Т. 6. С. 48—55.
2. Лебедев Я. С. // Там же. 1978. Т. 19. С. 1367—1376.
3. Михайлов А. И., Большаков А. И., Лебедев Я. С., Гольдманский В. И. // Физика твердого тела. 1972. Т. 14. С. 1172—1179.
4. Кузина С. И., Михайлов А. И. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1395—1398.
5. Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 354—359.
6. Давыдов Е. Я., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 977—983.
7. Плотников О. В., Михайлов А. И., Раяев Э. Л. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 2528—2537.
8. Iwasaki M., Ichikawa I., Ohmori T. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 1984—1990.
9. Белькова Л. П., Лебедев Я. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 324—328.
10. Радциг В. А. // Там же. А. 1976. Т. 18. С. 1899—1918.
11. Gilberto T., Lund A. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 1469—1474.
12. Радциг В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. С. 1334—1338.
13. Белькова Л. П., Гринберг О. Я., Дубинский А. А. и др. // Свободнорадикальные состояния в биологии. М.: Наука. 1973. С. 72—75.
14. Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 850—853.
15. Якимченко О. Е., Лебедев Я. С. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1018—1047.
16. Goldanski V. I., Mikhailov A. I., Omelianenko V. G. et al. // J. Lipid Res. 1981. Vol. 22. P. 131—142.
17. Михайлов А. И., Кузина С. И., Луковников А. Ф., Гольдманский В. И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. С. 383—386.
18. Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 522—531.
19. Loy R. // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 58—61.
20. Радциг В. А., Райнов М. М. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. С. 2022—2030.
21. Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1975. Т. 17. С. 358—360.
22. Эмануэль Н. М., Розинский В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 361—393.
23. Бутягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинская А. М., Кислюк М. У. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1968. Т. 10. С. 2265—2272.
24. Seguchi T., Tamura N. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 40—44.
25. Waterman D., Dole M. // Ibid. 1970. Vol. 74. P. 1913—1922.
26. Shimada H., Kashiwabara H. // Polymer. 1977. Vol. 18. P. 25—31.
27. Wong S. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1979. Vol. 101. P. 1235—1239.
28. Paul H., Small R., Scaiano J. // Ibid. 1978. Vol. 100. P. 4520—4527.
29. Пудов В. С., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1970. Т. 39. С. 129—157.
30. Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А. // Там же. 1969. Т. 38. С. 593—623.
31. Пудов В. С., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1967. Т. 9. С. 111—113.

32. Радциг В. А., Пудов В. С., Бутягин П. Ю. // Там же. С. 414—415.
33. Татаренко Л. А., Пудов В. С. // Там же. 1968. Т. 10. С. 287—291.
34. Batt L. // Intern. J. Chem. Kinet. 1979. Vol. 11. P. 977—993.
35. Mill T., Richardson H., Mayo F. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2899—2907.
36. Tobolsky A., Norling P., Frick N., Yu H. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 3925—3930.
37. Склярова А. Г., Луковников А. Ф. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 1297—1300.
38. Кавун С. М., Бучаченко А. Л. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1967. Т. 9. С. 661—665.
39. Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Там же. 1979. Т. 21. С. 832—833.
40. Howard J. // Advances in free radical chemistry / Ed. G. Williams. L.: Logos press, 1972. Vol. 4. P. 49—63.
41. Гапонова И. С., Парийский Г. Б. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1986. Т. 28. С. 1542—1546.
42. Татаренко Л. А., Пудов В. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1968. Т. 10. С. 287—291.
43. Запорожская О. А., Пудов В. С. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 109—111.
44. Запорожская О. А., Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 2438—2445.
45. Рогинский В. А. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. С. 1407—1411.
46. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1459—1464.
47. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 1313—1320.

IV

ГЛАВА

МИГРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Процессы миграции активных центров в твердых полимерах (и в частности, миграции свободной валентности) играют фундаментальную роль в разрушении и стабилизации полимерных материалов. Они обеспечивают перенос активных центров и, следовательно, развитие процессов деструкции по всему объему материала. Скорость переноса определяет общую скорость деструктивных процессов и их равномерность по объему. При малых скоростях переноса процессы оказываются локализованными в определенных микроскопических участках полимерного тела — в «микрореакторах». Способность полимерного материала сохранять свои исходные структурно-физические и эксплуатационные свойства зависит в первую очередь от того, развиваются ли деструктивные процессы равномерно по всему объему или они локализованы в «микрореакторах». Наконец, зная физические и кинетические законы миграции, можно сформулировать основные принципы и способы «перехвата» активных центров, принципы их дезактивации и обезвреживания, или, другими словами, принципы стабилизации.

В первую очередь рассмотрим механизм и динамику процессов миграции наиболее активных и ответственных частиц — радикальных центров, или свободных валентностей. Физические и кинетические законы их миграции нетрудно обобщить и перенести на другие активные центры.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ МАКРОРАДИКАЛОВ

В газо- и жидкофазных цепных реакциях рекомбинация радикалов обеспечивает квадратичный обрыв кинетических цепей. Лимитирующей стадией рекомбинации является физическая диффузия радикалов друг к другу, и поэтому, чем больше скорость обрыва кинетических цепей, тем они короче, а скорость цепного процесса ниже. В твердых полимерах этот закон в общем виде оказывается неверным, потому что лимитирующей стадией рекомбинации часто является эстафетная передача валентности, обеспечивающая встречу радикалов; в этом случае большая скорость рекомбинации означает также большую скорость продолжения

кинетической цепи и, следовательно, высокую скорость химического превращения вещества.

В твердых полимерах рекомбинация радикалов является всегда диффузионно-контролируемым процессом (независимо от того, управляется ли она физической диффузией или химической эстафетой). Модель диффузионно-контролируемой реакции была рассмотрена в работах [1, 2]. Предполагается, что движение частицы (в том числе и свободной валентности) подчиняется уравнению диффузии с коэффициентом диффузии D в изотропной среде; химическая реакция (например, рекомбинация) происходит при попадании реагирующих частиц в элемент объема радиуса r_0 (принято называть этот элемент клеткой).

Процесс рекомбинации можно описать граничными условиями Смолуховского: $k = 0$ при $r > r_0$ (нет реакции), $k = \infty$ при $r \leq r_0$ (реакция происходит обязательно при попадании радикалов в клетку). Кинетическое уравнение для функции $n(r, t)$, которая описывает плотность распределения частиц в объеме, имеет вид

$$\frac{\partial n(r, t)}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \right). \quad (\text{IV.1})$$

Интегрируя по r от r_0 до бесконечности, получим интегральное изменение концентрации частиц

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = 4\pi r_0^2 \frac{\partial n(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=r_0}, \quad (\text{IV.2})$$

которое равно диффузионному потоку частиц через поверхность сферы радиуса r_0 вокруг произвольно выбранной частицы.

Для случайного пространственного распределения части при граничном условии $n(r, 0) = 0$ при $r \leq r_0$ из уравнения (IV.2) получаем выражение для скорости рекомбинации:

$$w = -\frac{\partial c}{\partial t} = k_{\text{эф}} c^2 = 4\pi r_0 D \left[1 + \frac{r_0}{(\pi D t)^{1/2}} \right] c^2. \quad (\text{IV.3})$$

В большинстве исследованных полимеров кинетика рекомбинации макрорадикалов действительно подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Однако почти во всех полимерах в начальные моменты времени наблюдаются отклонения от этого закона; типичный пример показан на рис. IV.1.

Из уравнения (IV.3) следует, что в начальные моменты времени $t \leq r_0^2/\pi D$ эффективная константа скорости рекомбинации $k_{\text{эф}}$ зависит от времени. Считается, что эта зависимость является причиной кажущихся отклонений кинетики рекомбинации от уравнения второго порядка при малых временах. При $t \leq r_0^2/\pi D$ реагируют радикалы, случайно оказавшиеся в сфере радиуса r_0 , т. е. на расстоянии $r \leq r_0$. Реакция этих радикалов нарушает их исходное случайное распределение, и поэтому кинетика в начальный момент нестационарна; далее, при $t \gg r_0^2/\pi D$ проис-

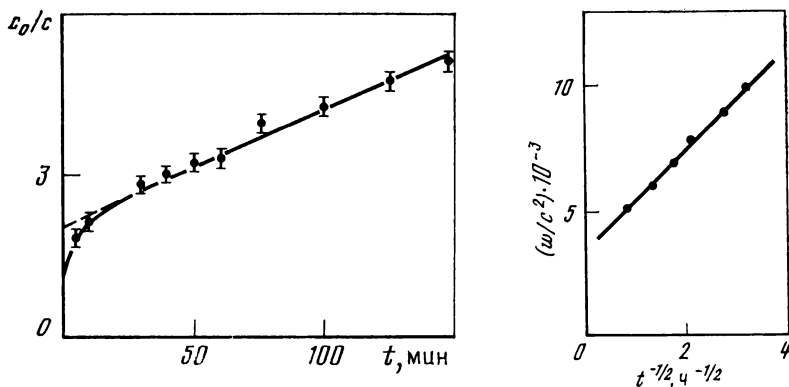


Рис. IV.1. Кинетика бимолекулярной рекомбинации макрорадикалов в γ -облученном полиэтилене

Рис. IV.2. Зависимость функции w/c^2 от $t^{-1/2}$ для гибели радикалов в полиэтилене

$D = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$, $r_0 = 67 \text{ \AA}$, $T = 343 \text{ К}$

ходит стационарный диффузионный процесс с константой скорости $k = 4\pi r_0 D$, не зависящей от времени.

Уравнение (IV.3) можно преобразовать в дифференциальную форму

$$\frac{w}{c^2} = k + \frac{kr_0}{(\pi D)^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}} \quad (\text{IV.4})$$

или в интегральную форму

$$\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) \frac{1}{t} = k + \frac{kr_0}{(\pi D)^{1/2}} \frac{1}{t^{1/2}} \quad (\text{IV.5})$$

и, анализируя нестационарные участки кинетических кривых рекомбинации в координатах уравнений (IV.4) и (IV.5), можно определить независимо параметры r_0 и D . В качестве примера на рис. IV.2 приведены результаты работы [2], пересчитанные в координатах уравнения (IV.4) [3].

Наиболее полный анализ нестационарной кинетики рекомбинации макрорадикалов дан в работах [3, 4]. В табл. IV.1 приведены значения D , r_0 и параметра $r = r_0^3/\pi D$, который имеет смысл времени жизни радикалов в клетке; здесь даны также значения среднего расстояния между радикалами $l = c^{-1/2}$ [4].

Прежде всего поражают большие радиусы сфер захвата r_0 : они в десятки раз превосходят межцепочечные расстояния в полимерах (4–6 \AA) и сравнимы со средними расстояниями l между радикалами. Очевидно, что при таких соотношениях между r_0 и l не имеет смысла аппроксимировать рекомбинацию радикалов моделью сфер захвата, на основе которой получено уравнение (IV.3). Следствием неразумно больших значений r_0 являются

Таблица IV.1. Параметры D , τ_0 и τ реакций рекомбинации макрорадикалов

Полимер	Радикалы	Метод генерации радикалов	T , °C	$D \cdot 10^8$, см ² /с	τ_0 , Å	l , Å	τ , с	Примечание
Полиэтилен	Аллильные	γ-Облучение, 28,5 Мрад	90	0,02	50	60	$3 \cdot 10^4$	В азоте
			90	0,10	35	60	$4 \cdot 10^3$	На воздухе
			90	0,90	15	60	$2 \cdot 10^2$	В кислороде
			70	1,00	65	150	10^2	В азоте
Полипропилен	Перекисные	Механодеструкция	0	0,05	75	100	$3 \cdot 10^4$	На воздухе
			0	0,07	65	80	$2 \cdot 10^4$	То же
			19	0,9	75	100	$2 \cdot 10^3$	»
			19	0,8	80	80	$3 \cdot 10^3$	»
			22	0,03	60	70	$4 \cdot 10^4$	В кислороде
Полиметилметакрилат	Аллильные	γ-Облучение	0	0,5	55	65	$2 \cdot 10^3$	То же
			28	0,002	55	150	$4 \cdot 10^5$	В вакууме
			38	0,03	55	150	$3 \cdot 10^4$	То же
			45	0,3	20	150	$4 \cdot 10^2$	»
			55	0,2	15	150	45	»
			92				10^6	(2, 2 ÷ 4, 7) · 10 ²⁰ сшивок/см ³
Вулканизат бутадиенового каучука	»	γ-Облучение, 25 Мрад	80				10^6	
			70				10^6	
			60				10^6	
			50				10^5	

аномально большие времена жизни радикалов в паре (10^3 — 10^5 с), не имеющие физического смысла.

Источником физически неразумных значений r_0 (и следовательно, τ и D) является, по-видимому, некорректное применение уравнения (IV.1) к нестационарной рекомбинации радикалов в твердых полимерах. Диффузионная модель предполагает, что рекомбинация происходит в однородной среде с единой константой скорости; в действительности же полимер является структурно-неоднородной системой. Отклонения начальных участков кинетических кривых рекомбинации от закона второго порядка обусловлены именно этой неоднородностью и распределением коэффициентов диффузии и констант скоростей рекомбинации, а не тем, что рекомбинация вначале протекает нестационарно.

Это объяснение подтверждается прямыми экспериментами: оказалось, что величина r_0 зависит от условий эксперимента и, в частности, от того, насколько точно определены моменты начала рекомбинации и начальная концентрация радикалов [5]. Физически реальные значения r_0 вряд ли превосходят 3—5 Å; это следует также из кинетики рекомбинации радикальных пар.

Экспериментальные результаты по стационарной кинетике рекомбинации радикалов R и RO_2 в твердых полимерах даны в табл. IV.2 и IV.3. Характерно, что энергии активации рекомбинации достигают огромных величин; предэкспоненты в большинстве случаев также аномально велики и не имеют физического смысла; более того, между логарифмами предэкспонент и энергиями активации имеется пропорциональная зависимость — компенсационный эффект. Существование его свидетельствует о том, что истинная энергия активации процесса зависит от температуры, и поэтому измеряемая энергия активации является эффективной величиной, не имеющей простого физического смысла (см. гл. V).

Далее результаты, приведенные в табл. IV.2 и IV.3, получены в предположении, что кинетика рекомбинации является монокронной. Как мы видели ранее на примере целлюлозы, рекомбинирующие радикалы кинетически неэквивалентны: имеется их широкое распределение по энтропии и энергии активации и поэтому процесс рекомбинации следует в общем случае описывать уравнениями полихронной кинетики.

Результаты, приведенные в табл. IV.2 и IV.3, широко используются, однако они дают представления о физическом механизме и количественной кинетике лимитирующей стадии рекомбинации. Они могут применяться для описания кинетики радикально-цепных процессов (термоокислительная деструкция, радиоллиз, фотодеструкция и т. д.) лишь в тех условиях, в которых исследована рекомбинация радикалов. Экстраполяция этих данных на другие режимы, условия или другие полимерные материалы (ориентированные, пластифицированные, наполненные и т. д.) может приводить к серьезным ошибкам в предсказании стационарной концентрации радикалов, скорости радикальных реакций и в конечном счете стабильности полимерного материала.

Таблица IV.2. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель k_0 константы скорости рекомбинации алкильных макрорадикалов

Полимер	Метод генерации радикалов	T, °C	E, ккал/моль	k_0 , см ³ /с	Литература
Полиметилметакрилат	Механодеструкция	30—55	29	10 ⁻³	[6]
	Радиолиз	30—60	28	10 ⁻³	[7]
	Механодеструкция		26	2	[8]
Полиформальдегид	»		37	—	[9]
	Радиолиз	45—86	19	10 ⁻⁷	[10]
	Гибель в присутствии O ₂		17	10 ⁻⁹	[10]
Поливинилхлорид	Радиолиз	70—100	38	0,7	[11]
Полиэфиракрилат	»		44	—	[12]
	»		26,5;	2·10 ⁻³	[13]
	»		12; 1;	2·10 ⁻¹²	[13]
Полиэтилен	»		17,1	2·10 ⁻¹¹	[13]
	»	40—100	38	10 ³	[14]
	»	-158 ÷ +123	0,7	7·10 ¹⁷	[14]
Полиэтилен (алкильные радикалы)	»	-103 ÷ +73	23,1	3·10 ⁻³	[14]
	»	-53 ÷ +23	24,8	5·10 ⁻³	[14]
	»	60—95	16,1	—	[5]
Полипропилен	»	40—100	32	1	[15]
	»	20—80	23	10 ⁻⁶	[15]
	»	-123 ÷ +23	11	—	[16]
Тефлон кристаллический	»	-23 ÷ +25	48	—	[16]
	»	220—270	63	10 ⁶	[15]
	»	180—220	30	10 ⁻⁷	[15]
Полибутилен	Радиолиз	180—220	4,0	3·10 ⁻¹⁴	[17]
Полиизобутилен	»	210—250	18,0	3·10 ⁻⁴	[18]
Сополимер этилена с пропиленом (1 : 1)	Механодеструкция	210—250	22,0	5	[19]

Таблица IV.3. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости рекомбинации перекисных макрорадикалов

Полимер	Метод генерации радикалов	T, °C	E, ккал/моль	A°, см³/с	Литература
Полиметилметакрилат	Механодеструкция	5—37	17	5·10 ⁻⁹	[20]
			18	10 ⁻⁹	[21]
Тефлон	Радиолиз	—	26	10 ⁻¹⁰	[15]
Поливинилацетат	Механодеструкция	-17÷+37	18	10 ⁻⁸	[21]
Полистирол	То же	—	14,5	—	[22]
	»	-25÷+40	18	10 ⁻⁷	[21]
	»	—	12	—	[23]
Полипропилен	Фотоокисление	55—107	28,5	0,5·10	[24]
Полиэтилен (напряженный)	Механодеструкция	—	18,4	2,3·10 ⁻⁵	[25]
Полиизобутилен	То же	—	18,0	3,2·10 ⁻⁴	[3]

Очевидно, что получение надежных количественных данных по кинетике элементарных процессов миграции валентности является важным элементом проблемы разрушения и стабилизации полимеров; без этих данных практически невозможно даже приближенное, полуквантовое прогнозирование времени жизни полимерных материалов.

ФИЗИЧЕСКАЯ ДИФфуЗИЯ КАК МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ ВАЛЕНТНОСТИ

Чтобы обеспечить миграцию валентности путем физической диффузии радикалов, необходимо молекулярное движение макромолекулы или ее элементов. Физические методы исследования молекулярной подвижности (ЯМР, диэлектрические потери, спиновый зонд, механические потери) позволяют определить лишь частоты движений различного масштаба, но не их амплитуды. Исключением является лишь когерентное рассеяние холодных нейтронов, которое дает не только частоты локальных малоамплитудных движений ($\nu \simeq 10^{11}$ с⁻¹), но и их амплитуды.

Так, методом нейтронного рассеяния найдено, что атомы водорода связей С—Н в аморфной фазе полиэтилена совершают хаотические движения относительно равновесного положения с амплитудой около 2,5 Å и частотой $5 \cdot 10^{12} \exp(-4500/RT)$ с⁻¹ ($5 \cdot 10^9$ с⁻¹ при 60° С) [26]; эти частоты и энергии активации близки к тем величинам, которые измеряются методом спинового зонда (см. гл. VII). Таким образом, частоты молекулярных движений малого масштаба (с размерами движущихся элементов 3—6 Å) достаточно высоки и приближаются к частотам движений в вязких жидкостях.

Однако практически всегда (за исключением лишь радикальных пар) среднее расстояние между радикалами составляет 10^2 — 10^3 Å и, следовательно, локальное маломасштабное однократное движение не может обеспечить встречу радикалов; необходимы либо низкочастотные движения с большой амплитудой перемещений (такие движения, по-видимому, в полимерах вообще отсутствуют), либо последовательность случайных малоамплитудных высокочастотных движений, которые обеспечивают самодиффузию макромолекул и взаимодиффузию в смесях полимеров.

Коэффициенты диффузии макромолекул в полимерах очень малы. Даже в расплавах они не превышают 10^{-10} см²·с⁻¹: в полистироле с молекулярной массой $M = 0,8 \cdot 10^5$ при 140° С $D = 1,6 \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹ [27]; коэффициенты взаимной диффузии поливинилхлорида и полиметилметакрилата с $M \approx 10^5$ при 180° С составляют $(1 \div 2) \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹; коэффициенты диффузии полиизопрена с $M = 10^4 \div 10^5$ в натуральный каучук при 20—140° составляют 10^{-14} — 10^{-12} см²·с⁻¹, энергия активации диффузии равна 8,7 ккал/моль [28].

Константу скорости встреч радикалов А и В можно вычислить из соотношения Смолуховского

$$k = 4\pi r_0(D_A + D_B). \quad (\text{IV.6})$$

Для тождественных радикалов ($D_A = D_B$)

$$k = 8\pi r_0. \quad (\text{IV.7})$$

Молекулярное движение с коэффициентами диффузии $D = 10^{-16} \div 10^{-17}$ см²·с⁻¹ обеспечивает рекомбинацию радикалов с константами скорости $k = 6 \cdot 10^{-1} \div 6 \cdot 10^{-3}$ л/(м·с). С другой стороны, как было показано ранее, $k = k_t v^*$; полагая $r_0 = 5$ Å и $v^* = \frac{4}{3}\pi r_0^3 \simeq 5 \cdot 10^{-22}$ см³, вычисляем частоту трансляционных перемещений, ответственных за встречу радикалов, $k_t = 50 \div 0,5$ с⁻¹.

Именно такие частоты обеспечивают рекомбинацию радикалов в полиизобутилене и сополимере этилена с пропиленом (1 : 1). На рис. IV.3 сопоставлены вычисленные из кинетики рекомбинации частоты k_t с частотами релаксационных процессов ν_c , измеренными методами ЯМР, диэлектрических и механических потерь [29]. Частоты k_t и ν_c близки по абсолютной величине, что согласуется с представлениями о том, что в этих каучуках миграция валентности обеспечивается физической диффузией.

В жестких полимерах (при температурах ниже T_g) коэффициенты диффузии очень низки. Так, в полистироле вблизи T_g $D \simeq 10^{-21}$ см²·с⁻¹, а при 20° С $D \simeq 10^{-27}$ см²·с⁻¹ [29]; в полиэтилене при 60° С (на 60—80° выше T_g) $D \simeq 10^{-18}$ см²·с⁻¹ [5], что соответствует константе скорости рекомбинации $k = 10^{-3}$ л/(моль·с), а экспериментальное значение k равно 10^4 л/(моль·с), т. е. на 7 порядков выше [25]. Очевидно, что такая

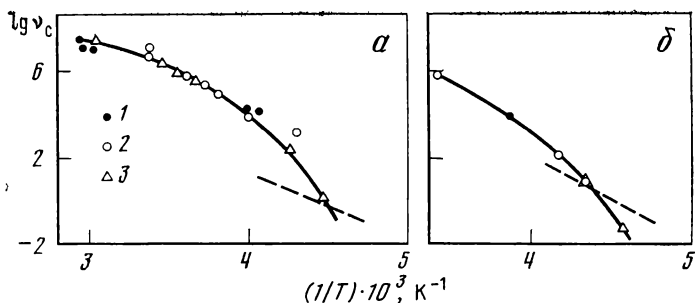


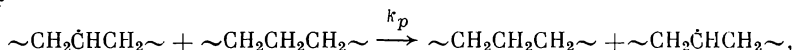
Рис. IV.3. Зависимость частоты сегментальных движений ν_c в полиизобутилене (а) и в сополимере этилена с пропиленом (б) от $1/T$

1—3 — методы ЯМР, диэлектрических потерь и механической релаксации. Пунктиром показаны зависимости $\lg k_t$ от $1/T$

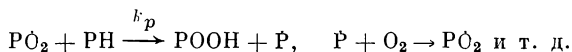
медленная физическая диффузия не может обеспечить рекомбинацию радикалов, которая происходит довольно быстро даже в кристаллических полимерах и монокристаллах, где вообще нет смысла говорить о физической диффузии макромолекул и их сегментов; в этих условиях миграция валентности происходит путем химической эстафеты.

ХИМИЧЕСКАЯ ЭСТАФЕТА

Пространственная миграция валентности может происходить путем последовательных реакций идентичного переноса, например



либо путем повторения чередующихся реакций, например



Такой механизм миграции будем называть простой эстафетой. Коэффициент диффузии, характеризующий перемещение валентности за счет простой эстафеты, равен $D = 1/6 \lambda_3^2 \nu$, где λ_3 — среднее расстояние (3—5 Å), на которое перемещается валентность за один «шаг» эстафеты, а ν — частота «шагов»: $\nu = k_p [\text{RH}]$, где k_p — константа скорости лимитирующей стадии эстафеты. Константа скорости встреч радикалов по механизму простой эстафеты имеет вид

$$k = 8\pi r_0 D_3 = 4/3 \pi r_0 \lambda_3^2 k_p [\text{RH}] \approx k_p \nu^* [\text{RH}], \quad (\text{IV.8})$$

где ν^* — объем клетки, так как $\lambda_3 \approx r_0$; видно, что это выражение совпадает с приведенным ранее предельным выражением $k = k_t \nu^*$.

Перечислим экспериментальные доказательства химической эстафеты.

1. В одних и тех же полимерах, даже в одних и тех же образцах при одинаковых условиях радикалы различной химической структуры (алкильные, аллильные, перекисные) рекомбинируют с различными скоростями; сильно отличаются даже температурные области рекомбинации разных радикалов. Так, перекисные радикалы рекомбинируют обычно в 10^2 — 10^3 раз быстрее, чем алкильные. Если бы миграция валентности определялась физической диффузией макромолекул или их сегментов, химическая структура радикала не оказывала бы никакого влияния на скорость рекомбинации.

Это свойство рекомбинации радикалов является надежным критерием механизма миграции валентности: если скорость рекомбинации зависит от химической природы радикалов, то миграция осуществляется путем химической эстафеты; если же такая зависимость отсутствует, то миграция происходит путем физической диффузии. Первый механизм преобладает в жестких полимерах (при T ниже T_g) и в кристаллах, второй — в эластомерах, в аморфной фазе кристаллических полимеров и в пластмассах при температуре значительно выше T_g , когда молекулярная подвижность обеспечивает физическую диффузию.

Относительный вклад обоих механизмов в миграцию валентности зависит от физической структуры полимера, его надмолекулярной организации, температуры, присутствия пластификаторов, наполнителей, внешнего давления — от всех факторов, изменяющих молекулярную динамику и, следовательно, влияющих на конкуренцию эстафеты и физической диффузии.

2. При рекомбинации перекисных радикалов поглощается кислород и образуются гидроперекиси. В табл. IV.4 показано, сколько молекул кислорода поглощается полимером на каждый рекомбинировавший радикал. Очевидно, что перекисный радикал, мигрируя в полимере, оставляет за собой след — цепочку гидроперекисей — до тех пор, пока он не встречает другой радикал, с которым рекомбинирует.

Чем меньше концентрация радикалов, тем больше путь, который проходит радикал, и тем больше число актов эстафеты

Таблица IV.4. Число молекул n ,
приходящееся на каждый рекомбинировавший макрорадикал

Полимер	T , °C	P_{O_2} , мм рт. ст.	n	Литература
Полипропилен	60	150	8 ± 1	[30, 31]
изотактический	75	150	4—5	[30]
Поливинилхлорид	25	150	5—6	[30, 32]
	70	150	3—4	[31]
Полиэтилен	25		5—12	[32]
Полиметилметакрилат	25	6; 525	1,5—2	[23]
Полиэтиленоксид	25		5—10	[33]

и молекул поглощенного кислорода, приходящееся на каждый рекомбинирующий радикал. Это предсказание подтверждено экспериментом [34]: на рис. IV.4, а показана зависимость количества молекул поглощенного кислорода N от количества погибших радикалов c . Отсюда нетрудно вычислить величину $n = \Delta N / \Delta c$, т. е. количество молекул поглощенного кислорода на каждый рекомбинирующий радикал (рис. IV.4, б). Величина n растет при уменьшении концентрации радикалов, и тем больше, чем больше среднее расстояние между радикалами. Другими словами, чем ниже концентрация радикалов, тем больше число актов эстафеты, необходимое для сближения радикалов. Фактически цепное окисление полимеров представляет собой эстафетное перемещение валентности, которое сопровождается поглощением кислорода и образованием гидроперекиси.

3. Убедительным доказательством эстафеты является и тот факт, что во многих полимерах действие кислорода на алкильные радикалы не приводит к появлению перекисных радикалов, хотя гибель алкильных радикалов сильно ускоряется. При этом процесс их гибели остается по-прежнему бимолекулярным, а скорость гибели пропорциональна давлению кислорода.

Катализ рекомбинации макрорадикалов кислородом — широко распространенное явление [5, 31, 34, 35]. Гибель радикалов RO_2 в полипропилене ускоряется с повышением давления кислорода [31]; ускорение рекомбинации алкильных радикалов под действием кислорода наблюдалось в облученном поливинилхлориде [32] и полиформальдегиде [35] (рис. IV.5, а).

Физический смысл катализа рекомбинации состоит в том, что медленная эстафетная реакция $\dot{\text{R}} + \text{RH} \rightarrow \text{RH} + \dot{\text{R}}$ в присутствии кислорода заменяется более быстрой эстафетной реакцией $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}$. В результате увеличивается число актов эстафеты в единицу времени и ускоряется рекомбинация. Если макродиффузия кислорода замедленна, а скорость реакции $\text{RO}_2 + \text{RH}$ намного превосходит скорость реакции $\dot{\text{R}} + \text{RH}$, то радикалы RO_2 не наблюдаются экспериментально, так как их стационарная концентрация низка.

Скорость рекомбинации алкильных макрорадикалов в присутствии кислорода подчиняется уравнению

$$-\frac{d[\dot{\text{R}}]}{dt} = k_{\text{эф}} [\dot{\text{R}}]^2,$$

где $k_{\text{эф}} = k[\text{O}_2]$, т. е. константа скорости рекомбинации должна линейно зависеть от давления O_2 . Эта зависимость действительно выполняется и подтверждена экспериментально (см. рис. IV.5, б) [10]: в полиформальдегиде в отсутствие кислорода константа скорости рекомбинации равна

$$k = 6 \cdot 10^{13} \exp(-19000/RT) \text{ см}^3/\text{с},$$

а в присутствии кислорода

$$k = 6 \cdot 10^{11} p_{\text{O}_2} \exp(-17000/RT) \text{ см}^3/\text{с}.$$

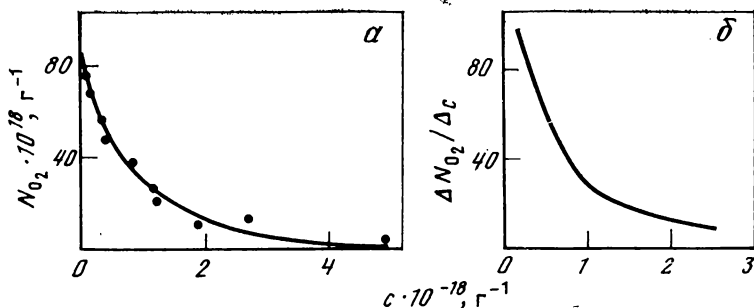


Рис. IV.4. Зависимость полного количества молекул поглощенного кислорода (а) и количества молекул кислорода, поглощенного на каждый рекомбинирующий радикал (б), от количества перекисных радикалов, рекомбинировавших в полипропилене

Начальная концентрация радикалов $5 \cdot 10^{18} g^{-1}$, давление кислорода 150 мм рт. ст., температура $55^\circ C$

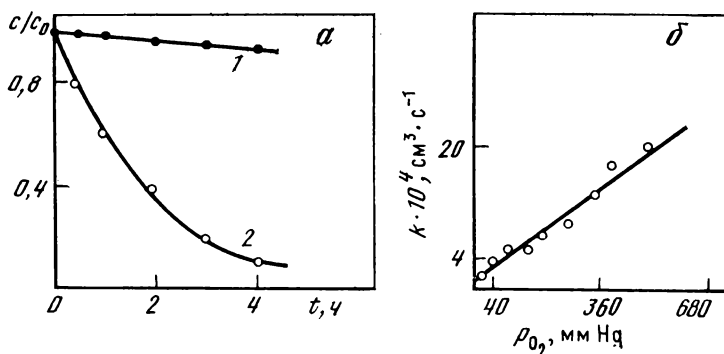
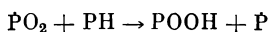


Рис. IV.5. Кинетика рекомбинации макрорадикалов в полиформальдегиде (а) и зависимость константы скорости рекомбинации от давления кислорода при $20^\circ C$ (б)

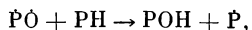
1 — в вакууме; 2 — на воздухе.

Если диффузия O_2 происходит быстро, то наряду с катализом рекомбинации \dot{P} можно заметить также образование PO_2 . Действительно, в мелкодисперсных порошках поливинилхлорида (с большим отношением S/V) удастся наблюдать и катализ, и образование PO_2 [32], тогда как в массивных образцах наблюдается лишь катализ. Эти факты подтверждают механизм катализа эстафеты.

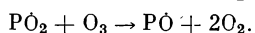
Катализ эстафетной миграции можно индуцировать также озоном [36—38]. Это явление наблюдалось при рекомбинации перекисных макрорадикалов в поливинилциклогексане, поливинилхлориде, полиметилметакрилате. Смысл катализа состоит в том, что эстафетная реакция



в присутствии озона заменяется более быстрой реакцией алкоксильного макрорадикала

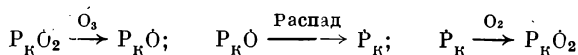


который, в свою очередь, образуется по реакции



Наряду с реакцией передачи эстафеты алкоксильный радикал участвует в реакции распада с образованием конечного алкильного макрорадикала \dot{R}_K . Соответствующий ему перекисный макрорадикал $R_K\dot{O}_2$ более активен в передаче эстафеты и ускоряет миграцию валентности. Однако главный вклад в катализ рекомбинации макрорадикалов озоном вносит, по-видимому, эстафетная реакция алкоксильного радикала. Кинетические закономерности рекомбинации, катализированной озоном, такие же, как и при катализе кислородом: эффективная константа скорости рекомбинации пропорциональна концентрации озона.

Озон катализирует также гибель конечных перекисных макрорадикалов во фторполимерах [38]; в этом случае гибель их происходит путем чередующихся реакций



и т. д., распространяющихся вдоль макромолекулы и индуцирующих ее окислительную кислородно-озонную деструкцию.

4. Миграцию валентности можно катализировать не только кислородом, но и фотооблучением. Физический смысл фотокатализа рекомбинации состоит в том, что медленная эстафетная реакция $\dot{P} + PH \rightarrow PH + \dot{P}$ заменяется более быстрой реакцией $\dot{P}^* + PH \rightarrow PH + \dot{P}$, где \dot{P}^* — электронно-возбужденный радикал. Фотокатализ рекомбинации алкильных, аллильных и перекисных макрорадикалов был обнаружен в полиэтилене, полипропилене, политетрафторэтилене, поликаприамиде [39]. Константа скорости рекомбинации пропорциональна интенсивности света (так же как при катализе кислородом она пропорциональна давлению кислорода).

В принципе миграция валентности может происходить по эстафете межмолекулярной или внутримолекулярной (вдоль цепи макромолекулы). На вопрос, какая из них более предпочтительна, нельзя дать однозначного ответа: соотношение их зависит от химической структуры макромолекулы, от конформации цепи (спираль или зигзаг) и ее искажений. В полиэтилене, как отмечалось выше, преобладает межмолекулярная эстафета. Поэтому перекисные макрорадикалы в полиэтилене нестабильны уже при -33°C , тогда как перекисный радикал на изолированной макромолекуле, включенной в клатрат мочевины, устойчив даже при 137°C (период полупревращения ~ 1 ч).

Энергия активации межмолекулярной передачи атома водорода в полиэтилене составляет около 12—15 ккал/моль, а внутри-

молекулярной — 24,5 ккал/моль, т. е. различие в скоростях меж- и внутримолекулярной миграций перекисного радикала в полиэтилене превышает 10 порядков. Внутримолекулярная реакция требует сильного искажения геометрии и напряжения участка макромолекулы (имеющей конформацию зигзага) в окрестности мигрирующей валентности. Напротив, в полипропилене, где макромолекула имеет спиральную конформацию, внутримолекулярная миграция сравнима с межмолекулярной или даже преобладает над ней.

ЭСТАФЕТНО-ДИФфуЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ МИГРАЦИИ ВАЛЕНТНОСТИ

Расстояние l , на которое перемещается валентность путем эстафеты, определяется соотношением $l^2 = nr_0^2$, где $r_0 = \lambda$ — длина (шаг) элементарного перемещения за один акт эстафеты. Если радикалы распределены в объеме равномерно, то среднее расстояние между ними $l = c^{-1/2}$ и число актов эстафеты, необходимое для сближения пары ближайших радикалов, равно

$$n \simeq c^{-2/3} r_0^{-2}. \quad (\text{IV.9})$$

Так, при $c = 2 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ и $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$ имеем $n \simeq 1500$, тогда как экспериментально показано, что для сближения макрорадикалов достаточно лишь 80 шагов (см. рис. IV.4). Таким образом, эстафета происходит значительно быстрее, чем это предсказывает теория. Чтобы теорию эстафетного перемещения валентности привести в согласие с экспериментом, необходимо предположить, что шаг эстафеты в несколько раз превышает нормальное значение $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$. Нетрудно убедиться, что такой же результат получается и при других концентрациях макрорадикалов.

Аналогичные результаты получены из сравнения констант скорости встреч радикалов с константами скорости эстафеты. Так, в аморфной фазе изотактического полипропилена при 60°C константы скорости рекомбинации перекисных радикалов (т. е. константа скорости встреч) равна $6 \cdot 10^2 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$, а константа скорости продолжения кинетической цепи окисления (т. е. константа скорости эстафеты) $k_p = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ [40]. Так как в полипропилене $[\text{PH}] = 22 \text{ моль/л}$, то из уравнения (IV.8) находим, что $\nu^* = 3 \cdot 10^6 \text{ \AA}^3$. Этот объем соответствует шагу эстафеты при сближении перекисных радикалов $r \simeq 100 \text{ \AA}$, что приблизительно в 20 раз превышает нормальный шаг $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$.

Итак, первый вариант химической диффузии — простая эстафета — в большинстве случаев оказывается неудовлетворительным. Во-первых, модель простой эстафеты не может объяснить большой шаг эстафеты, достигающий иногда десятков и даже сотен ангстрем. Во-вторых, в модели простой эстафеты полностью игнорируется перемещение валентности за счет физической диффузии и, следовательно, никак не учитывается молекулярная подвижность. Избежать этих трудностей можно в рамках эста-

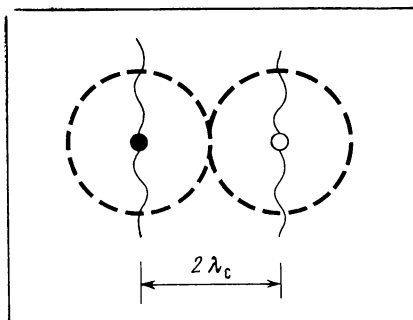
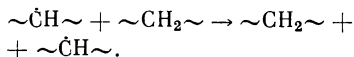


Рис. IV.6. Схема перемещения валентности по эстафетно-диффузионному механизму

фетно-диффузионной модели миграции валентности, в которой химическая эстафета сочетается с диффузионным перемещением. Схематически модель представлена на рис. IV.6 на примере эстафетной реакции



Пусть перемещение радикального центра $\sim\dot{\text{C}}\text{H}\sim$ макромолекулы за счет физической диффузии ограничивается сферой радиуса λ_c ; такой же сферой ограничено движение группы

$\sim\text{CH}_2\sim$ другой макромолекулы, расположенной в окрестности первой. Когда обе группы оказываются в области перекрывания сфер, может произойти химическая реакция передачи атома водорода, в результате которой валентность переносится из одной сферы в другую, т. е. на расстояние $2\lambda_c$.

В зависимости от соотношения частот сегментальных движений ν_c и актов химической эстафеты $k_p [\text{PH}]$ вклады эстафеты и физической диффузии будут сильно различаться. Если $\nu_c \ll k_p [\text{PH}]$ (молекулярная подвижность сильно заморожена), сегментальные движения не будут обеспечивать перемещение валентности, и мы имеем простую эстафету с шагом $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$.

Если молекулярная подвижность высока, т. е. $\nu_c \gg k_p [\text{PH}]$, то за время $(k_p [\text{PH}])^{-1}$ между двумя последовательными актами эстафеты реакционные центры успевают «обежать» сферы радиуса λ_c и за один шаг эстафеты валентность перемещается не на $r_0 \simeq 5 \text{ \AA}$ (как в простой эстафете), а на расстояние $2\lambda_c \gg r_0$. Таким образом, эстафета совершается с шагом, равным характеристической амплитуде сегментальных перемещений. Константа скорости встреч мигрирующих радикалов определяется уравнением (IV.8), в котором теперь r_0 следует заменить на λ_c .

В эстафетно-диффузионном механизме миграции валентности химическая эстафета по-прежнему является главным элементом, без нее в принципе невозможна миграция на расстояния, превосходящие λ_c .

В жестких полимерах (сильно сшитые или наполненные системы, полимеры при температурах ниже T_g , полимерные кристаллы — ламели), где отсутствуют крупномасштабные молекулярные движения, шаг эстафеты $\lambda_s \simeq r_0$ и миграция валентности происходит за счет простой эстафеты.

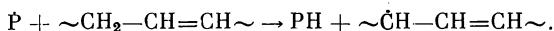
В высокоэластическом состоянии сегментальная подвижность обеспечивает большой шаг эстафеты и высокую скорость миграции валентности. Относительный вклад физической диффузии и химической эстафеты в процесс миграции определяется параметрами

λ_a и k_p ; первый характеризует молекулярную динамику макромолекул и ее элементов, второй — реакцию способность макро-радикалов.

МИГРАЦИЯ ВАЛЕНТНОСТИ С УЧАСТИЕМ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Химическая эстафета с участием только макро-радикалов не всегда может обеспечить высокие скорости миграции, так как шаг эстафеты невелик даже в тех случаях, когда имеет место эстафетно-диффузионный механизм. Скорость перемещения валентности сильно возрастает, если в процессах миграции участвуют низкомолекулярные радикалы с высокой диффузионной подвижностью, способные переносить валентность на большие расстояния.

Имеются надежные экспериментальные доказательства эффективности такого механизма миграции. Наиболее ярким является катализ миграции макро-радикалов молекулярным водородом. Превращение алкильных макро-радикалов в аллильные в кристаллическом полиэтилене происходит путем эстафетной миграции алкильных радикалов из кристаллических участков в аморфные, где локализованы ненасыщенные группы (олефиновые и диеновые звенья). Превращение происходит по реакции первого порядка



Гибель каждого алкильного макро-радикала сопровождается исчезновением одной изолированной двойной связи и появлением одного аллильного макро-радикала [41]. Энергия активации миграции равна 17 ккал/моль.

В присутствии водорода наблюдаются два новых эффекта.

1. Резко увеличивается скорость превращения алкил — аллил; константа скорости каталитической реакции растет пропорционально давлению H_2 (рис. IV.7, а). Дейтерий также ускоряет превращение алкил — аллил, но гораздо менее эффективно. Изотопный эффект в каталитической константе $k_H/k_D = 4$.

2. Если водород диффундирует в дейтерированный полиэтилен, содержащий алкильные радикалы, то превращение алкил — аллил сопровождается обогащением водорода молекулами HD. Наоборот, дейтерий, катализирующий превращение алкил — аллил в протонированном полимере, обогащается водородом [42, 43].

Оба эти эффекта объясняются протеканием эстафетных реакций



или в случае дейтерия



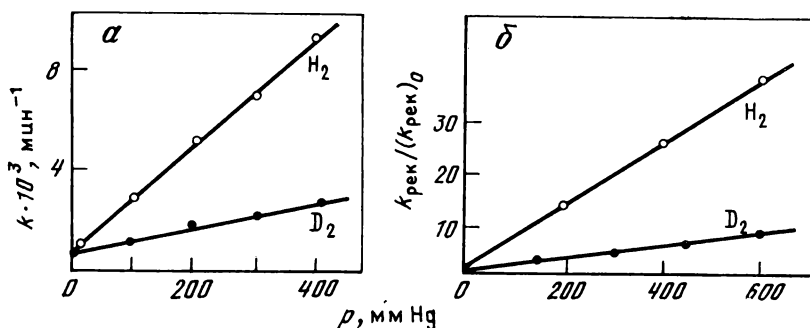


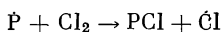
Рис. IV.7. Зависимость константы скорости превращения алкил—аллил (а) и константы скорости рекомбинации алкильных макрорадикалов (б) в полиэтилене от давления водорода и дейтерия

(k_{rec})₀ — константа скорости рекомбинации в отсутствие H₂ или D₂

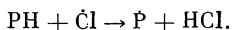
Ускорение превращения алкил—аллил под влиянием водорода обусловлено двумя причинами. Во-первых, реакции (1) и (1') происходят с меньшей энергией активации (13,0 и 14,6 ккал/моль соответственно), чем реакция $\dot{P} + PH \rightarrow PH + \dot{P}$ (17 ккал/моль). Во-вторых, атомы водорода (или дейтерия) легко перемещаются в полимере, рождая радикалы по реакциям (2) и (2') в новых местах. Таким образом, физический смысл катализа состоит в том, что эстафетная миграция макрорадикалов заменяется значительно более быстрым диффузионным перемещением атомов. При этом одновременно увеличивается и шаг эстафеты, и частота актов эстафеты.

Рекомбинация алкильных макрорадикалов в полиэтилене также катализируется водородом: константа скорости рекомбинации линейно зависит от давления водорода (см. рис. IV.7,б). Ярko выражен также изотопный эффект в катализе водородом и дейтерием [41].

При действии молекулярного хлора на γ -облученный полиэтилен, содержащий алкильные макрорадикалы, происходит цепное хлорирование полиэтилена; одновременно концентрация макрорадикалов уменьшается со скоростью, на несколько порядков более высокой, чем в отсутствие хлора [44]. Оба эффекта — и хлорирование, и катализ рекомбинации — объясняются участием в процессе миграции атомов хлора, которые образуются по реакции

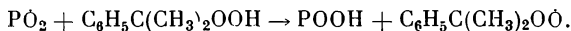


и переносят валентность на новое место по реакции



Скорость цепного окисления полиолефинов в присутствии низкомолекулярной гидроперекиси $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ уменьшается. Предполагается, что причиной уменьшения является

изменение состава перекисных радикалов за счет реакции



Появление низкомолекулярного перекисного радикала увеличивает константу скорости квадратичного обрыва кинетических цепей. Другими словами, и здесь низкомолекулярная гидроперекись катализирует рекомбинацию макрорадикалов, ускоряя их миграцию. Прямое доказательство было дано в работе [45]: при 25° С в присутствии 0,12 моль/л гидроперекиси кумола скорость рекомбинации перекисных макрорадикалов в полипропилене возрастает почти на порядок.

Перенос валентности низкомолекулярными радикалами является эффективным механизмом миграции активных центров в твердых полимерах.

Теоретический анализ участия низкомолекулярных продуктов в реакциях продолжения, передачи и обрыва кинетических цепей и кинетические следствия этого были детально рассмотрены в работе [46]. Перемещение валентности по эстафетному механизму можно характеризовать коэффициентом диффузии D , который определяется соотношением

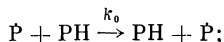
$$\lambda^2 = 6D\tau, \quad (\text{IV.10})$$

где λ — длина пути переноса валентности за время τ , откуда

$$D = 1/6\lambda^2\tau^{-1} \quad \text{или} \quad D = 1/6\lambda^2\nu, \quad (\text{IV.11})$$

где ν — частота перемещений валентности.

Для обычной, некатализированной эстафеты перенос валентности происходит по реакции



расстояние переноса на каждый акт реакции составляет λ_0 , а частота актов переноса равна $k_0 [\text{PH}]$. Отсюда получаем, что коэффициент диффузии валентности в некатализированной эстафете равен

$$D_1 = 1/6\lambda_0^2 k_0 [\text{PH}], \quad (\text{IV.12})$$

где $\lambda_0 = 3 \div 5 \text{ \AA}$ (для простой эстафеты) или больше (для эстафетно-диффузионного механизма миграции).

При катализированной эстафете передача валентности происходит путем чередования реакций



где rH — низкомолекулярное вещество, а $\dot{\text{r}}$ — его радикал, который назовем условно микрорадикалом. Образующийся в реакции (3) микрорадикал $\dot{\text{r}}$ перемещается в образце полимера с коэф-

фициентом физической диффузии D_0 на расстояние

$$\lambda = (6D_0\tau_r)^{1/2}, \quad (\text{IV.13})$$

где τ_r — время жизни радикала \dot{r} ; гибель этого радикала происходит по реакции (4), т. е. время его жизни $\tau_r = 1/(k_r[\text{PH}])$. Частота актов перемещения валентности при катализированной эстафете есть, по существу, частота актов рождения микрорадикалов \dot{r} по реакции (3), т. е.

$$v_r = k_p [\text{rH}]. \quad (\text{IV.14})$$

Подставляя соотношения (IV.13) и (IV.14) в уравнение (IV.11), получаем коэффициент диффузии при каталитической эстафете

$$D_2 = D_0 (k_p [\text{rH}]/k_r [\text{PH}]). \quad (\text{IV.15})$$

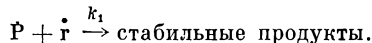
При обычных значениях величин $k_0 \simeq 10^{-20} \div 10^{-22}$ см³/с; $k_p/k_r \simeq 1 \div 10^2$; $D_0 \simeq 10^{-7}$ см²/с; $[\text{rH}] \simeq 10^{-2}$ моль/л отношение D_2/D_1 составляет 10^3 — 10^7 , т. е. в присутствии даже малых количеств низкомолекулярного вещества скорость перемещения свободной валентности по каталитическому механизму на 3—7 порядков превышает скорость обычной, некаталитической эстафеты.

Вычислим теперь вклад каталитической эстафеты в рекомбинацию макрорадикалов. Константа скорости диффузионно-контролируемой рекомбинации (константа скорости встреч) определяется уравнением (IV.7), в котором D — сумма коэффициентов диффузии радикалов. В случае некаталитической рекомбинации D определяется уравнением (IV.12). Тогда для константы рекомбинации получаем соотношение

$$k = 4/3\pi r\lambda_0^2 k_0 [\text{PH}] \simeq 4/3\pi\lambda_0^3 k_0 [\text{PH}], \quad (\text{IV.16})$$

так как для простой эстафеты $\lambda_0 \simeq r$.

При каталитической рекомбинации рождающиеся по реакции (3) микрорадикалы, перемещаясь в полимере, рекомбинируют с макрорадикалами:



С учетом этой реакции скорость рекомбинации макрорадикалов выражается уравнением

$$-\frac{d[\dot{\text{P}}]}{dt} = 2k_1 \frac{k_p [\text{rH}]}{k_r [\text{PH}] + k_1 [\dot{\text{P}}]} [\dot{\text{P}}]^2. \quad (\text{IV.17})$$

Когда $k_1[\dot{\text{P}}] \gg k_r [\text{PH}]$, т. е. при больших концентрациях $\dot{\text{P}}$ или при $k_1 \gg k_r$, гибель макрорадикалов описывается кинетическим уравнением первого порядка относительно их концентрации:

$$-\frac{d[\dot{\text{P}}]}{dt} = 2k_p [\text{rH}] [\dot{\text{P}}]. \quad (\text{IV.18})$$

Такое же уравнение описывает обрыв кинетических цепей при ингибированном окислении, когда rH играет роль ингибитора.

Однако в наиболее типичных ситуациях, когда концентрация \dot{P} невелика, $k_1[\dot{P}] \ll k_r[PH]$, и тогда из уравнения (IV.17) получаем

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{2k_1k_p[rH]}{k_r[PH]} [\dot{P}]^2, \quad (IV.19)$$

т. е. скорость гибели радикалов подчиняется кинетическому уравнению второго порядка по концентрации макрорадикалов, а константа скорости зависит линейно от концентрации низкомолекулярного вещества. В этом случае миграция валентности описывается последовательностью реакций (3) и (4), а коэффициент диффузии определяется уравнением (IV.15).

Подставляя в уравнение (IV.19) значение $k_1 = 4\pi rD_0$ (D_0 — коэффициент физической диффузии микрорадикалов), имеем следующее выражение для константы скорости катализированной рекомбинации макрорадикалов:

$$k = 8\pi rD_0k_p[rH]/k_r[PH]. \quad (IV.20)$$

Легко также видеть, что это уравнение получается подстановкой коэффициента диффузии при каталитической эстафете (см. уравнение (IV.15)) в общее уравнение (IV.7). Количественные оценки показывают, что константы скорости каталитической рекомбинации макрорадикалов на 4—6 порядков превышают константы скорости обычной, некаталитической рекомбинации. Таким образом, каталитическая рекомбинация макрорадикалов может обеспечить высокие скорости гибели радикалов даже в очень жестких полимерах, где молекулярные движения полностью заторможены.

Из уравнения (IV.17) вытекает еще одно следствие. Скорость гибели макрорадикалов пропорциональна концентрации низкомолекулярных веществ (или продуктов реакции) в полимере. Однако распределение этих веществ неоднородно. Если низкомолекулярные продукты образуются в пленке полимера равномерно и с постоянной скоростью w , а удаление их из пленки в газовую фазу происходит путем диффузии с коэффициентом D_{rH} , то распределение продуктов по глубине пленки описывается уравнением

$$w + D_{rH} \frac{d^2[rH]}{dx^2} = 0, \quad (IV.21)$$

где x — расстояние от центра пленки.

При условии, что на поверхности пленки $[rH] = 0$ (т. е. продукты удаляются с поверхности в газовую фазу), решение уравнения (IV.21) имеет вид

$$[rH] = (w/2D_{rH})(l^2/4 - x^2); \quad (IV.22)$$

где l — толщина пленки. Отсюда следует, что скорость каталитической гибели макрорадикалов оказывается разной в различных слоях полимера: она максимальна в центре образца (при $x = 0$), где концентрация rH максимальна, и минимальна на поверхности образца, где $[rH] = 0$.

Вследствие этого при окислении полимеров концентрации перекисных макрорадикалов и гидроперекисных групп должны быть функциями расстояния от поверхности полимера даже в том случае, когда диффузия кислорода не лимитирует скорость окисления. По этой же причине константа скорости гибели радикалов должна зависеть от толщины образца. Лишь в достаточно тонких пленках полимера ($\sim 10^{-4}$ — 10^{-5} см) константа скорости должна уменьшаться до величины, характерной для некаталитической рекомбинации, которая лимитируется эстафетной миграцией валентности.

Катализ реакций передачи и обрыва кинетических цепей является важным свойством твердофазных реакций и имеет принципиальное значение в процессах молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. Низкомолекулярные продукты окисления и деструкции, растворенные в твердом полимере, могут реагировать с макромолекулами; образующиеся низкомолекулярные микрорадикалы легко диффундируют и, реагируя в другом месте, переносят свободную валентность по объему полимера, передавая кинетические цепи по диффузионному механизму. Поскольку диффузия микрорадикалов происходит легче всего в аморфных и межкристаллических областях полимера (там же в основном локализованы и низкомолекулярные продукты деструкции), то передача цепей микрорадикалами в значительной степени определяет тот факт, что процессы окисления и деструкции локализуются преимущественно в этих областях.

С другой стороны, микрорадикалы могут переносить валентность из локализованного очага реакции в другие области полимера, распространяя таким образом фронт реакции и зарождая новые очаги. Если, однако, микрорадикалы реагируют с макрорадикалами или ингибитором, то они катализируют обрыв цепей и тушат очаги реакций. В любом случае участие низкомолекулярных продуктов в актах продолжения, передачи и обрыва кинетических цепей играет принципиальную роль в процессах разрушения и стабилизации твердых полимеров (см. гл. VII).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КИНЕТИКИ МИГРАЦИИ

В табл. IV.5 сведены параметры, определяющие скорость миграции валентности в твердых полимерах: λ — шаг элементарного эстафетного перемещения, ν — частота актов эстафеты, D — коэффициент диффузии валентности, k — константа скорости рекомбинации макрорадикалов. Как отмечалось выше, последние два параметра определяются соотношениями $D = \frac{1}{6}\lambda^2\nu$ и $k = 4\pi rD$, где $r \simeq 3 \div 5$ Å — радиус взаимодействия радикалов.

Ответ на вопрос, какой из механизмов миграции и в каких условиях является определяющим, зависит от двух принципиальных факторов — интенсивности молекулярных движений в полимере и реакционной способности макрорадикалов. Если радикалы малоактивны, а интенсивность сегментальных движений велика, перемещение валентности происходит путем физической

диффузии с шагом λ , частотой перемещений ν и коэффициентом диффузии $D = \frac{1}{6}\lambda^2\nu$. Энергия активации миграции определяется активационными барьерами физической диффузии. Так, вероятно, происходит миграция лишь в эластомерах и в сильно пластифицированных полимерах. В остальных случаях реализуются механизмы химической эстафеты.

В полимерных кристаллах, в сильно сшитых системах и в других очень жестких полимерах (ниже T_g) может преобладать простая химическая эстафета или миграция с участием низкомолекулярных веществ (если, конечно, они имеются в полимере).

В первом случае шаг эстафеты мал ($\lambda \approx r_0 \simeq 3 \div 5 \text{ \AA}$), частота актов эстафеты равна частоте актов передачи атома водорода $k_p [\text{РН}]$, а энергия активации химической диффузии и рекомбинации равна E_p и характеризует барьер в реакции передачи атома водорода. Молекулярная подвижность влияет на величину k_p ; примеры этого влияния мы уже видели ранее при обсуждении полихроматической кинетики, более подробно это фундаментальное явление будет обсуждено в следующей главе.

Во втором случае шаг эстафеты определяется молекулярной подвижностью низкомолекулярного радикала-переносчика и выражается уравнением (IV.13), частота эстафеты $\nu = k_p [\text{гН}]$ определяется частотой актов образования радикала-переносчика. Молекулярная подвижность влияет на все параметры: D_0 , k_p , k_t , а энергия активации диффузии и рекомбинации является комбинацией барьеров нескольких элементарных процессов.

В промежуточных случаях (не слишком жесткие или пластифицированные полимеры и сополимеры) преобладает, по-видимому, эстафетно-диффузионный механизм миграции валентности с шагом λ_0 , который пропорционален $D^{1/2}$, и частотой актов эстафеты $k_p [\text{РН}]$; молекулярная подвижность здесь влияет на физическую диффузию (через шаг эстафеты) и на k_p , а энергия активации диффузии и рекомбинации является суммой $E_p + E_D$ (табл. IV.5).

Очевидно, что механизм миграции определяется многими факторами: структурно-физическими свойствами полимера как твердого тела, молекулярной подвижностью, природой и реакционной способностью макромолекул и макрорадикалов, температурой, локализацией радикалов в аморфной или кристаллической фазе полимера, наличием низкомолекулярных веществ (растворенных газов, продуктов деструкции, пластификаторов, передатчиков цепи и т. д.) и их реакционной способностью.

Для описания миграции свободной валентности пригодны все эти механизмы; миграция других активных центров может происходить лишь по некоторым из них. Так, гидроперекисная группа или молекула ингибитора, присоединенная химическими связями к макромолекуле, перемещается только за счет физической диффузии. Если она ограничена, то макрорадикалы «находят» молекулы ингибитора, перемещаясь путем миграции. В присутствии кислорода это эквивалентно развитию окислительной цепной реакции с линейным обрывом. Ясно, что такой присоединен-

**Таблица IV.5. Характеристики процессов миграции валентности
в твердых полимерах**

Механизм миграции	λ	ν
Физическая диффузия	λ	ν
Простая химическая эстафета	$\lambda \simeq r_0 \simeq 3 \div 5 \text{ \AA}$	$k_p [\text{PH}]$
Эстафетно-диффузионная миграция	$\lambda_s \gg r_0$	$k_p [\text{PH}]$
Миграция с участием низкомолекулярных веществ	$\lambda = \left(\frac{6D_0}{k_r [\text{PH}]} \right)^{1/2}$	$k_p [\text{PH}]$

ный к макромолекуле ингибитор (или стабилизатор) бесполезен в защите полимерного материала против термоокислительного старения. Напротив, если молекулярная подвижность высока и физическая диффузия эффективно обеспечивает миграцию, присоединенный к макромолекуле ингибитор может оказаться даже эффективнее низкомолекулярного ингибитора той же химической структуры, так как он не удаляется из полимера за счет испарения, вымывания и т. д.

Ясно, что химическая физика процессов миграции валентности (и других активных центров) определяет стратегию выбора эффективных принципов стабилизации и поиска стабилизаторов.

КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ И СПЕКТР РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Полихронная кинетика — признак кинетической неэквивалентности реагирующих частиц, признак того, что существует распределение реагентов по их реакционной способности, по их константам скорости. Другими словами, существует спектр частиц по константам скорости и вероятность того, что данная частица принадлежит ансамблю с данной константой скорости k , есть спектральная плотность $\rho(k)$. Если число частиц в ансамбле i составляет $c_i(k)$, то полное число частиц N равно $c_i(k) dk$, а нормированная спектральная плотность $\rho(k)$ подчиняется условию

$$\int_k \rho(k) dk = 1.$$

Найти спектр реакционной способности — значит найти функцию $\rho(k)$ при каждом значении k .

В реагирующей системе спектр непрерывно изменяется за счет химической «утечки» частиц каждого ансамбля с характеристической константой скорости k_i . Другой причиной трансформации спектра является спектральная диффузия — переход частиц между

D	k	Параметры, зависящие от молекулярной подвижности	Эффективная энергия активации диффузии и рекомбинации
D	$8\pi r D$	D	E_D
$(1/6) r_0^2 k_p$ [PH]	$(4/3) \pi r_0^3 k_p$ [PH]	k_p	E_p
$(1/6) \lambda_{\vartheta}^2 k_p$ [PH]	$(4/3) \pi r \lambda_{\vartheta}^2 k_p$ [PH]	D, k_p	$E_p + E_D$
$\frac{k_p}{k_r}$ [rH]	$\frac{8\pi r D_0 k_p}{k_r}$ [rH]	k_p, k_r, D_0	$E_{D_0} + E_p - E_r$

состояниями с различной реакционной способностью, миграция их по ансамблям. Если спектральная диффузия происходит быстро, кинетическая неэквивалентность усредняется, полихронная кинетика обращается в монокронную и спектр реакционной способности становится узким. Это тождественно условию, что обмен между частицами внутри спектра происходит быстрее, чем химическая реакция, т. е. убыль частиц за счет реакции с константой скорости k_{\max} (или с энергией активации E_{\min}) быстро восполняется частицами из других областей спектра.

Критерием быстрой спектральной диффузии (т.е. критерием перехода полихронной кинетики в монокронную) является условие $\tau_{\text{с.д.}} \ll \tau_{\text{хим}}$, где $\tau_{\text{с.д.}}$ есть характеристическое время спектральной диффузии из одной области спектра в другую, а $\tau_{\text{хим}}$ — характеристическое время реакции с константой скорости k_{\max} . При $\tau_{\text{с.д.}} \gg \tau_{\text{хим}}$ частицы кинетически неэквивалентны, спектральная диффузия заморожена. Когда $\tau_{\text{с.д.}}$ и $\tau_{\text{хим}}$ сравнимы, кинетическая неэквивалентность усредняется лишь частично и корректный кинетический анализ затруднен (примеры такого анализа будут даны ниже).

Спектральная диффузия может осуществляться по различным механизмам — путем молекулярной реорганизации, индуцированной тепловым движением или механическим воздействием, путем фотохимического или фотофизического воздействия, а также за счет химической реакции.

Спектральная диффузия, индуцированная тепловой молекулярной реорганизацией

Самым общим механизмом спектральной диффузии, сопровождающейся усреднением кинетической неэквивалентности, является тепловое молекулярное движение, которое изменяет локальное окружение частиц и их физическое и структурное состояние. Так, кинетика рекомбинации или распада макрорадикалов в по-

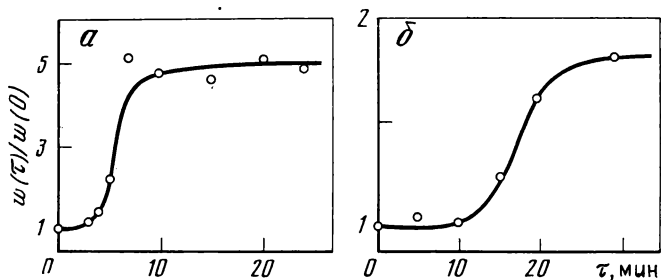


Рис. IV.8. Зависимость относительной скорости фотоокисления $w(\tau)/w(0)$ от времени термоактивации нафтацена в полистироле при 70°C (а) и в полиметилметакрилате при 52°C (б)

лимерах при низких температурах является полихронной, а при высоких температурах становится монокронной. Как правило, при низких температурах частицы кинетически неэквивалентны, при высоких температурах их неэквивалентность усредняется спектральной диффузией, индуцированной тепловым молекулярным движением. Яркие примеры теплового усреднения наблюдались в реакциях фотоокисления нафтацена, антрацена и рубрена в поликарбонате, полистироле, полиметилметакрилате [47], которые сопровождаются образованием трансаннулярных пероксидов. Кинетика фотоокисления имеет четко выраженный ступенчатый характер и свидетельствует о кинетической неэквивалентности реагирующих молекул, о спектре их реакционной способности.

Скорость фотоокисления зависит от режима окисления (прерывистого или непрерывного). После достижения кинетической остановки реакции темновая термическая обработка образцов восстанавливает исходное распределение реагентов (частично или полностью в зависимости от времени термоактивации) и возвращает реагирующие молекулы (нафтацен, рубрен, антрацен) в реакционноспособное состояние. После прогрева (термоактивации) реакция возобновляется в тех же условиях, при которых до прогрева наблюдалась кинетическая остановка.

Кинетика восстановления скорости (или, другими словами, кинетика восстановления начального распределения реагентов) показана на рис. IV.8. Для восстановления скорости фотоокисления до определенной величины требуется определенное время термоактивации; чем больше время термоактивации, тем ближе восстановленное распределение к первоначальному. Скорость восстановления распределения зависит от температуры; так, время термоактивации, необходимое для восстановления исходного спектра на 70 %, зависит от температуры по уравнению Аррениуса с энергией активации $E = 32$ ккал/моль, а для восстановления на 90 % — с $E \approx 46$ ккал/моль [48]. Очевидно, что термоактивация, т. е. восстановление исходного спектра, происходит путем перестройки локального молекулярного окружения реагирующих частиц и поэтому требует преодоления активационных барьеров.

Фотоокисление ароматических молекул в твердых полимерах является псевдомономолекулярным процессом, кинетика которого с учетом неэквивалентности молекул по реакционной способности описывается простым уравнением:

$$c(t) = \int_k \rho_0(k) \exp(-kt) dk,$$

где $c(t)$ — относительная концентрация реагирующих молекул, нормированная, по определению, к единице в начальный момент времени $t = 0$; $\rho_0(k)$ — начальный спектр реакционной способности; k — константа скорости фотохимического превращения данного ансамбля молекул.

Для кинетического анализа релаксационных процессов, обеспечивающих спектральную диффузию по распределению, химический процесс был организован следующим образом [47]. Полимеры с введенными ароматическими молекулами предварительно облучали при комнатной температуре (когда молекулярные движения заморожены, релаксационные процессы неэффективны и спектральная диффузия подавлена) до достижения определенной степени превращения окисляемых молекул (первичное фотоокисление, время облучения t_p). При этом создавалось новое распределение молекул:

$$\rho(k) = \frac{\rho_0(k) \exp(-kt_p)}{\int_k \rho_0(k) \exp(-kt_p) dk},$$

обогащенное по сравнению с исходным распределением молекулами с малой реакционной способностью. Далее путем прогревания образцов в темноте при заданной температуре T систему термоактивировали в течение времени θ . Новое распределение, полученное после термоактивации, зондировали, проводя вторичное фотоокисление в течение времени τ . Последовательность изменения функций распределения молекул по их реакционной способности в ходе этих воздействий представлена ниже:

$$\begin{aligned} \rho_0(k) &\xrightarrow[\text{Время } t_p]{\text{Первичное фотоокисление}} \frac{\rho_0(k) \exp(-kt_p)}{\int_k \rho_0(k) \exp(-kt_p) dk} \xrightarrow[\text{Время } \theta, \text{ температура } T]{\text{Термоактивация}} \rho(k, \theta, T) \rightarrow \\ &\xrightarrow[\text{Время } \tau]{\text{Зондирование при вторичном фотоокислении}} c(\tau, \theta, T) = \int_k \rho(k, \theta, T) \exp(-k\tau) dk. \end{aligned}$$

При такой схеме разделены во времени три режима процесса. На первом этапе (время t_p) идет только фотохимический процесс, изменяющий исходное спектральное распределение молекул; релаксационные процессы отсутствуют. На втором этапе (время θ) при температуре T идут только релаксационные процессы, восстанавливающие разрушенное исходное распределение; химических превращений нет. На третьем этапе (время τ) вновь идут

только фотохимические процессы, кинетически зондируется распределение частиц, возникшее на первых двух этапах; релаксационные процессы опять отсутствуют.

Пусть спектральная диффузия определяется одной кинетической константой r . Это значит, что все молекулы имеют равную вероятность r изменить свою реакционную способность k с вероятностью $\rho_0(k)$, т. е. восстановить исходную функцию распределения. Тогда динамика восстановления описывается уравнением

$$\frac{\partial \rho(k, \theta)}{\partial \theta} = -r \rho(k, \theta) + \rho_0(k) r \int_k \rho(k, \theta) dk, \quad (\text{IV.23})$$

где новое распределение также должно быть нормировано:

$$\int_k \rho(k, \theta) dk = 1.$$

В этом приближении спектральная диффузия рассматривает θ как монорелаксационный процесс и распределение как функция имеет вид [47]

$$\rho(k, \theta) = \frac{\rho_0(k) \exp(-kt_p)}{\int_k \rho_0(k) \exp(-kt_p) dk} e^{-r\theta} + \rho_0(k) (1 - e^{-r\theta}). \quad (\text{IV.24})$$

Соответствующие наборы кинетических кривых, получаемые в результате вторичного зондирования, должны иметь вид

$$c(\tau, \theta) = c_n(\tau) e^{-r\theta} + c_0(\tau) (1 - e^{-r\theta}), \quad (\text{IV.25})$$

где c_n — концентрация неактивированных молекул.

Доля неактивированных молекул к моменту θ определяется уравнением

$$S = e^{-r\theta} = \frac{c(\tau, \theta) - c_0(\tau)}{c_n(\tau) - c_0(\tau)}. \quad (\text{IV.26})$$

Функция $1 - S$ определяет степень протекания релаксационных процессов.

Таким образом, в рассматриваемой модели монорелаксационного процесса получается строгая количественная кинетика релаксации с одним параметром — временем релаксации r^{-1} . Однако эта модель не описывает экспериментальные результаты и причина состоит в необходимости учитывать неэквивалентность молекул в релаксационных процессах, т. е. в необходимости учесть полихронность релаксационного процесса, учесть распределение констант скорости релаксации r .

Введем это распределение $g(r)$, т. е. распределим все молекулы по ансамблям $g(r)$, в каждом из которых будем считать релаксационный процесс монокронным. Тогда уравнения (IV.25) и (IV.26)

принимают вид

$$c(\tau, \theta) = c_n(\tau) \int_r g(r) e^{-r\theta} dr + c_0(\tau) \left(1 - \int_r g(r) e^{-r\theta} dr \right),$$

$$S(\tau, \theta) = \int_r g(r) e^{-r\theta} dr.$$

Таким образом, как и в предыдущем случае, кинетику релаксационных процессов можно характеризовать степенью восстановления равновесного распределения $1 - S$. В работе [47] предложены количественные параметры, определяющие эффективность и кинетику процессов релаксации путем аппроксимации экспериментальных зависимостей S от θ аналитическими выражениями вида

$$S = (1 + nQ_0\theta)^{-1/n}. \quad (\text{IV.27})$$

Зависимость типа (IV.27) охватывает широкий класс монотонно падающих функций: от экспоненциальной при $n \rightarrow 0$ до зависимостей, применяемых обычно для описания полихронной кинетики при $n \rightarrow \infty$. В этом случае

$$Q_0 = \left. \frac{\partial S(\tau, \theta)}{\partial \theta} \right|_{\theta=0} = \int_r r g(r) dr \quad (\text{IV.28})$$

является средней вероятностью изменения реакционной способности молекул и может быть интерпретирована как параметр, определяющий эффективность релаксационных процессов, тогда как n — параметр, характеризующий их заторможенность. Количественные результаты по кинетике спектральной диффузии в процессах фотоокисления ароматических молекул в твердых полимерах хорошо описываются в рамках этой теории [47].

Рассмотренный выше пример убедительно показывает, что молекулярная релаксация как механизм спектральной диффузии не может быть описана однокинетической константой, что имеется распределение релаксационных констант (или времен релаксации), соответствующее набору в твердом полимере релаксирующих элементов разного масштаба. Этот факт хорошо известен в физике полимеров. Существование спектра времен релаксации определяет специфику механических и электрических свойств полимерных материалов. Релаксационный спектр можно установить из частотных зависимостей электрических и механических потерь, из времен ядерной магнитной релаксации или из времен релаксации механических напряжений.

В последние годы для получения спектра времен релаксации и энергий активации молекулярного движения в полимерах успешно используется метод термостимулированной деполяризации [48—50]. В основе его лежит анализ токов, возникающих в результате размораживания вращательной подвижности полярных фрагментов макромолекул, поляризованных, а затем замороженных во внешнем электрическом поле. Обычно в экспериментах

регистрируется зависимость тока деполяризации от температуры в условиях линейного разогревания. Для анализа спектра распределения по энергиям активации, частотному фактору и временам релаксации в поливинилхлориде, поливинилметакрилате и поливинилацетате авторы работы [51] использовали метод термостимулированной деполяризации в режиме дискретного нагревания, который представляет собой последовательную смену циклов нагревание—охлаждение. В таком режиме кривая термостимулированной деполяризации разбивается на n экспонент, каждая из которых представляет собой начальный участок температурной зависимости тока деполяризации группы диполей с близким значением времени релаксации. Из температурных зависимостей дискретных токов можно определить энергию активации E реориентационного движения релаксаторов в каждом ансамбле диполей.

Рис. IV.9. Распределение сегментальных релаксаторов H по энергии активации в полиметилметакрилате (1), поливинилацетате (2) и поливинилхлориде (3)

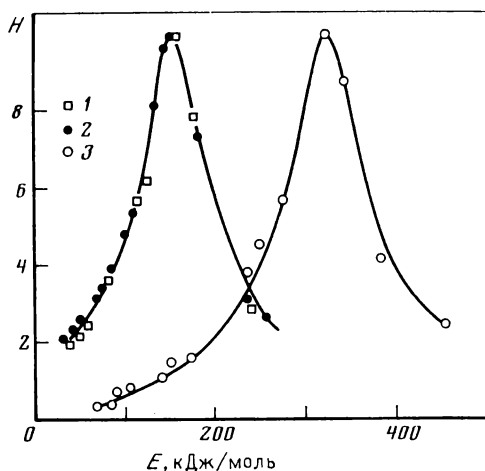
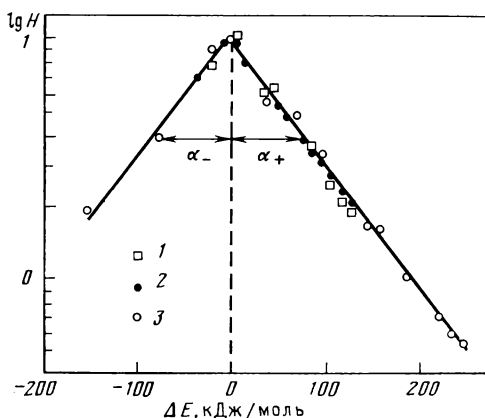


Рис. IV.10. Распределение релаксаторов по ΔE для полиметилметакрилата (1), поливинилацетата (2) и поливинилхлорида (3)



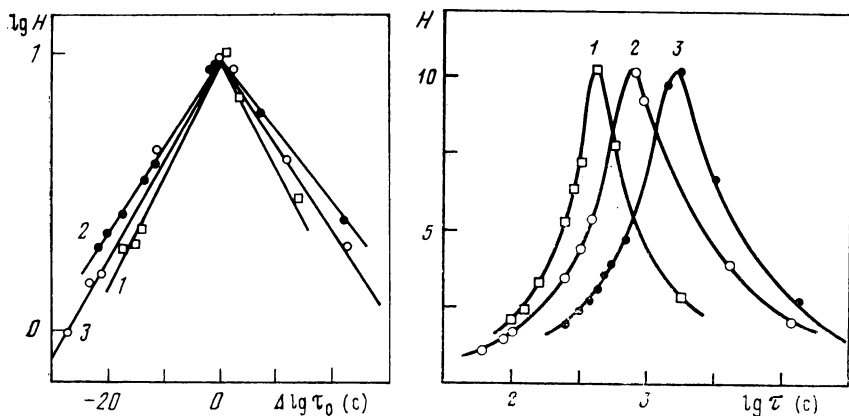
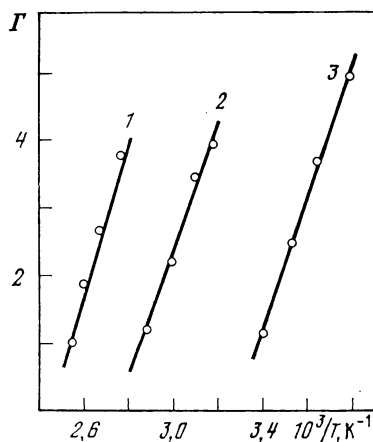


Рис. IV.11. Распределение сегментальных релаксаторов по частотному фактору для полиметилметакрилата (1), поливинилацетата (2) и поливинилхлорида (3)

Рис. IV.12. Спектры времен релаксации в поливинилацетате при 20° С (1), поливинилхлориде при 70° С (2) и в полиметилметакрилате при 100° С (3)

Рис. IV.13. Зависимости ширины спектра времен релаксации Γ в полиметилметакрилате (1), поливинилхлориде (2) и поливинилацетате (3) от температуры



На рис. IV.9 приведены кривые распределения (спектр) энергий активации сегментального движения. Максимумы функций распределения для полиметилметакрилата и поливинилацетата совпадают и соответствуют 161 кДж/моль; для поливинилхлорида — 470 кДж/моль. Кривые распределения хорошо описываются функцией

$$H(E) = C \exp(-|\Delta E|/\alpha),$$

где $\Delta E = E_{\max} - E$; E_{\max} — значение энергии активации в максимуме; α — половина ширины энергетического спектра на $1/e$ части его высоты. На рис. IV.10 функции распределения приведены в координатах $\lg H - \Delta E$ (H нормировано на $H = 10$). Для всех исследованных полимеров экспериментальные точки описываются общей зависимостью. Следовательно, распределение по энергиям активации сегментального движения в трех аморфных полимерах описывается экспоненциальной функцией с близкими значениями параметра ширины α . Функция, представленная на

рис. IV.10, является асимметричной — величина α в области $E < E_{\max}(\alpha_+)$ равна 78 ± 5 кДж/моль, а при $E > E_{\max}(\alpha_-)$ — 93 ± 5 кДж/моль. Полная ширина спектра на $1/e$ части высоты $A = \alpha_+ + \alpha_-$ равна 171 кДж/моль; величина асимметрии α_-/α_+ составляет 1,2.

Функции распределения по частотному фактору приведены на рис. IV.11. Они также описываются экспоненциальным уравнением

$$H(\tau_0) = C' \exp(-|\Delta \lg \tau_0|/\beta),$$

где $\Delta \lg \tau_0 = \lg \tau_0^{\max} - \lg \tau_0$, τ_0^{\max} — значение частотного фактора в максимуме; β — параметр ширины.

Ширина распределения по τ_0 зависит от природы полимера, но асимметрия распределения изменяется мало (см. рис. IV.11).

Спектры времен релаксации (рис. IV.12) также хорошо описываются экспоненциальными функциями распределения вида

$$H(\tau) = C'' \exp(-|\Delta \lg \tau|/\gamma),$$

где $\Delta \lg \tau = \lg \tau_{\max} - \lg \tau$; τ_{\max} — значение времени релаксации в максимуме; γ — параметр ширины.

С ростом температуры ширина релаксационного спектра уменьшается по закону

$$\gamma = \beta + \alpha/2, 3RT$$

(рис. IV.13), где $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$ является универсальной для всех трех полимеров величиной, равной 171 кДж/моль.

Спектральная диффузия, обусловленная молекулярной релаксацией, ускоряется не только повышением температуры, но и любой пластификацией полимера. Имеется много примеров усреднения кинетической неэквивалентности реагирующих частиц и трансформации полихронной кинетики в монокронную за счет увеличения скорости спектральной диффузии при пластификации и набухании полимеров в растворителях.

Спектральная диффузия, индуцированная механической деформацией

Другим механизмом усреднения кинетической неэквивалентности является молекулярная реорганизация локального окружения реагирующих частиц за счет деформации (упругой или пластической) полимерного материала. Такая деформация сопровождается смещением (обратимым или необратимым) участков макромолекул и созданием нового локального окружения. Режимы деформации часто встречаются в полимерном материаловедении (деформация шин при движении автомобиля, разрушение в шаровых мельницах, колебания конструкций из полимерных материалов при случайно-периодических нагрузках и т. д.), поэтому при анализе поведения материалов под механической нагрузкой важно учи-

тывать спектральную диффузию реагирующих частиц из состояний неактивных в состоянии с высокой химической активностью.

Доказательства механоиндуцированной спектральной диффузии были даны в работе [52], в которой исследована ступенчатая кинетика превращения $\text{P}\dot{\text{O}}_2 + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \dot{\text{P}}$ пероксидных радикалов $\text{P}\dot{\text{O}}_2$ в алкильные радикалы $\dot{\text{P}}$ в твердом полистироле. В этой реакции начальное распределение радикалов $\text{P}\dot{\text{O}}_2$ по реакционной способности (по константам скорости k) является гиперболическим

$$n(k, 0) = [\text{P}\dot{\text{O}}_2]_0 \left[\ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} \frac{1}{k}, \quad (\text{VI.29})$$

где $[\text{P}\dot{\text{O}}_2]_0$ — начальная концентрация пероксидных радикалов, генерированных механодеструкцией полимера в шаровой мельнице. В ходе реакции в первую очередь реагируют радикалы с константами, близкими к k_{\max} ; в результате «утечки» этих наиболее активных радикалов распределение $n(k, t)$ отличается от исходного $n(k, 0)$.

Анализ ступенчатой кинетики превращения $\text{P}\dot{\text{O}}_2 \xrightarrow{k} \dot{\text{P}}$ дал следующие значения k_{\max} и k_{\min} [52]:

$$k_{\max} = 3,5 \cdot 10^8 \exp(-10300/RT) \text{ с}^{-1},$$

$$k_{\min} = 1,3 \cdot 10^{12} \exp(-21000/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Для такой же реакции в низкомолекулярном аналоге полистирола — кумоле — константа скорости равна

$$k = 1,9 \cdot 10^2 \exp(-10100/RT) \text{ с}^{-1}$$

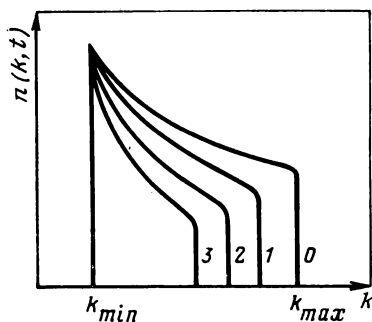
и почти совпадает с k_{\max} в твердом полистироле.

Такие же кинетические закономерности характерны для превращения $\text{P}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ в полиметилметакрилате: параметры гиперболического распределения k_{\max} и k_{\min} равны соответственно $1 \cdot 10^{-1}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 293 К и $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $3,9 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 273 К [52].

Таким образом, пероксидные радикалы с одинаковой химической структурой в одной и той же реакции сильно различаются своей реакционной способностью и эти различия по константам скорости составляют несколько порядков. Благодаря этим различиям вид функции распределения в ходе реакции изменяется так, как показано на рис. IV.14. Сначала происходит «утечка» реакционноспособных радикалов и фронт функции смещается в сторону меньших констант скорости с одновременной трансформацией функции.

По мере «утечки» активных радикалов с константами скорости вблизи k_{\max} реакция сильно замедляется. Если теперь остановить реакцию (например, путем охлаждения) и произвести при низкой температуре механическую обработку полимера (например, в шаровой мельнице), то при следующем нагреве до исходной темпера-

Рис. IV.14. Функция распределения (спектр) частиц по константам скорости их реакций и изменение функции во времени за счет утечки активных частиц (последовательность 0—3)



туры превращение $\text{PO}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ снова происходит в тех же условиях, при которых ранее уже была достигнута кинетическая остановка [52].

Эти эксперименты однозначно и надежно доказывают, что механическая деформация полимеров индуцирует спектральную диффузию и восстанавливает функцию распределения, нарушенную химической реакцией. При этом скорость спектральной диффузии определяется интенсивностью механической деформации материала. Доказательства этого важного заключения были получены в работе [53].

При механическом диспергировании полиэтилена со скоростью w_0 происходит разрыв макромолекул и образование концевых макрорадикалов $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$, которые далее превращаются по реакции замещения $\dot{\text{P}}_{\text{к}} \xrightarrow{k} \dot{\text{P}}_{\text{ср}}$ в срединные макрорадикалы. Аналогичным образом при диспергировании раствора полиэтиленоксида в малоновой кислоте образующиеся концевые макрорадикалы реагируют с молекулами малоновой кислоты, создавая соответствующие радикалы кислоты $\text{HC}(\text{COOH})_2$. При 77 К стационарная концентрация конечных радикалов определяется простым уравнением

$$[\dot{\text{P}}_{\text{ср}}] = w_0/k \quad (\text{IV.30})$$

и по законам классической кинетики она должна расти с ростом интенсивности механодеструкции пропорционально w_0 , поскольку механообработка не должна влиять на константу k .

Однако эксперимент не подтвердил этот вывод; оказалось, что $[\dot{\text{P}}_{\text{ср}}]$ не зависит от времени и интенсивности механодеструкции, т. е. и w_0 , и k растут одновременно с ростом интенсивности диспергирования. Это означает, что величина k определяет не константу скорости химической реакции превращения радикалов, а константу скорости спектральной диффузии, индуцированной механической деформацией.

Кинетическая теория этого явления достаточно проста [53]. Пусть в актах инициирования со скоростью w_0 появляются радикалы, которые по своей реакционной способности распределены в соответствии с функцией $n(k)$, т. е. заселение кинетических ансамблей происходит по статистике самой функции. Примем,

что эта функция является гиперболической (доказательства были даны ранее):

$$n(k) = [\dot{P}] \left[\ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} \frac{1}{k}; \quad [\dot{P}] = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} n(k) dk.$$

Спектральную диффузию, т. е. обмен k_{\min} радикалов между ансамблями внутри функции распределения, будем характеризовать константой скорости k_{Π} (в простейшем случае это частота ударов шаров по частице полимерного материала, т. е. частота механических деформаций). Тогда кинетическое уравнение для функции распределения имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(k, t)}{\partial t} = & w_0 \left[\ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} \frac{1}{k} - kn(k, t) - k_{\Pi} n(k, t) + \\ & + k_{\Pi} [\dot{P}(t)] \left[\ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right) \right]^{-1} \frac{1}{k}, \end{aligned} \quad (\text{IV.31})$$

где первый член определяет скорость поступления радикалов в каждый из ансамблей k , второй член характеризует скорость «утечки» радикалов за счет химической реакции, третий — «утечку» в другие ансамбли за счет спектральной диффузии; последний член характеризует поступление радикалов из других ансамблей за счет спектральной диффузии; $[\dot{P}(t)]$ — текущая концентрация радикалов.

В стационарном режиме реакции $\partial n(k, t)/\partial t = 0$ и $[\dot{P}(t)] = [\dot{P}_{\text{ст}}]$; тогда из (IV.31) получаем

$$[\dot{P}_{\text{ст}}] = \frac{w_0}{k_{\Pi}} \left[\frac{\ln(k_{\max}/k_{\min})}{\ln \left(\frac{k_{\max} + k_{\Pi}}{k_{\min} + k_{\Pi}} \right)} - 1 \right], \quad (\text{IV.32})$$

откуда видно, что $[\dot{P}_{\text{ст}}]$ определяется кинетическими параметрами химической реакции (w_0 , k_{\max} , k_{\min}) и спектральной диффузии (k_{Π}).

В предельном режиме $k_{\Pi} \gg k_{\max}$ реакция протекает в кинетическом режиме и ее скорость определяется значением максимальной (близкой к «жидкофазной») константы k_{\max} и

$$[\dot{P}_{\text{ст}}] = \frac{w_0}{k_{\max}} \ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right). \quad (\text{IV.33})$$

В режиме $k_{\min} \ll k_{\Pi} \ll k_{\max}$ лимитирующей кинетической стадией является спектральная диффузия и

$$[\dot{P}_{\text{ст}}] = \frac{w_0}{k_{\Pi}} \frac{\ln(k_{\Pi}/k_{\min})}{\ln(k_{\max}/k_{\Pi})}. \quad (\text{IV.34})$$

В этих условиях можно определить константу скорости спектральной диффузии k_{Π} .

Спектральная диффузия объяснила ряд явлений, наблюдавшихся при механодеструкции полимеров и казавшихся долгое время необъяснимыми. Например, при низкотемпературном механическом диспергировании (даже при 77 К) скорости радикальных превращений оказывались значительными и подчинялись законам обычной, «жидкофазной» кинетики. Ясно, что в этих случаях скорость реакции лимитировалась спектральной диффузией, индуцированной механической деформацией. Далее, при низкотемпературной механодеструкции полимеров концентрация макрорадикалов довольно быстро достигала предельной величины, которая не превосходила 10^{-2} — $10^{-4}\%$ от концентрации макромолекул. Поднять этот предел с целью создать значительный «запас» радикалов как энергоемких частиц не удавалось ни при каких режимах механообработки. Причина этого явления состоит в том, что механическая деформация не только генерирует радикалы, но с такой же эффективностью уничтожает их, индуцируя спектральную диффузию радикалов из состояний с низкой реакционной способностью в состояния с высокой химической активностью.

Явление спектральной диффузии играет важную роль в процессах механического разрушения полимеров. Оно приводит к тому, что механические деформации не только производят химические разрушения макромолекул (эта роль деформаций известна уже давно), но и активируют радикалы и радикальные процессы, которые в отсутствие деформации не имеют места, и эти процессы индуцируются спектральной диффузией.

Фотоиндуцированная спектральная диффузия

Спектральная диффузия, т. е. усреднение кинетической неэквивалентности обменом частиц состояниями внутри распределения, может индуцироваться фотохимическими процессами. Впервые этот механизм спектральной диффузии был обнаружен в реакциях обмена лигандов при фотолизе комплексных соединений хрома [54, 55]. Кинетические исследования этих реакций показали, что существующее начальное распределение комплексов по их реакционной способности нарушается фотохимической реакцией (за счет химической «утечки» наиболее активных частиц), однако это же распределение частично восстанавливается той же реакцией, так что в результате устанавливается некоторое стационарное распределение, отличающееся от начального.

Спектральная диффузия, индуцируемая фотохимическим процессом, осуществляется по следующему механизму. Молекула, возбужденная квантом света, может либо реагировать, либо дезактивироваться, «сбросив» энергию возбуждения в тепловой резервуар решетки. Индуцированный этой энергией локальный разрыв среды реорганизует локальное окружение данной молекулы и изменяет ее положение в спектральном распределении.

Строго говоря, в конечном счете этот механизм спектральной диффузии можно свести к молекулярной релаксации; особенность

его лишь в том, что эта релаксация индуцируется энергией, высвобождающейся в фотофизическом акте дезактивации молекул.

Прямые доказательства этого механизма были даны в работе [56], в которой исследована кинетика фотоокисления антрацена в твердом полимере. При освещении твердых растворов антрацена в полимере в присутствии кислорода антрацен расходовался по законам ступенчатой кинетики и начальное распределение молекул по реакционной способности сильно искажалось. Однако при облучении такой системы с искаженным, нарушенным распределением в отсутствие кислорода (в условиях, когда фотохимическая реакция отсутствует) нарушенное распределение восстанавливалось до первоначального и повторное фотоокисление происходило почти так же, как и первичное. Этот результат однозначно доказывает, что причиной спектральной диффузии являются фотофизические процессы безызлучательной деградации энергии возбужденными молекулами.

Этот вывод подтверждается результатами другой работы [57], в которой было показано, что при фотоокислении родамина 6Ж в полиметилметакрилате имеется распределение молекул красителя по реакционной способности. Ширина этого распределения зависит от энергии фотолизующего света: для низкоэнергетических квантов это распределение широкое, для высокоэнергетических оно сильно сужается. Причина сужения состоит в том, что для высокоэнергетических фотонов выше вклад релаксации энергии в решетку и интенсивнее происходит спектральная диффузия и усреднение кинетической неэквивалентности.

Фотофизически индуцированная спектральная диффузия относится не только к процессам фотоокисления, она характерна для всех фотохимических процессов в твердых телах. Очевидно, что эффективность этого механизма спектральной диффузии тем выше, чем ниже квантовые выходы фотохимических реакций.

Спектральная диффузия, индуцированная химической реакцией

Четвертый механизм усреднения кинетической неэквивалентности — химический. Химические реакции, переводящие макрорадикалы (или другие активные частицы) из одного локального окружения в другое, меняют состояние частиц, индуцируют спектральную диффузию частиц по функции распределения и устраняют их кинетическую неэквивалентность. Так, реакции деполимеризации концевых макрорадикалов и присоединение мономеров к ним приводят к изменению локальных состояний макрорадикалов и к усреднению их неэквивалентности. К такому же эффекту приводит любая миграция свободной валентности — путем эстафеты или через низкомолекулярные частицы.

Прямые доказательства этого механизма спектральной диффузии получены из кинетики превращения $\text{PC}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}$ в полистироле [52]. Генерированные механодеструкцией пероксидные ради-

калы превращаются в алкильные реакцией $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \dot{\text{R}}$ по законам ступенчатой кинетики. Замедление реакции во времени связано с нарушением исходной функции распределения из-за «утечки» наиболее активной части радикалов. Однако если образовавшиеся аллильные макрорадикалы снова превратить в пероксидные (напуском кислорода), то эти «вторичные» пероксидные радикалы обладают такой же химической активностью, как и исходные пероксирадикалы. Это означает, что в цепочке превращений $\text{RO}_2 \rightarrow \dot{\text{R}} \rightarrow \text{RO}_2$ происходит восстановление исходной функции распределения, так что пероксирадикалы, воссоздавшиеся в этой цепочке, имеют такое же распределение, как и их предшественники. Ясно, что спектральная диффузия осуществляется реакцией $\text{RO}_2 + \text{RH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{RO}_2\text{H} + \dot{\text{R}}$, которая переводит исходный пероксирадикал в новое, «реанимированное» состояние. Константой скорости спектральной диффузии является произведение $k[\text{RH}]$, где k — константа скорости химического превращения $\text{RO}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}$, а $[\text{RH}]$ — концентрация реакционно-способных связей C—H в полимере.

Количественное описание химически индуцированной спектральной диффузии для некоторых простейших случаев дано в работах [52, 58]. Так, для реакции $\text{RO}_2 + \text{PhOH} \rightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{PhO}\dot{\text{O}}$ пероксирадикалов полипропилена с 4-алкилфенолами из количественного анализа кинетики получены параметры распределения $\ln(k_{\text{max}}/k_{\text{min}}) \simeq 2 \div 10$, причем чем выше активность фенола в этой реакции, тем шире распределение. Далее показано, что обратная реакция $\text{PhO}\dot{\text{O}} + \text{ROOH} \rightarrow \text{PhOH} + \text{RO}_2$ подчиняется таким же кинетическим закономерностям и спектральная диффузия внутри функции распределения управляется химической реакцией [58].

Химически индуцированная спектральная диффузия — явление сложное и не имеет пока строгого кинетического описания. Важное следствие этого явления — нивелировка кинетических констант в твердых телах в сравнении с константами соответствующих жидкофазных реакций. Она состоит в том, что в твердых полимерах константы скорости быстрых реакций уменьшаются гораздо сильнее, чем константы скорости медленных реакций [58].

* * *

Структурно-химическое тождество макромолекул, макро-радикалов и других частиц в твердых полимерах еще не означает тождественности этих частиц по реакционной способности. Например, пероксидные макрорадикалы одинакового химического строения имеют различную реакционную способность, причем различие в константах скорости составляет несколько порядков, а в энергии активации — до 10—12 ккал/моль. И это характерно для реакций в кинетическом режиме, не лимитируемых диффузией и не требующих вообще никакой взаимной диф-

фузии реагентов. Функция распределения (спектр констант скорости) и обмен частиц состояниями внутри функции распределения (спектральная диффузия) — фундаментальные кинетические свойства реакций в твердых полимерах.

Замечательная особенность функции распределения состоит в том, что она является гиперболической (или близкой к гиперболической). Это характерно для разнообразных процессов: для превращения макрорадикалов, для фотоокисления молекул красителей, для диффузионного перемещения частиц, для вращательной диффузии. Физические причины такой универсальности функции пока непонятны; выяснение их составляет одну из проблем химической физики реакций в твердых полимерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Waite T. // Phys. Rev. 1957. Vol. 107. P. 463—470. // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 28. P. 103—106.
2. Auerbach J., Sanders L. // Polymer. 1969. Vol. 10. P. 579—596.
3. Butiagin P. // Pure and Appl. Chem. 1972. Vol. 30. P. 57—76.
4. Бутягин П. Ю. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1974. Т. 16. С. 63—70.
5. Wen W., Johnson D., Dole M. // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78. P. 1798—1804.
6. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 675—682.
7. Ohnishi H., Nita I. // J. Polym. Sci. 1959. Vol. 38. P. 451—458.
8. Бутягин П. Ю. Исследование элементарных процессов при механохимических превращениях в полимерах: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1967.
9. Бутягин П. Ю. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 140. С. 145—148.
10. Нейман М. Б., Федосеева Т. С., Чубарова Г. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1963. Т. 5. С. 1339—1344.
11. Kiri Z., Ueda H., Shida Sh. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 32. P. 371—374.
12. Егорова Э. С., Малинский О. М., Карнов В. Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1962. Т. 4. С. 64—65.
13. Королев Г. В. Кинетика и механизм трехмерной полимеризации: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966.
14. Nara S., Shimada S., Kashiwabara H., Sohma J. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. Vol. 6. P. 1435—1449.
15. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 496—502.
16. Nara S., Kashiwabara H., Sohma J. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. Vol. 5. P. 929—938.
17. Федосеева Т. С., Кузьминский А. С. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. С. 248—252.
18. Козлов В. Т. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1967. Т. 9. С. 515—521.
19. Радциг В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. С. 1899—1918.
20. Бутягин П. Ю. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. С. 103—106.
21. Бутягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинская А. М. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1968. Т. 10. С. 2265—2277.
22. Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н. // Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 720—743.
23. Бреслер С. Е., Ерусалимский Б. А. // Физика и химия макромолекул. М.; Л.: Наука, 1965. 509 с.
24. Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 1164—1167.

25. *Davis L., Pampillo C., Chiang T.* // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1973. Vol. 11. P. 841—852.
26. *Peterlin-Neumaier T., Springer T.* // Ibid. 1976. Vol. 14. P. 1351—1359.
27. *Buche F.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. P. 1410—1413.
28. *Бреслер С. Е., Захаров Г. М., Кириллов С. В.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1961. Т. 3. С. 1072—1076.
29. *Бреслер С. Е., Казбеков Э. Н.* // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. С. 675—682.
30. *Neudörfl P.* // Kolloid-Ztschr. 1968. Bd. 224. S. 132—134.
31. *Fischer H.* // J. Polym. Sci. A. 1963. Vol. 1. P. 2109—2117.
32. *Loy B.* // J. Phys. Chem. 1961. Vol. 65. P. 58—61.
33. *Neudörfl P.* // Kolloid-Ztschr. 1968. Bd. 224. S. 25—32.
34. *Fischer H.* // Ibid. 1964. Bd. 195. S. 129—134.
35. *Бучаченко А. Л., Нейман М. Б.* // Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 3. С. 1285—1286.
36. *Гапонова И. С., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. С. 2583—2588.
37. *Гапонова И. С., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. С. 592—595.
38. *Гапонова И. С., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1982. Т. 24. С. 194—198.
39. *Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К.* // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. С. 74—80.
40. *Шанина Е. Л., Рогинский В. А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. С. 1160—1164.
41. *Waterman D., Dole M.* // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 1913—1922.
42. *Dole M., Cracco F.* // Ibid. 1962. Vol. 66. P. 193—201.
43. *Варшавский Я. М., Васильев Г. Я., Карнов В. Л. и др.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. С. 315—316.
44. *Левицкий М. Б., Рогинский В. А., Джагацпаян Р. В., Пшежецкий С. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. С. 48—51.
45. *Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. С. 265—272.
46. *Пудов В. С.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1972. Т. 14. С. 714—718.
47. *Мардаleyшвили И. Р., Кутыркин В. А., Карпухин О. Н., Анисимов В. М.* // Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26. С. 1513—1518.
48. *Карпухин О. Н.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1119—1143.
49. *Pfister G., Abkovitz M.* // J. Appl. Phys. 1974. Vol. 45. P. 1001—1008.
50. *Kovarski A., Saprygin V.* // Polymer. Suppl. 1982. Vol. 23. P. 974—978.
51. *Коварский А. Л., Сапрыгин В. Н.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1984. Т. 26. С. 1949—1956.
52. *Радциг В. А., Райнов М. М.* // Там же. 1976. Т. 18. С. 2022—2030.
53. *Радциг В. А.* // 8-е Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердых телах. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1982. С. 291—293.
54. *Воробьев А. Х., Гурман В. С.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1439—1443.
55. *Воробьев А. Х., Гурман В. С.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. С. 138—142.
56. *Румянцева Ю. И., Анисимов В. М., Карпухин О. Н.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 4. С. 935—938.
57. *Мардаleyшвили И. Р., Анисимов В. М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 44. С. 581—584.
58. *Рогинский В. А.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. С. 1407—1411.

ТЕОРИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА ПОЛИМЕРОВ

Реакционная способность определяется свойствами электронных оболочек реагирующих частиц — это главный принцип химии как науки о превращениях вещества. Однако для радикальных реакций в твердых полимерах этот фундаментальный принцип нарушается: кинетика радикальных реакций даже в кинетическом режиме тесно связана с кинетикой молекулярных движений, с молекулярно-релаксационными и структурно-физическими свойствами полимера как твердого тела. Другими словами, химическая реакционная способность в твердых полимерах управляется не только свойствами электронных оболочек реагентов (как в газовых и жидкофазных реакциях), но и молекулярной динамикой, молекулярной физикой полимера. В настоящем разделе даны доказательства этого положения и его следствия.

Связь химической и физической кинетики

Имеется ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что связь химической кинетики с молекулярной динамикой является фундаментальным физическим свойством радикальных реакций в твердых полимерах. Наиболее надежными и убедительными являются следующие.

1. Ступенчатая кинетика однозначно доказывает кинетическую неэквивалентность химически тождественных частиц. Широкое распределение по реакционной способности связано с распределением реагирующих частиц по молекулярной подвижности; действительно, как было показано в предыдущей главе, тепловое воздействие является эффективным способом размораживания молекулярных движений и спектральной диффузии по функции распределения, в результате которого полихронная кинетика при достаточно высоких температурах становится монохронной. Таким образом, реакционная способность радикалов и молекул в твердых полимерах зависит от молекулярной подвижности и молекулярной динамики полимера.

2. Рекомбинация макрорадикалов в полистироле, полиметилметакрилате и поливинилхлориде происходит даже при темпера-

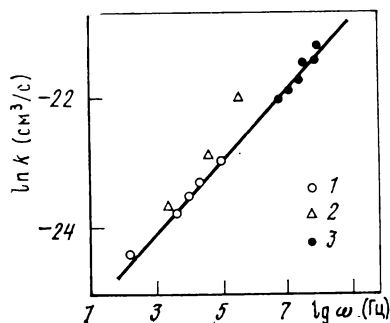


Рис. V.1. Логарифмическая зависимость константы скорости k эстафетной рекомбинации макрорадикалов в полиметилметакрилате (1), полистироле (2) и поливинилхлориде (3) от частоты β -релаксации ω

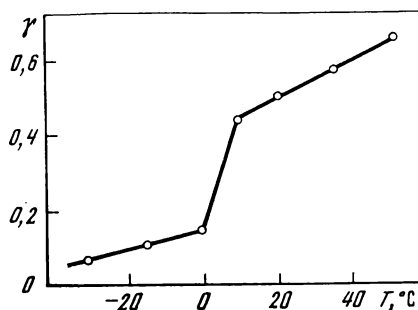


Рис. V.2. Зависимость квантового выхода фотопревращения нитроксильных радикалов γ от температуры в полиэтилене

турах значительно ниже T_g , когда диффузионный механизм миграции валентности полностью исключен. Эстафетная рекомбинация при $T > T_g$ происходит с энергией активации, сравнимой с энергией активации β -релаксации (табл. V.1) [1]. Более того,

Таблица V.1
Энергия активации рекомбинации макрорадикалов (E_1) и β -релаксации (E_2) при $T < T_g$ (в ккал/моль)

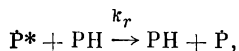
Полимер	E_1	E_2
Полистирол	5,3	7,6
Полиметилметакрилат	15,3	15,0
Поливинилхлорид	13,3	19,0

константа скорости эстафетной рекомбинации линейно зависит от частоты маломасштабной β -релаксации (рис. V. 1). Эти результаты показывают, что для химических реакций в твердых полимерах наиболее важной является маломасштабная, высокочастотная молекулярная динамика.

3. В твердых полимерах константы скорости многих реакций с участием макрорадикалов и макромолекул значительно (на

3—7 порядков) ниже констант скорости аналогичных реакций в газовой и жидкой фазах. Так, для реакций метильного радикала в полимерах константы скорости на 3—4 порядка ниже, а энергии активации в 2—3 раза выше, чем для аналогичных реакций в газе или жидкости (см. табл. III.7). Константа скорости реакции алкильного макрорадикала с макромолекулой в полиэтилене при 24° С равна $7,5 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с) и на 8 порядков меньше константы скорости аналогичной реакции $\dot{C}_2H_5 + (CH_3)_2CH_2$ в газовой фазе ($3 \cdot 10^3$ л/(моль·с)). Энергия активации эстафетной реакции передачи атома водорода в полиэтилене $\sim CH_2\dot{C}HCH_2 \sim + \sim CH_2CH_2\dot{C}H \sim$ равна 17,0 ккал/моль, а энергия активации аналогичной реакции этильного радикала с *n*-гептаном в жидкости равна 11,6 ккал/моль.

4. Квантовый выход фотохимической гибели нитроксильных радикалов в полиэтилене растет с ростом температуры (рис. V.2), однако в области 0—10°С этот рост происходит скачком [2]. За гибель таких радикалов ответственна реакция передачи атома водорода от полимера к электронно-возбужденному радикалу \dot{P}^* :

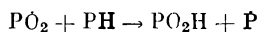


и квантовый выход гибели γ равен

$$\gamma = \frac{k_r(PH)}{k_d + k_r(PH)},$$

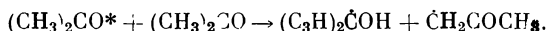
где k_d — константа скорости дезактивации (энергетической релаксации) возбужденного радикала. Скорость дезактивации, как известно, должна возрастать с ростом температуры, поэтому резкое возрастание γ в области 0—10°С обусловлено скачкообразным ростом константы k_r . Замечательно, что рост происходит в той же области температур, в которой резко возрастает молекулярная подвижность нитроксильного радикала. Частота вращения радикала, измеренная методом ЭПР, сильно возрастает вблизи 10°С. Сопоставление этих двух зависимостей — квантового выхода и частоты вращения радикала — от температуры свидетельствует о том, что реакционная способность электронно-возбужденного радикала однозначно связана с его молекулярной подвижностью и эта связь не имеет никакого отношения к диффузионным процессам, так как реакция протекает в кинетическом режиме.

5. При γ -радиолизе полипропилена в атмосфере кислорода было показано, что при температурах ниже 0°С преобладающим продуктом радиационного окисления являются пероксиды $POOR$, а при температурах выше 0°С преобладают гидропероксиды $POOH$ [3]. Это означает, что реакция передачи атома водорода



происходит лишь в условиях, когда размораживается молекулярная подвижность. И в этом случае это явление никак не связано с диффузией, так как реакция происходит в чисто кинетическом режиме.

Это явление характерно также и для низкомолекулярных стекол. Так, при фотолизе твердого ацетона ниже 110 К образуются только радикалы распада — метил и ацетил, однако выше 110 К преобладают радикалы $CH_3\dot{C}(OH)CH_3$, образующиеся по реакции фотовосстановления возбужденной молекулы ацетона [4]:



Эта реакция стартует только тогда, когда размораживаются молекулярные движения в стекле.

Эти аномалии в кинетике твердофазных реакций не связаны с химическими особенностями больших молекул. Так, константы

скорости и энергии активации отрыва атома водорода нитро-кислым радикалом в *n*-гептане, гексадекане и расплавленном полиэтилене одинаковы. Константы скорости реакции отрыва атома водорода *трет*-бутокислым радикалом от макромолекул полистирола и полипропилена в растворе и от их низкомолекулярных аналогов в жидкой фазе также одинаковы (см. гл. XIII). Эти факты убедительно показывают, что количественные аномалии в кинетике твердофазных реакций связаны только со структурно-физическими свойствами твердых полимеров и низкой молекулярной подвижностью реагирующих частиц.

Структурно-физические и кинетические следствия

Влияние молекулярной динамики и молекулярной физики полимера как твердого тела на химическую реакционную способность — это уникальное явление, которое приводит к ряду структурно-физических и кинетических следствий. Наиболее характерные и яркие из них рассмотрены ниже.

1. Кинетика радикальных реакций в твердых полимерах сильно зависит от структурно-физического состояния полимера — степени кристалличности, механического напряжения, ориентации, деформации и т. д. Ряд типичных примеров влияния физики полимера на кинетику химических реакций дан в гл. I. Как правило, интенсивное протекание химических реакций начинается в условиях, когда размораживаются молекулярные движения. Так, температурные области гибели радикалов в полимерах совпадают с температурными областями размораживания молекулярных движений, хотя эти движения являются настолько маломасштабными, что не могут обеспечить сегментальную физическую диффузию, необходимую для пространственного сближения реагирующих радикалов.

При низких температурах (ниже точки стеклования T_g) реакции в полимерах протекают медленно (или вообще останавливаются), а при $T \geq T_g$ скорость реакций, как правило, резко возрастает; известно огромное число таких фактов, но лишь некоторые из них были приведены выше.

Таким образом, молекулярные движения накладывают сильные ограничения на химические реакции: если нет движения, нет и реакций; реакции разрешаются лишь в условиях, когда размораживаются движения. Отметим, что речь идет о реакциях в кинетическом режиме, которые никак не связаны с диффузионными ограничениями.

Это свойство радикальных реакций в твердых полимерах прямо связано со стабильностью полимеров. Например, известно, что для многих полимеров имеется линейная зависимость между стабильностью полимера, измеряемой периодом индукции окисления, и его температурой стеклования.

2. Эффективным способом модификации структурно-физических свойств полимерного материала является его механическая

деформация (сжатие или растяжение). При ориентационном растяжении в полимерном материале создаются неравновесные вытянутые конформации макромолекул и их участков, жесткость ориентированных полимеров повышается. Вытянутые, напряженные макромолекулы обладают ограниченной молекулярной подвижностью; именно они ответственны за механическую прочность ориентированного полимерного материала.

Ориентационная структурно-физическая модификация полимера сопровождается резким повышением его стабильности, и в частности сопротивляемости по отношению к окислительной деструкции (см. гл. IX).

Наиболее замечательным эффектом является изменение прочности ориентированных образцов, подвергнутых окислительной деструкции. Кинетика падения прочности характеризует кинетику окислительного распада напряженных, несущих основную нагрузку вытянутых макромолекул. Относительная прочность (т. е. сохранившаяся доля исходной прочности) образцов изотактического полипропилена при почти одинаковой глубине окисления (в периоде индукции) растет с увеличением степени ориентации материала (рис. V.3) [5]. При одной и той же концентрации поглощенного кислорода сохранившаяся прочность полимерного материала тем выше, чем выше степень растяжения (рис. V.4).

Физическая причина этого уникального явления состоит в следующем. Число разрывов напряженных макромолекул на 1 моль поглощенного кислорода уменьшается с увеличением жесткости полимера, т. е. скорость окислительной деструкции напряженных цепей резко падает с увеличением степени вытяжки макромолекул. Другими словами, напряженные макромолекулы, находящиеся в вытянутых конформациях и обладающие ограниченной молекулярной подвижностью, сопротивляются окислительной деструкции: константы скорости передачи кинетических цепей по реакции $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}$ на эти макромолекулы значительно меньше, чем на обычные, ненапряженные макромолекулы. Это свойство ориентированных полимеров открывает новые перспективные физические принципы стабилизации полимерных материалов (см. гл. IX).

3. Понижение реакционной способности макромолекул при ограничении молекулярной подвижности приводит также к увеличению долговечности полимерного материала над нагрузкой [6]. В условиях всестороннего сжатия образца полистирола время его разрушения под нагрузкой тем больше, чем больше давление сжатия. Энергия активации процесса разрушения возрастает от 30 до 70 ккал/моль при увеличении внешнего давления от 0 до 10 кбар.

Этот результат означает, что в условиях всестороннего сжатия резко снижаются молекулярная подвижность макромолекул и их реакционная способность в реакциях замещения. В результате уменьшается скорость передачи кинетических цепей по реакции

Рис. V.3. Кинетика изменения прочности полипропилена при автоокислении (130° С, 600 мм рт. ст. кислорода) при $\lambda = 0$ (1), 4, 5 (2), 7_г (3) и 9 (4)

σ_0 — исходная прочность

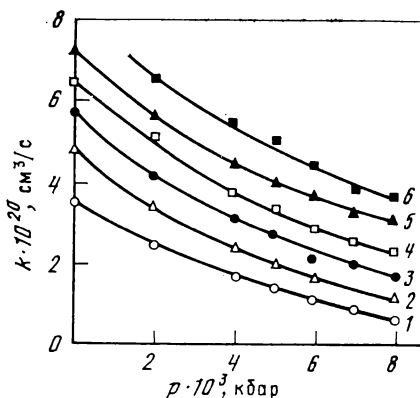
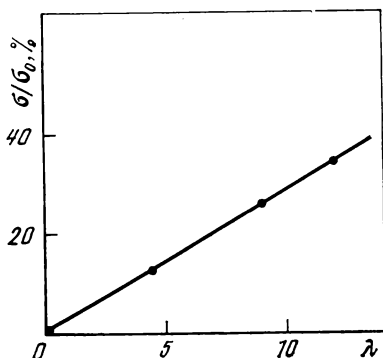
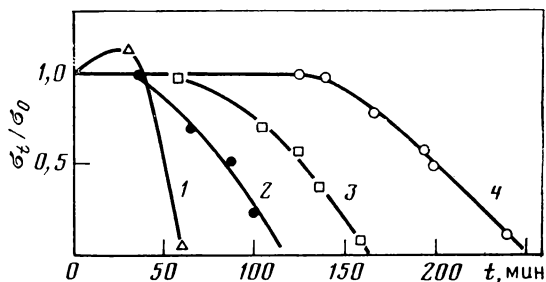


Рис. V.4. Зависимость относительной прочности от степени деформации изотактического полипропилена при постоянном количестве поглощенного кислорода 0,5 моль/кг (130° С, 600 мм рт. ст.)

Рис. V.5. Зависимость константы скорости рекомбинации макрорадикалов в полипропилене от давления

1 — $T = 60^\circ \text{C}$; 2 — 70; 3 — 80; 4 — 90; 5 — 100; 6 — $T = 110^\circ \text{C}$

$\dot{R}_k + \text{PH} \rightarrow \text{R}_k\text{H} + \dot{R}_{\text{ср}}$. Благодаря замедлению этой реакции резко снижается скорость цепного процесса разрушения полимера и значительно увеличивается его долговечность. Таким образом, и в этом случае ярко проявляется влияние молекулярной подвижности на реакционную способность в твердофазных реакциях. Это явление также открывает новые пути и новые принципы структурно-физической стабилизации полимеров и сохранения их механических свойств (см. гл. VIII, IX).

4. Химическая кинетика в твердых полимерах чувствительна к любым изменениям физической структуры полимера и интенсивности молекулярных движений. Именно по этой причине на кинетику радикальных реакций сильное влияние оказывает внешнее давление. Этот эффект был обнаружен в работах [7—9] на примере рекомбинации радикалов в различных полимерах (полиамиде, полиметилметакрилате, полиэтилене и др.). С повышением давления, приложенного к полимеру, в котором предварительно

γ -радиолизом или механодеструкцией созданы радикалы, константы скорости рекомбинации сильно уменьшаются (рис. V.5). В большинстве случаев энергия активации также уменьшается; так, в полиметилметакрилате она уменьшается от 32 до 22 ккал/моль при повышении давления от 1 до 10^4 атм, в полиэтилене — от 17,5 до 13,5 ккал/моль при том же изменении давления.

Преобладающим механизмом рекомбинации является химическая эстафета, поэтому даже на качественном уровне этот эффект иллюстрирует связь кинетики радикальных реакций с кинетикой молекулярных движений: чем выше внешнее давление, т. е. чем более ограничены частоты и амплитуды молекулярных движений, тем меньше константы скорости реакций.

5. Аналогичный кинетический эффект вызывает пластификация твердых полимеров малыми добавками низкомолекулярных веществ. Впервые этот эффект был обнаружен в реакции стабильного феноксильного радикала с гидроперекисными группами полипропилена [10]. В твердом полипропилене наблюдается ступенчатая кинетика, в присутствии небольших количеств бензола или хлорбензола (несколько процентов) кинетика становится монокронной. В аналогичной реакции с участием 2,4,6-три-*т*-бутилфеноксила и гидроперекисей полипропилена и полиэтилена присутствие в полимере даже очень малых количеств ($<0,4$ мас. %) бензола или хлорбензола резко увеличивает скорость реакции [11].

Пластификация твердых полимеров оказывает также сильное влияние на скорость рекомбинации перекисных радикалов, причем наибольшее влияние оказывают очень малые добавки пластификатора. Так, присутствие даже трудно контролируемых следов бензола увеличивает константы скорости рекомбинации перекисных радикалов в полистироле и полипропилене на 2—3 порядка [12, 13].

Отметим, что последние два эффекта — влияние внешнего давления и пластификации — могут быть обусловлены частично и диффузионными причинами. Например, в случае рекомбинации внешнее давление и пластификация могут изменять шаг химической эстафеты за счет изменения диффузии. Однако полностью оба эффекта нельзя свести только к диффузионным причинам; значительный вклад в эти эффекты вносит влияние молекулярных движений на кинетические стадии реакции.

6. Важным кинетическим свойством радикальных реакций в твердых полимерах является компенсационный эффект, т. е. линейная связь между экспериментально измеренными аррениусовскими параметрами — логарифмом предэкспоненциального множителя константы скорости и энергией активации:

$$\lg k_{\text{эф}}^0 = a + bE_{\text{эф}}. \quad (\text{V.1})$$

Компенсационный эффект (КЭФ) широко распространен в химической, биохимической и физической кинетике и активно

обсуждается в литературе. В подавляющем большинстве случаев он не имеет физического смысла и является лишь следствием неправильного применения уравнения Аррениуса к анализу экспериментальных кинетических результатов. Наиболее общая и обоснованная идея о происхождении КЭФ была высказана в работе [14], в которой показано, что если истинная энергия активации по какой-либо причине изменяется с температурой, то уравнение Аррениуса, строго говоря, неприменимо для анализа экспериментальных результатов.

Однако, если температурная зависимость энергии активации не слишком сильная, формально кинетические константы описываются уравнением Аррениуса, но полученные энергии активации $E_{\text{эф}}$ и предэкспоненциальные множители $k_{\text{эф}}^0$ определяются соотношениями

$$E_{\text{эф}} = E - T \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (\text{V.2})$$

$$k_{\text{эф}}^0 = k^0 \exp \left(-\frac{1}{R} \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad (\text{V.3})$$

и связаны между собой компенсационной зависимостью (V.1).

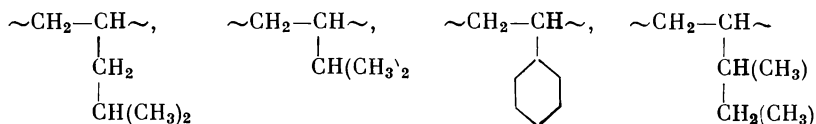
Если, например, истинная энергия активации $E = 10$ ккал/моль, а $\partial E / \partial T = -50$ кал/(моль·К), то при $T = 300$ К $E_{\text{эф}} = 25$ ккал/моль, т. е. в 2,5 раза превышает истинную энергию активации. Одновременно предэкспонента $k_{\text{эф}}^0$ возрастает на 11 порядков по сравнению с истинной предэкспонентой k^0 . Таким образом, уменьшение константы скорости, обусловленное кажущимся повышением энергии активации на 15 ккал/моль, компенсируется кажущимся повышением предэкспоненты в 10^{11} раз.

Зависимость энергии активации от температуры может быть обусловлена разными причинами. В твердых полимерах главной причиной являются, по-видимому, молекулярные движения. Изменение температуры изменяет частоты и амплитуды молекулярных движений разного масштаба и, следовательно, энергии активации элементарных реакций. Другими словами, КЭФ как кинетическое явление есть следствие того, что химическая кинетика связана с молекулярной физикой полимера, а реакционная способность частиц управляется молекулярной физикой.

Это объяснение относится к компенсационному эффекту в реакциях, протекающих в кинетическом режиме. Однако КЭФ наблюдается и в диффузионно-контролируемых реакциях; в этом случае он обусловлен зависимостью энергии активации диффузии от температуры (через температурную зависимость молекулярных движений).

7. Конкуренция процессов окисления макромолекул в основной и боковой цепях определяется их молекулярной динамикой. Так, при окислении поли-4-метилпентена-1, поли-3-метилбутена-1,

поливинилциклогексана, поли-3-метилпентена-1



выход гидроперекисей — продуктов окисления боковой цепи — значительно превышает выход гидроперекисей основной цепи, хотя химическая реакционная способность окисляющихся групп в основной и боковой цепях одинакова (или почти одинакова) [15]. Это означает, что окисление направлено преимущественно в боковые группы, обладающие высокой молекулярной подвижностью.

Таким образом, и в этом важном случае молекулярная динамика управляет конкуренцией химических реакций. Важность его обусловлена тем, что окисление боковой цепи не приводит к деструкции основной цепи и оставляет в сохранности релаксационные и прочностные свойства полимерного материала.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ НА КИНЕТИКУ И РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

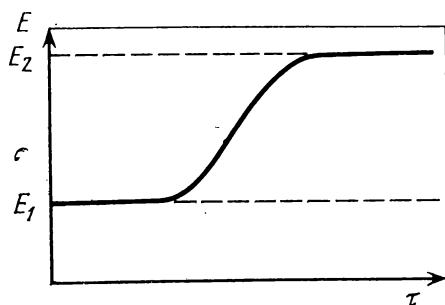
Итак, фундаментальная особенность химических реакций в твердых полимерах состоит в том, что кинетика этих реакций тесно связана с кинетикой молекулярных движений, с релаксационными свойствами, с молекулярной физикой полимера как твердого тела. Рассмотрим теперь, каковы физические механизмы и модели этого уникального явления.

Физические модели

В принципе можно представить две физические модели явления. Первая из них предполагает, что причиной влияния молекулярной физики на химическую кинетику является длинное (по сравнению с продолжительностью химического акта) время структурной релаксации в полимерах [16].

Медленность структурной молекулярной релаксации в полимерах приводит к тому, что за время акта реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения; в результате процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии. Например, при отрыве атома водорода от какого-либо атома углерода в полимерной цепи происходит изменение гибридизации атома углерода, которое сопровождается изменением валентных углов и длин связей. В жидкой или газовой фазе оба акта — отрыв атома водорода и перегибридизация — происходят одновременно, синхронно, в полимерной матрице эти акты могут быть разделенными во времени. Перегибридизация, скорость которой лим-

Рис. V.6. Гипотетическая зависимость энергии активации E химической реакции от временного интервала τ , разделяющего акты реакции и перегибридизации



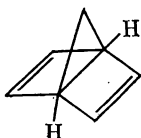
тируется структурной релаксацией, запаздывает относительно элементарного акта переноса атома водорода.

Действительно, наиболее близкими к молекулярным движениям, ответственным за перегибридизацию, являются колебания малых участков полимерной цепи, подобные маятниковым. В полиизобутилене, например, частоты этих движений составляют $3 \cdot 10^{11} \exp(-2000/RT) \text{ с}^{-1}$ [17]; очевидно, что характеристические времена даже таких маломасштабных движений значительно больше характеристического времени элементарного акта переноса атома водорода (10^{-13} — 10^{-14} с).

Таким образом, разделение во времени актов химической релаксации и перегибридизации за счет структурной релаксации эквивалентно увеличению истинной энергии активации; при этом чем больше разделены во времени эти акты, тем выше энергия активации. Схематически ожидаемая зависимость энергии активации от временного интервала τ , разделяющего элементарные акты, показана на рис. V.6. Здесь E_1 — энергия активации реакции при условии, что оба акта происходят одновременно ($\tau \rightarrow 0$); E_2 — энергия активации для разделенных актов ($\tau \rightarrow \infty$). Эта зависимость подтверждается и строгим квантовохимическим расчетом: поверхность потенциальной энергии без учета гибридизации лежит намного выше поверхности, учитывающей изменение гибридизации.

Очевидно, что эффект запаздывания в принципе должен иметь место и в жидкофазных реакциях, однако для них $\tau \rightarrow 0$, и поэтому вклад этого эффекта в энергию активации пренебрежимо мал. В твердофазных реакциях он может стать значительным.

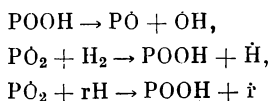
Кинетические эффекты, связанные с затрудненностью или даже полной запрещенностью перегибридизации, обнаруживаются даже в газо- и жидкофазных реакциях. Так, известно, что молекулы с жестко фиксированной геометрией, в которых перегибридизация вообще невозможна, оказываются нереакционноспособными. Например, в молекуле



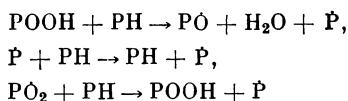
совершенно инертными в реакциях окисления оказываются атомы водорода при третичных атомах углерода, sp^3 -гибридизация которых жестко фиксированна. По этой же причине следует также ожидать низкую реакционную способность молекул таких веществ, как адамантан, циклопропан, трифенилметан и др.

Модель запаздывания перегибридизации трудно проверить; в этом смысле она является гипотетичной, однако многие предсказания и следствия, вытекающие из нее, подтверждаются экспериментально.

Так, согласно этой модели молекулярная динамика полимера должна влиять на химическую кинетику и реакционную способность в тех случаях, когда реакция сопровождается изменением гибридизации атомов в основной цепи полимера, и, очевидно, не должна влиять на реакции, не затрагивающие основную цепь. Например, следует ожидать, что скорости реакций



в твердых полимерах при прочих равных условиях должны быть такими же, как в жидкой фазе, так как для них перегибридизация не связана со структурной релаксацией и, следовательно, $\tau \rightarrow 0$. Напротив, реакции с участием основной цепи полимера



должны протекать с большей энергией активации (для них $\tau > 0$). Наибольшего эффекта следует ожидать в реакциях макрорадикала с макромолекулой; в реакциях макрорадикалов с низкомолекулярными веществами этот эффект должен быть выражен слабее. Эти предсказания в общем согласуются с экспериментальными наблюдениями.

В рамках этой модели находят простое и естественное объяснение многие качественные особенности кинетики радикальных реакций в твердых полимерах: чувствительность кинетики к структуре и морфологии полимера и таким внешним воздействиям (давлению, ориентации, деформации, отжигу, добавкам низкомолекулярных веществ и т. д.), которые изменяют физическую структуру полимера и его релаксационные свойства. Эта модель объясняет многочисленные экспериментальные проявления связи химической кинетики с кинетикой молекулярных движений: низкие значения констант скорости и более высокие энергии активации реакций в твердой фазе по сравнению с газо- и жидкофазными реакциями, зависимость констант скорости от морфологии полимера, кинетическую неэквивалентность химически тождественных радикалов, полихронную кинетику, компенсационный эффект.

В рамках этой модели объясняется различие в активности концевых и срединных макрорадикалов. Известно, что концевые радикалы типа $\sim\text{CN}_2$ весьма активны и быстро превращаются в другие радикалы уже при 100—140 К, тогда как срединные радикалы гораздо более устойчивы и гибнут при температурах на 100—150 К выше [18]. Это связано с тем, что локальная подвижность активного центра концевой макрорадикала значительно превышает подвижность срединных макрорадикалов и, следовательно, эффект замедленности перегибридизации для концевой радикала значительно слабее, чем для срединного.

По этой же причине в твердых полимерах соотношение между скоростями деполимеризации и передачи цепи оказывается другим, чем в газовой или жидкой фазе (в пользу деполимеризации). Действительно, при деполимеризации образуется концевой радикал, а при передаче цепи — срединный. Следовательно, замедленность перегибридизации не должна влиять на скорость деполимеризации и должна замедлять реакцию передачи цепи. Аналогичным образом объясняется рассмотренная выше конкуренция реакций с участием основных и боковых цепей макромолекул.

Степень запаздывания перегибридизации относительно элементарного химического акта (величина τ) должна зависеть от температуры. В самом деле, от температуры зависит скорость структурной релаксации, которая лимитирует перегибридизацию. Наибольшее запаздывание следует ожидать при низких температурах (τ велико). При повышении температуры размораживаются молекулярные движения разного масштаба и конфигурации переходного состояния все более приближаются к наиболее выгодным, при этом τ уменьшается. Чем выше температура, тем более крупномасштабные движения активизируются; это приводит к уменьшению энергии активации с повышением температуры ($\partial E/\partial T < 0$) и, как следствие, к компенсационному эффекту.

Другая физическая модель явления состоит в следующем. Для того чтобы произошла химическая реакция, необходимо строго определенное расположение и ориентация реагирующих частиц и их элементов (например, орбиталей неспаренных электронов и химических связей). Наиболее выгодным для реакции является такое расположение реагентов, которое предшествует или близко к конфигурации переходного состояния (или активированного комплекса) на поверхности потенциальной энергии.

Например, для рекомбинации радикалов необходимо, чтобы орбитали неспаренных электронов были ориентированы вдоль одной оси и расположены на расстоянии порядка 2—3 Å; для реакции передачи атома водорода необходимо, чтобы разрываемая связь располагалась на одной оси с орбиталью неспаренного электрона радикала на расстоянии 2—3 Å, и т. д. Другими словами, необходимо, чтобы состояние, предшествующее реакции (или предстартовое состояние), находилось на координате реакции.

Чтобы достичь такого состояния, нужны переориентации и перемещения реагирующих частиц или их элементов, которые

происходят путем вращательной диффузии. Для этого, в свою очередь, необходима перестройка (реорганизация) локальной структуры в окрестности реагирующих частиц. Ясно, что такая модель (будем называть ее моделью структурно-ориентационного соответствия) в принципе может приводить к зависимости констант скорости реакций от молекулярной подвижности и релаксационных свойств полимера при условии, что лимитирующей стадией реакции является молекулярная организация активированного комплекса, т. е. создание необходимой ориентации реагентов на координате реакции.

Объемы активации и молекулярная организация активированного комплекса

Важным критерием выбора физических моделей и механизмов является объем активации — физико-химический параметр, характеризующий зависимость константы скорости реакции k от внешнего гидростатического давления P :

$$k = k^0 \exp(-Pv^*/RT), \quad (V.4)$$

где v^* — объем активации, равный разности объема активированного комплекса (или переходного состояния реакции) и объемов исходных, реагирующих молекул.

Для большинства жидкофазных реакций в кинетическом режиме объем активации отрицателен, т. е. активированный комплекс имеет меньший молярный объем, чем сумма молярных объемов реагентов. Так, для реакции отрыва атома водорода от спиртов атомарным водородом v^* составляет от $-5,5$ до $-6,7$ см³/моль [19], для присоединения атома водорода к двойной связи v^* также отрицателен и составляет $3-15$ см³/моль [20], в реакции замещения дифенилпикрилгидразила с тиоспиртами v^* изменяется от -13 до -29 см³/моль [21]. Объем активации отрицателен в реакциях атома водорода с углеводородами, димеризации циклопентадиена и других реакциях замещения и присоединения. Все эти реакции ускоряются внешним давлением.

Реакции рекомбинации макрорадикалов в полимерах сильно замедляются давлением [22]. Для примера на рис. V.7 показана зависимость $\lg k$ от давления для рекомбинации макрорадикалов в полиметилметакрилате. Константа скорости сильно падает при небольших давлениях, а затем это падение замедляется. Такое поведение является универсальным для всех исследованных полимеров и объяснялось ранее тем, что при увеличении давления в реакцию включаются релаксационные процессы разного масштаба. Однако, как было показано позднее [23], уменьшение объема активации с ростом давления связано с изменением модуля объемного сжатия (это следует также из $P-V-T$ -диаграмм сжимаемости полимеров).

Объемы активации для рекомбинации макрорадикалов, экстраполированные к $P = 0$, приведены в табл. V. 2. Поскольку ли-

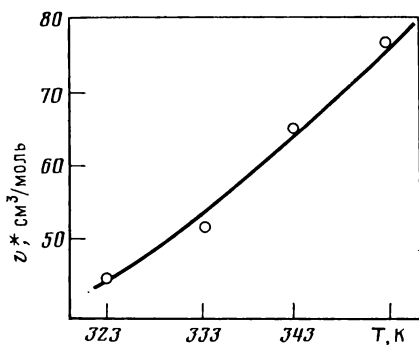
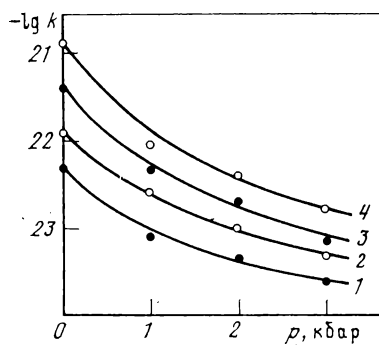


Рис. V.7. Зависимость константы скорости рекомбинации ($\text{см}^3/\text{с}$) макрорадикалов в полиметилметакрилате от давления при 50 (1), 60 (2), 70 (3) и 80° С (4)

Рис. V.8. Зависимость объема активации рекомбинации макрорадикалов в полиметилметакрилате от температуры

митирующей стадией рекомбинации является химическая эстафета, эти объемы относятся к реакции замещения $\dot{P} + RH \rightarrow RH + \dot{P}$.

Для них характерны две особенности: во-первых, в отличие от жидкофазных реакций они положительны; во-вторых, они зависят от температуры, тогда как v^* для жидкофазных реакций в кинетическом режиме не зависит или очень слабо зависит от температуры. Пример температурной зависимости дан на рис. V.8.

Покажем теперь, что эти особенности барических зависимостей скорости относятся к реакции химической эстафеты, а не к диффузионно-контролируемой рекомбинации макрорадикалов.

Таблица V.2. Объемы активации v^* рекомбинации макрорадикалов

Полимер	v^* , $\text{см}^3/\text{моль}$	Интервал температур
Аморфный		
Полиметилметакрилат	42	90—170
	55	50—80
Поликарбонат	45	110—180
Поливинилхлорид	26	80—140
Поливинилацетат	24	60—100
Полиакрилонитрил	26	90—160
Полистирол	66	80—200
Кристаллический		
Полиэтилен	8	80—110
Полиэтилентерефталат	6	50—115
Полипропилен	5	60—110

Во-первых, скорости рекомбинации велики в сравнении со скоростями сегментальной диффузии; различие скоростей особенно велико при высоких давлениях. Во-вторых, известно, что объемы активации для процесса α -релаксации, ответственного за сегментальную диффузию в твердых полимерах, велики и составляют 200—500 см³/моль, что намного больше объемов активации рекомбинации макрорадикалов. В-третьих, даже в кристаллических полимерах, где макрорадикалы локализованы в кристаллах и их миграция осуществляется только путем химической эстафеты, $v^* > 0$, т. е. сохраняется главная особенность барических зависимостей скорости реакций в полимерах. Правда, по абсолютной величине v^* в кристаллических полимерах в 4—5 раз меньше, чем в аморфных, но это связано, по-видимому, с различиями в сжимаемостях аморфных и кристаллических полимеров. В-четвертых, возможным механизмом рекомбинации в полиметилметакрилате является деполимеризация, обеспечивающая миграцию радикала вдоль молекулярной цепи до встречи с другим радикалом на той же или соседней цепи (см. гл. IV). Однако энергия активации деполимеризации около 18 ккал/моль (см. гл. III) и значительно меньше энергии активации гибели радикалов в полиметилметакрилате (12—13 ккал/моль при постоянном объеме [23]).

Таким образом, главным механизмом гибели макрорадикалов является химическая эстафета, т. е. передача атома водорода от макромолекулы к макрорадикалу. Для таких реакций в жидкости $v^* < 0$ и не зависит от температуры, но в твердых полимерах $v^* > 0$ и растет с ростом температуры. Эти два уникальных факта свидетельствуют о том, что в элементарном акте химической эстафеты главную роль играет не химическая стадия — передача атома водорода, а стадия молекулярной организации активированного комплекса этой реакции, т. е. процесс подготовки благоприятного расположения и ориентации реагентов на координате последующей химической реакции передачи атома водорода.

Масштаб кинетических единиц, движение которых обеспечивает молекулярную организацию активированного комплекса, можно установить, сопоставляя активационные объемы реакции с объемами различных типов молекулярных движений. Объемы активации для частот вращения спиновых зондов в полимерах положительны и составляют 20—40 см³/моль (см. гл. VII). С ними почти совпадают объемы активации β -релаксации (20—50 см³/моль, см. гл. VII), близкие к объемам активации реакций. Таким образом, за организацию активированного комплекса химической реакции передачи атома водорода ответственна маломасштабная β -релаксация молекулярных цепей. Совокупность этих данных показывает, что структурно-ориентационные модели элементарного химического акта в твердых полимерах, по-видимому, более реалистичны, чем модель перегибридизации.

В заключение несколько слов об энергетике процесса. На рис. V.9 сопоставлены энергии активации при постоянном объеме (E_v) и постоянном давлении (E_p) для эстафетной реакции в по-

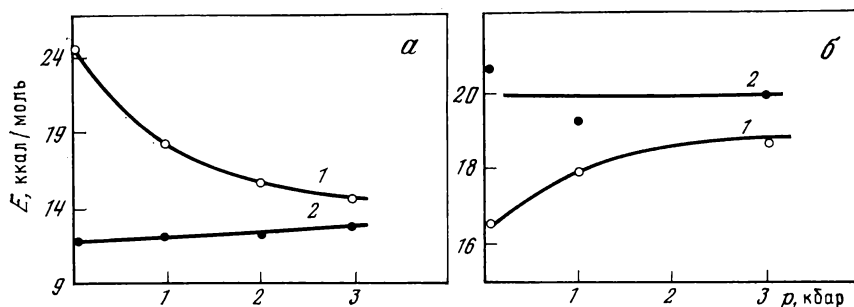


Рис. V.9. Зависимость энергий активации E_p (1) и E_v (2) от давления P
а — для рекомбинации макрорадикалов в полиметилметакрилате; **б** — для димеризации циклопентадиена в жидкой фазе

лиметилметакрилате [23] и димеризации циклопентадиена в жидкости [22]. Для жидкофазной реакции $E_p < E_v$, а для реакции в полимере $E_p > E_v$. Связь этих двух величин дается известным соотношением

$$E_p = E_v + TK\alpha v^*, \quad (\text{V.5})$$

где второе слагаемое имеет смысл работы образования флуктуации активационного свободного объема v^* , необходимого для организации активированного комплекса реакции (α — коэффициент термического расширения, K — модуль объемного сжатия) [23].

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Итак, имеются убедительные указания на то, что лимитирующей стадией химической эстафеты в твердых полимерах является молекулярная организация активированного комплекса. Она включает два важных элемента: 1) создание благоприятного расположения и ориентации реагентов на координате реакции; 2) образование свободного объема активации v^* , чтобы обеспечить в этом объеме движение реагентов с амплитудой и кинетической энергией, достаточными для преодоления активационного барьера. Последнее необходимо в связи с тем, что в преодолении активационного барьера эффективна именно кинетическая энергия, а для этого необходимо движение реагирующих частиц с достаточно большой амплитудой.

Такая физическая картина объясняет главные особенности химических реакций в твердых полимерах. В частности, микроструктурная неоднородность полимерных материалов должна приводить к распределению по объемам активации v^* и, следовательно, к распределению по энергиям активации. Следствием этого распределения является ступенчатая кинетика. Так, методом термостимулированной деполяризации (см. гл. IV) была изучена

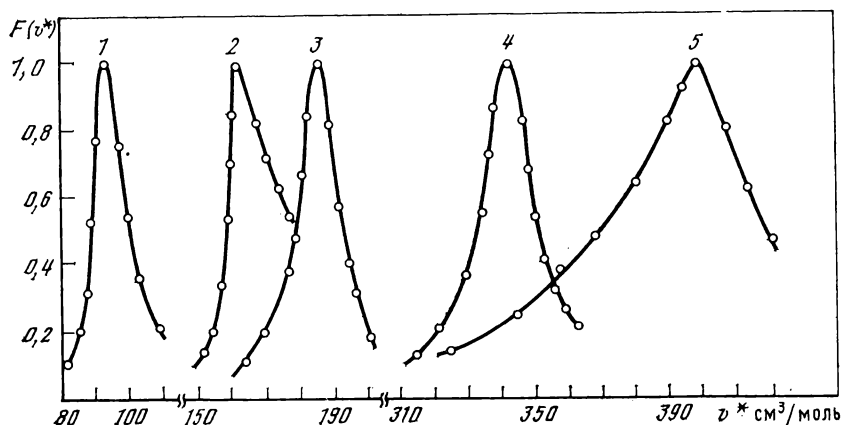


Рис. V.10. Распределение релаксаторов по объемам активации v^*

1 — нейлон-6; 2 — полихлортрифторэтилен; 3 — поливинилацетат; 4 — поливинилхлорид; 5 — полиметилметакрилат

зависимость скорости релаксационных процессов от давления и найдено распределение релаксаторов по объемам активации [24]. Примеры распределений показаны на рис. V.10. Ширина распределения и объем активации в максимуме существенно зависят от природы полимера и возрастают в том же ряду, в котором возрастает температура стеклования T_g . Аналогичное распределение по объемам активации должно существовать и для химических реакций.

Конечно, в настоящее время пока невозможно установить строгие количественные соотношения между частотами молекулярных движений и константами скорости химических реакций, между функциями распределения по частотам, энергиям и объемам активации молекулярных движений и функциями распределения по константам скорости, энергиям и объемам активации химических реакций. Количественные исследования таких соотношений являются задачей будущего в области теории молекулярного разрушения полимеров и практики создания новых полимерных материалов.

Влияние молекулярной динамики на химическую кинетику и реакционную способность — это фундаментальное явление, представляющее большой теоретический и практический интерес. Смысл явления состоит в том, что химия процессов зависит от молекулярной физики, что физика управляет химией, регулирует скорость и направление химических процессов.

Вопрос о физической модели и физических механизмах влияния молекулярной физики на химическую кинетику и реакционную способность частиц в твердых полимерах остается одной из фундаментальных проблем химической физики. За ним стоит ряд важных прикладных аспектов повышения стабильности и долго-

вечности полимерных материалов, от него зависит научно обоснованный выбор путей и принципов стабилизации полимеров.

Физические принципы управления реакционной способностью в твердых полимерах открывают новые физические принципы стабилизации полимерных материалов путем направленной структурно-физической модификации материала (деформации, ориентации, напряжения, регулирования надмолекулярной структуры и морфологии и т. д.).

Традиционные принципы стабилизации полимеров являются преимущественно химическими. Они основаны на введении в полимер веществ, которые вмешиваются в химизм процессов старения: подавляют зарождение кинетических цепей, уменьшают их длину, акцептируют катализатор и т. д.

Методы стабилизации, основанные на этих традиционных принципах, играют ведущую роль при высокотемпературной деструкции, при деструкции в расплаве или в вязкотекучем состоянии материала, а также в полимерных растворах. При стабилизации твердых полимеров традиционные, химические принципы менее эффективны (см. гл. VII). Две причины — низкая диффузионная подвижность частиц и эстафетная миграция валентности — резко снижают эффективность химических стабилизирующих добавок. Поэтому для стабилизации твердых полимерных материалов перспективны структурно-физические методы, основанные на физических принципах. Примеры стабилизации прочности и повышения долговечности полимерных материалов уже были даны в этой главе (более подробно об этом см. в гл. IX).

В простейшем виде идея этих методов состоит в такой структурно-физической модификации материала, которая подавляет молекулярную подвижность в полимере, особенно маломасштабные, высокочастотные движения, ответственные за химические реакции. Снижение молекулярной подвижности уменьшает химическую реакционную способность и повышает стабильность материала. Правда, такая модификация неизбежно сопровождается изменением релаксационного спектра полимера и изменением механических, диэлектрических и других динамических свойств. Часто, однако, это обстоятельство не имеет решающего значения (например, в полимерных покрытиях магистральных трубопроводов). Кроме того, за химические реакции и динамические свойства ответственны различные частотные области релаксационного молекулярного спектра: маломасштабные и высокочастотные движения важны для реакций, а более крупномасштабные и низкочастотные движения обеспечивают динамические свойства.

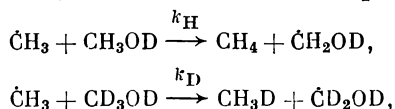
Идеальной с точки зрения стабилизации является такая структурно-физическая модификация полимера, которая подавляет маломасштабные движения, но не затрагивает крупномасштабные; это могло бы обеспечить и химическую стабильность, и сохранность динамических свойств. Конечно, такой идеальный результат трудно реализовать, однако возможности этого подхода к стабилизации еще мало исследованы.

КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

подавляющее большинство радикальных реакций протекает лишь при условии, что энергия реагирующих частиц не меньше энергетического барьера. Однако благодаря квантовым свойствам атомов имеется вероятность неклассического, подбарьерного перехода атомов (туннельный эффект).

Туннельные, или квантовые, эффекты в химических реакциях проявляются обычно лишь при очень низких температурах; они измеримы лишь для самого легкого атома — водорода, для других атомов (в том числе и дейтерия) они пренебрежимо малы. Наиболее яркими признаками туннельного механизма реакций являются очень слабая температурная зависимость константы скорости и аномально большие изотопные эффекты.

Так, кинетика низкотемпературных реакций



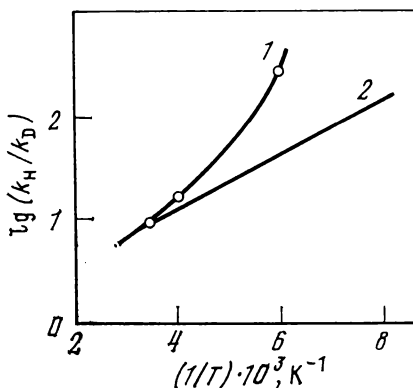
измеренная методом ЭПР по гибели $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ и накоплению радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OD}$ и $\dot{\text{C}}\text{D}_2\text{OD}$, подчиняется уравнению первого порядка по концентрации $\dot{\text{C}}\text{H}_3$; энергия активации равна 0,9 ккал/моль [25]. (Та же реакция в газовой фазе происходит с энергией активации 8,2 ккал/моль.) Предэкспоненциальный множитель равен $1,1 \text{ с}^{-1}$ (вместо обычного значения $10^{12}—10^{13} \text{ с}^{-1}$). Кроме того, наблюдается огромный изотопный эффект: $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \simeq 1000$ при 77 К. Все эти признаки не оставляют сомнений, что перенос атома водорода в этих реакциях происходит по туннельному механизму. Аналогичными признаками обладают низкотемпературные реакции метильных радикалов с ацетонитрилом и метилизоцианатом.

Низкотемпературные реакции атомов водорода с полимерами, нанесенными почти мономолекулярным слоем на аэросил, также обнаруживают признаки туннелирования. Зависимость константы скорости от температуры не подчиняется уравнению Аррениуса; при низких температурах константы скорости не зависят от температуры, а при 80—100 К эффективная энергия активации составляет 0,4—1,0 ккал/моль. Изотопный эффект составляет несколько десятков и даже сотен единиц [26].

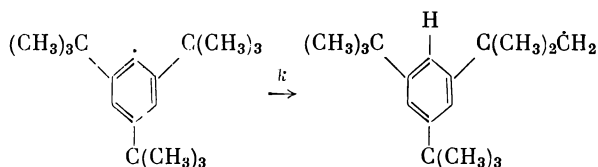
На рис. V.11 показана температурная зависимость отношения констант скоростей $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ в полиметилметакрилате; видно, что при всех температурах ниже 300 К экспериментально наблюдаемый изотопный эффект превосходит теоретически ожидаемый, «классический» кинетический изотопный эффект (последний был рассчитан по формуле $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx \exp(0,15\nu/2kT)$ [27], где ν — частота валентных колебаний разрываемой связи С—Н). Так, при 160 К «классический» кинетический изотопный эффект составляет 45, тогда как экспериментальное значение $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \geq 245$. Более того, зависимость констант от температуры не подчиняется уравнению Аррениуса.

Рис. V.11. Зависимость изотопного эффекта k_H/k_D от температуры

1 — экспериментальные значения; 2 — теоретическая зависимость для классического изотопного эффекта



Квантовые эффекты обнаруживаются не только в низкотемпературных реакциях. Так, гибель сильно экранированных фенильных радикалов в растворах происходит при обычных температурах по реакции внутримолекулярной передачи атома водорода:



В этой реакции наблюдается большой изотопный эффект: стабильность пердейттерорадикала при 243 К в 50 раз превосходит стабильность протонсодержащего радикала, а при 123 К отношение k_H/k_D составляет 13 000 [28]. По-видимому, жестко фиксированное расстояние между свободной валентностью и атомами водорода *о-трет*-бутильной группы подавляет классический надбарьерный перенос атома и тогда начинает преобладать туннельный перенос.

Вероятно, по этой же причине превращение алкильных радикалов в аллильные в ориентированном полиэтилене происходит с низкой энергией активации (4,7 ккал/моль) и низкой предэкспонентой ($0,32 \text{ с}^{-1}$). В монокристаллах полиэтилена гибель алкильных радикалов, локализованных в ламелях, происходит также с низкими энергиями активации (~ 2 ккал/моль) [29]. По-видимому, в этих жестких системах молекулярная подвижность практически отсутствует и классический, надбарьерный перенос атома водорода сильно подавлен, так что туннельный перенос начинает проявляться уже при комнатной температуре и даже выше.

Вообще существенный вклад квантовых эффектов следует ожидать в жестких матрицах или в жестких молекулярных системах (замороженные стекла, кристаллы, молекулы с фиксированной геометрией), где сильно ограничена молекулярная подвижность, так что надбарьерный, активированный перенос атома водорода подавлен и туннельный перенос является преобладающим механизмом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovarskii A., Placek J., Szöcs F. // Polymer. 1978. Vol. 19. P. 1137—1141.
2. Коварский А. Л., Алиев И. И., Гезалов Х. Б. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1982. Т. 24. С. 458—460.
3. Shapiro A. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1965. N 50. P. 181—188.
4. Hill D., O'Donnell J., Pomery P., Whittaker A. // J. Photochem. 1984. Vol. 26. P. 255—267.
5. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. С. 503—509.
6. Петров А. И., Бетехтин В. И., Закревский В. А. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 788—791.
7. Szöcs F., Rostasova O., Tino J., Placek J. // Europ. Polym. J. 1974. Vol. 10. P. 725—727.
8. Szöcs F., Placek J. // Ibid. 1972. Vol. 8. P. 525—528.
9. Szöcs F. // Ibid. 1975. Vol. 11. P. 559—560.
10. Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 642—645.
11. Грива А. П., Денисов Е. Т. // Там же. 1974. Т. 219. С. 640—643.
12. Воскерчян Г. П., Лебедев Я. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 2. С. 310—314.
13. Рогинский В. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. С. 1164—1167.
14. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. С. 496—502.
15. Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1982. Т. 24. С. 391—496.
16. Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1110—1114.
17. Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д. // Журн. структурн. химии. 1961. Т. 2. С. 696—699.
18. Butyagin P. // Pure and Appl. Chem. 1972. Vol. 30. P. 57—76.
19. Pentz R., Farhataziz P., Milner D. // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49. P. 2153—2157.
20. Клишипонт Э. Р., Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Обзоры по химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1972. С. 1—35.
21. Гоппкберг М. Г. Химическое равновесие и скорость химических реакций при высоких давлениях. М.: Химия, 1969. 428 с.
22. High-pressure chemistry / Ed. H. Kelm. N. Y.: Reidel, 1977. 603 p.
23. Коварский А. Л., Алиев И. И. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1983. Т. 25. С. 2293—2299.
24. Kovarskii A., Maksimov S., Buchachenko A. // Polymer. 1986. Vol. 27. P. 1014—1021.
25. Campion A., Williams F. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol. 94. P. 7633—7637.
26. Дубинская А. М., Юсубов Н. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 7. С. 1484—1487.
27. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1969. 416 с.
28. Griller D., Ingold K. // Accounts Chem. Res. 1976. Vol. 8. P. 13—19.
29. Kusumoto N., Yamamoto T., Takayanagi M. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. Vol. 9. P. 1173—1190.

VI

ГЛАВА

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Процессы термоокислительной деструкции полимеров являются универсальными, и их физические и кинетические закономерности необходимо учитывать во всех других видах молекулярного разрушения — при фото- и механодеструкции, при действии электрических зарядов и радиолизе и т. д. По этой причине химическая физика термоокислительного разрушения полимеров имеет особое значение.

СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Физическая структура полимеров сложна, элементы их надмолекулярной организации разнообразны (фибриллы, ламели, аморфные прослойки, регулярно упакованные и свернутые в ламели цепи, проходные макромолекулы и т. д.) (см. гл. I). Где развивается окисление, как локализованы очаги его, какие структурные элементы наиболее уязвимы и нуждаются в защите, как их защищать, каковы основные принципы защиты — эти вопросы наиболее важны в теории и практике разрушения и стабилизации полимерных материалов.

Структурно-физическая микронеоднородность и неравноценность структурных элементов создают неоднородность в пространственном распределении реагентов в полимерном материале (макрорадикалов, дефектных участков макромолекул, концевых групп, гидропероксидов, кислорода, низкомолекулярных продуктов и т. д.). Их локальные концентрации могут значительно отличаться от средних, рассчитанных на весь объем полимера, и это обстоятельство существенно влияет на кинетические закономерности окисления.

Далее, имеется распределение областей и структурных элементов, различающихся частотами и амплитудами молекулярных движений. Как показано в гл. III, это приводит к распределению по реакционной способности, по константам скорости и энергиям активации и в итоге к ступенчатой, полихронной кинетике. Это означает, что пространственная неоднородность и неэквивалентность структурных элементов приводят к кинетической, временной неоднородности процесса.

Третье важное следствие — пространственная локализация окислительных процессов в очагах — «микрореакторах», например, в аморфных прослойках, в межфибрилльных областях и др.

В этом разделе рассмотрены структурно-морфологические особенности окислительных процессов.

В полиэтилене кристаллические области непроницаемы и недоступны для кислорода. Об этом надежно свидетельствуют многие факты. Алкильные и аллильные макрорадикалы, локализованные в кристаллах, не окисляются кислородом [1, 2]; скорость окисления, рассчитанная на единицу объема, и предельное количество поглощенного кислорода уменьшаются в такой же пропорции, в которой растет кристалличность [3, 4]. При низкотемпературном γ -инициированном окислении полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом радиационный выход поглощения кислорода и образования кислородсодержащих продуктов тем ниже, чем выше кристалличность [5]. Растворимость кислорода в полиэтилене пропорциональна объемной доле аморфной фазы полимера [6]. Это справедливо и для изотактического полипропилена: растворимость кислорода в нем S линейно зависит от кристалличности [7]:

$$S = (8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3} (1 - \alpha_{кр}) p_{O_2} \text{ моль/кг,}$$

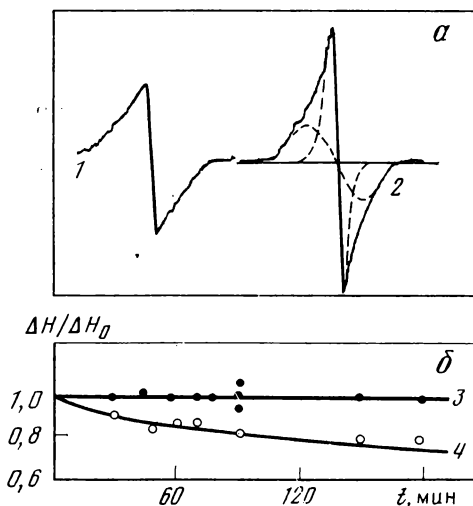
где $\alpha_{кр}$ — степень кристалличности ($0,2 < \alpha_{кр} < 0,7$); при этом растворимость почти не зависит от размеров сферолитов. Эти факты однозначно свидетельствуют о том, что кислород растворяется преимущественно в аморфной фазе.

Вопрос о растворимости кислорода в полимерах чрезвычайно важен. В связи с этим следует отметить разработанный авторами работы [8] оригинальный метод определения растворимости кислорода в полимерах. Образец полимера, предварительно насыщенный кислородом при определенных условиях (давлении кислорода, температуре), быстро замораживают до 77 К и затем радиолизуют при этой же температуре, создавая такую концентрацию алкильных радикалов \dot{R} , чтобы выполнялось условие $[\dot{R}] \gg [O_2]$. Затем образец подогревают до температуры, при которой начинается окисление алкильных радикалов и превращение их в пероксидные. При этих условиях образец выдерживают до тех пор, пока весь растворенный кислород не израсходуется на окисление алкильных радикалов. Предельная концентрация образующихся пероксидных радикалов равна концентрации растворенного кислорода.

Единственное условие этого метода состоит в том, чтобы достигался полный расход растворенного кислорода на окисление алкильных радикалов без гибели их по реакциям рекомбинации, распада и другим побочным путям. При низких температурах, когда диффузия кислорода является достаточно быстрым процессом, это условие обычно выполняется. Метод не требует больших количеств вещества, пригоден для различных типов образцов (пле-

Рис. VI.1. Спектры ЯМР низкого разрешения изотактического полипропилена (а) и изменение ширины линий ЯМР окисленных образцов относительно исходного $\Delta H/\Delta H_0$ в зависимости от времени окисления при 130° С (б)

1 — исходный образец;
2 — окисленный образец (пунктиром показано разделение линии на широкую и узкую компоненты);
3 — для широкой;
4 — для узкой компоненты.
Спектры записаны при 20° С



нок, порошков, волокон, массивных образцов и т. д.) и обладает высокой точностью.

В работе [9] исследованы спектры ЯМР низкого разрешения изотактического полипропилена, подвергавшегося окислительной деструкции; суммарный спектр ЯМР можно разделить на две компоненты (рис. VI.1, а): узкую, принадлежащую «подвижным» протонам, для которых дипольное уширение частично снимается молекулярным движением, и широкую, относящуюся к протонам в жестких областях полимера с ограниченной молекулярной подвижностью. Ширина узкой компоненты сигнала ЯМР в процессе деструкции уменьшается, а широкой — не изменяется (см. рис. VI.1, б), однако с увеличением глубины окисления амплитуда широкой линии уменьшается, а узкой — возрастает. Это означает, что окисление развивается в аморфных областях, а разрушение кристаллов происходит как гетерогенный процесс движения фронта окисления от поверхности в объем кристалла.

На начальных стадиях окисления полипропилена кристалличность и размеры кристаллов возрастают [10]; это тоже означает, что окисление локализовано в аморфной части. Деструктивный распад проходных макромолекул в аморфных прослойках освобождает их и облегчает складывание цепей в кристаллиты. Частичное разрушение и аморфизация кристаллов происходят лишь на более глубоких стадиях окисления.

Таким образом, как и в полиэтилене, окислительные процессы в изотактическом полипропилене локализованы в аморфной фазе. Однако в отличие от полиэтилена алкильные макрорадикалы, генерированные γ -радиолизом в кристаллах полипропилена, превращаются полностью в пероксидные [11]. Это означает, что кристаллы полипропилена проницаемы для кислорода, хотя растворимость его в кристаллах гораздо меньше, чем растворимость в аморфной фазе (по меньшей мере на порядок).

Растворимость кислорода зависит не только от кристалличности полимеров, но и от микроструктуры аморфных или дефектных участков. Так, образцы аморфного полистирола, приготовленные из раствора и имеющие рыхлую дефектную структуру, при одинаковых условиях растворяют в 5—6 раз больше кислорода, чем плотные образцы, полученные из расплава [8].

Аномальное поведение обнаруживает поли-4-метилпентен. Плотность упаковки его макромолекул в кристаллической фазе значительно ниже, чем в полиэтилене и полипропилене (табл. VI.1). При 25° С плотность кристаллов поли-4-метилпентена даже меньше, чем плотность аморфной фазы.

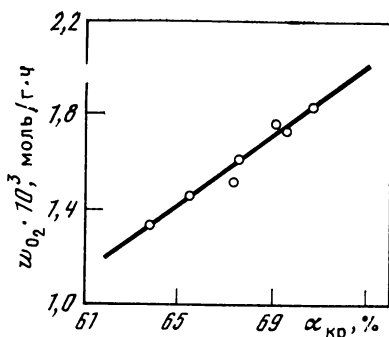
Таблица VI.1. Физические свойства полимеров

Полимер	Конформация макромолекул в кристалле	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³ , при 25° С		Проницаемость кислорода $P \cdot 10^{10}$, см ³ /(см ² · с · см рт. ст)
				кристаллическая фаза	аморфная фаза	
Полиэтилен	Плоский зигзаг	—70	138	1,0	0,85	0,51
Полипропилен	Спираль 3 ₁	—10	180	0,94	0,85	2,3
Поли-4-метилпентен	Спираль 7 ₂	+20	245	0,83	0,84	42,3

С помощью анализа спектров времен аннигиляции позитронов исследованы структурные изменения в образцах полиметилпентена, окисленных при различных температурах (120—170° С) [12]. В спектрах наибольший интерес представляют две компоненты, чувствительные к окислению: долгоживущая с $\tau = 2,64$ нс, относящаяся к аннигиляции орто-позитрония, захваченного в крупных дефектах объемом $\sim 200 \text{ \AA}^3$, и компонента с временем жизни $\tau = 0,9$ нс, обусловленная аннигиляцией орто-позитрония в вакансиях кристаллической фазы с объемом 30 \AA^3 . Из температурно-временной зависимости интенсивностей этих компонент установлено, что заметное увеличение числа крупных дефектов структуры ($\sim 200 \text{ \AA}^3$) в аморфной фазе полимера начинается при температуре 120° С, а образование и накопление мелких дефектов ($\sim 30 \text{ \AA}^3$) в кристаллической фазе начинается при более высоких температурах ($\sim 140\text{—}150^\circ\text{C}$), т. е. кристаллические области полиметилпентена более устойчивы к окислению, чем аморфные. Об этом свидетельствует также различие в энергиях активации накопления дефектов в аморфных и кристаллических областях — 22 и 37 ккал/моль соответственно.

Известно, что температура плавления полимера резко понижается при окислении [13], т. е. кристаллы подвергаются окислению и совершенство их структуры нарушается. С другой стороны, известно, что стационарная скорость автоокисления полимера растет линейно с ростом его кристалличности (рис. VI.2), т. е. окисление кристаллов происходит даже быстрее, чем окисление аморфной

Рис. VI.2. Зависимость скорости окисления полиметилпентена w_{O_2} от степени кристалличности полимера $\alpha_{кр}$



фазы [14]. Эти на первый взгляд противоречивые факты объясняются тем, что инициирование окисления в кристаллах происходит медленнее, чем в аморфной фазе, однако стационарная скорость окисления кристаллов выше аморфной фазы из-за того, что в кристаллах мала константа скорости квадратичного обрыва кинетических цепей и, как следствие, увеличивается и длина цепи, и стационарная скорость окисления.

В работах [15—18] исследовано озонирование монокристаллов полиэтилена, полиалкеномеров и гуттаперчи. В полиэтилене двойные связи находятся в концевых группах макромолекул; 90% их исключено из объема и расположено на поверхности монокристалла, поэтому они быстро подвергаются озонированию. Остальные 10% двойных связей находятся в кристалле в виде дефектов и не поддаются озонированию, т. е. кристаллические элементы структуры недоступны для озона. Напротив, в полиалкеномерах и гуттаперче озонирование двойных связей идет и на поверхности, и внутри кристалла; при этом кристалл не разрушается. И в гуттаперче, и в полиалкеномерах озонолиз прекращается, когда затрагивается около 80% двойных связей; при этом образуются устойчивые к озону олигомеры (димеры и тримеры). Очевидно, кристаллы гуттаперчи и полиалкеномеров доступны для озона, так как параметры кристаллической ячейки для них существенно больше, чем для кристалла полиэтилена [19].

Окисление полимеров сопровождается изменением их структурно-физических свойств — кристалличности, молекулярной подвижности, прочности и т. д. В полипропилене, как уже было сказано, в начале окисления кристалличность немного увеличивается, при глубоком окислении степень кристалличности и размеры кристаллитов уменьшаются, т. е. кристаллическая фаза разрушается.

В напряженных образцах нарушается ориентация кристаллических областей: уменьшается число кристаллов с определенной пространственной ориентацией осей кристаллической решетки, изменяется форма кривой распределения осей кристаллов относительно оси ориентации. Разориентация кристаллов объясняется релаксацией напряжений, возникающих в полимере за счет окислительной деструкции макромолекул в аморфной, межкуристаллитной области [10].

Термическая деструкция ароматического поликарбоната (пиролиз в вакууме при 500° С) сопровождается потерей метильных

групп в полимере и возрастанием жесткости полимера за счет образования полифениленовых структур; доказательством является уширение линии ЯМР поликарбоната после деструкции [20]. Противоположная картина наблюдается при термоокислительной деструкции полиамида: уменьшение ширины линии ЯМР и ее второго момента свидетельствует о разрыхлении структуры и увеличении молекулярной подвижности. Кроме того, в полиамиде имеются две структурно различающиеся области, одной из которых принадлежит узкая линия ЯМР, другой — более широкая. После термоокислительной деструкции узкая линия более интенсивна, чем у исходного образца, что подтверждает разрыхление структуры и свидетельствует о преобладании деструкции макромолекул над процессами сшивания [21].

В большинстве каучуков ширина линии ЯМР при окислении увеличивается за счет структурирования. В работах [22, 23] разработан метод, основанный на анализе изменений ширины линии ЯМР при окислении каучуков. В исходном, неокисленном каучуке линия ЯМР имеет лоренцеву форму; при окислении создаются поперечные связи, узлы разветвления, сшивки, поэтому форма линии отклоняется от лоренцевой, линия уширяется, амплитуда ее уменьшается.

В присутствии антиоксидантов исходная структура сохраняется и уменьшение амплитуды сигнала ЯМР задерживается на некоторый «период индукции». Продолжительность его коррелирует с продолжительностью периода индукции, измеренного по поглощению кислорода. Таким образом, ЯМР оказывается чувствительным инструментом измерения эффективности различных антиоксидантов в процессах окисления каучуков. Другие применения ЯМР в исследовании структурно-физических изменений при старении и стабилизации полимеров даны в книге [24].

Влияние термоокислительного разрушения на молекулярную подвижность в силоксановом каучуке исследовано в работе [25]. Окисление проводилось в динамическом режиме нагрева (3 град/мин) на воздухе. В окисленные образцы вводился спиновый зонд, для которого измерялось при комнатной температуре время вращательного движения τ (см. гл. II). Спектры ЭПР зонда в окисленных при разных температурах образцах приведены на рис. VI.3, *а*. Зависимость τ от температуры нагрева показана на рис. VI.3, *б* для ненаполненного каучука и каучука, наполненного белой сажей.

При нагревании образцов ненаполненного каучука до 300° С τ лишь слегка падает; при этом слегка уменьшается молекулярная масса каучука. В интервале 300—430° С τ резко возрастает, проходит через максимум и снова падает. По-видимому, при 300—380° С проходит сильное структурирование, а при 380—430° С образующаяся сетка разрушается. Спектр ЭПР спинового зонда в окисленных при этих температурах образцах является сложным: в нем присутствуют линии «замороженных», неподвижных радикалов (рис. VI.3, *а*). Это свидетельствует об образовании неод-

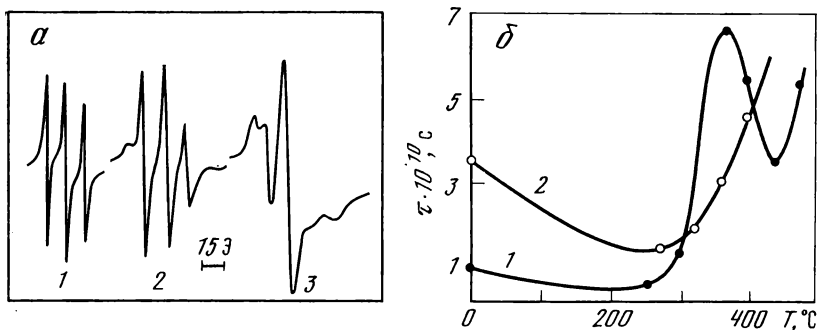


Рис. VI.3. Спектры ЭПР радикала-зонда при 25° С в образцах силикоанового каучука, окисленного при 300° (1), 390 (2) и 500° С (3) (а), и зависимость времени вращения зонда от температуры нагрева ненаполненного (1) и наполненного (2) каучука (б)

породной сетки, о развитии структурной микронеоднородности. Дальнейшее окисление (выше 430° С) вызывает резкое увеличение τ , что связано с новым интенсивным структурированием.

В наполненном каучуке τ выше, чем в ненаполненном, т. е. наполнение снижает молекулярную подвижность (рис. VI.3, б). С повышением температуры нагрева τ сначала падает (до 300° С) из-за уменьшения молекулярной массы, а затем монотонно возрастает (до 450° С) из-за структурирования. Этот пример показывает широкие возможности метода спигового зонда для установления структурно-физических изменений, сопровождающих процессы окисления полимеров, и для диагностики процессов деструкции и сшивания.

Этот метод был использован также для исследования структурных превращений при термическом разрушении поликарбоната (100—140° С), которое сопровождается увеличением плотности, ростом τ и уменьшением относительного удлинения и разрушающего напряжения [26]. Изменение физико-механических свойств полимера при старении обусловлено образованием более жесткой структуры.

Помимо «микролокализации» процесса окисления в аморфной или кристаллической фазе полимерного материала, иногда наблюдают локализацию на более макроскопическом уровне. Так, окисление ориентированного полипропилена локализовано в поверхностных микротрещинах, которые имеют форму дуг, вытянутых перпендикулярно оси ориентации [27]. В ходе окисления с вогнутой стороны микротрещины развиваются зоны глубокого окисления, которые имеют четкую границу раздела с окружающей поверхностью и значительно более низкую температуру плавления (на 6—10°). Авторы работы [27] объяснили такую локализацию инициированием окислительного процесса в поле локальных механических напряжений, возникающих в поверхностных слоях микротрещин.

Макроскопическая локализация процесса окисления в полипропилене была обнаружена в работе [28]. «Проявление» мест локализации производилось путем обработки окисленной пленки двуокисью серы, которая реагирует с гидропероксидными группами полимера, окрашивая места их локализации. Оказалось, что уже в периоде индукции окисление сосредоточено в пятнах диаметром 1—200 мкм. Центрами очагов окисления могут быть включения микрочастиц металлического железа или его оксидов, попавших в полимер при технологической переработке (например, при экструзии).

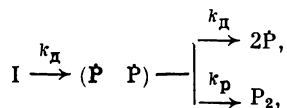
ИНИЦИИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

Образование свободных радикалов, т. е. зарождение кинетических цепей, является ключевой стадией цепных процессов. Распространенным способом стимулирования цепных радикальных реакций является использование инициаторов, которое позволяет проводить цепной процесс с большой скоростью даже при невысоких температурах.

С точки зрения стабилизации полимеров инициирование окисления является нежелательным процессом, однако оно часто используется и в научных, и в технических целях. В первом случае инициированное окисление позволяет измерять количественно константы скорости продолжения и обрыва кинетических цепей окисления и делать заключения о реакционной способности полимеров и ингибиторов. Во втором случае инициирование является методом модификации полимерных материалов (сшивание, деструкция и т. д.).

При распаде одной молекулы инициатора образуется радикальная пара, которая в принципе может дать начало двум кинетическим цепям. Однако радикальная пара ограничена молекулами среды, которые создают плотное окружение, называемое обычно клеткой. Плотность среды, окружающей пару, создает препятствия для быстрого диффузионного разделения радикалов, поэтому часть образовавшихся пар гибнет путем рекомбинации радикалов без выхода их в объем. Отношение количества свободных радикалов, вышедших из клетки в объем и иницировавших цепи, к общему числу образовавшихся радикалов называется эффективностью инициирования δ , или вероятностью зарождения цепей.

В простейшем случае распад инициатора с константой скорости k_d и инициирование описываются схемой



где I — молекула инициатора; $(\dot{P} \ \dot{P})$ — радикальная пара в клетке; k_d и k_p — вероятности диссоциации радикальной пары и ее

гибели (путем рекомбинации или диспропорционирования радикалов) соответственно.

Скорость зарождения цепей, т. е. скорость выхода радикалов, определяется кинетическим уравнением

$$w_i = \frac{d[\dot{R}]}{dt} = \frac{2k_d}{k_d + k_p} k_d [I] = k_i [I]. \quad (\text{VI.1})$$

Константа скорости иницирования $k_i = 2\delta k_d$, где $\delta = k_d/(k_d + k_p)$; чтобы найти k_i , необходимо знать величины δ и k_d .

Для определения констант скорости и эффективности иницирования используют разные методы. Так, скорость распада перекисных соединений определяют путем химического анализа по расходу исследуемой перекиси. Скорость распада азосоединений измеряют либо спектрофотометрически, либо по выделению азота.

Для определения скорости иницирования наибольшее распространение получил ингибиторный метод. Идея его основана на том, что в исследуемую реакцию вводится эффективный ингибитор, реагирующий с радикалами системы, и скорость зарождения радикалов определяется по скорости расходования ингибитора. Теоретические основы ингибиторного метода даны в работах [29, 30].

Если в системе, в которой генерируются свободные радикалы, присутствует ингибитор, то обрыв цепей происходит линейно (на молекулах ингибитора) и квадратично (путем рекомбинации или диспропорционирования радикалов):

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt} = w_i - f k_a [IH] - k[\dot{R}]^2, \quad (\text{VI.2})$$

где w_i — скорость иницирования; $[IH]$ — концентрация ингибитора; k_a — константа скорости взаимодействия радикалов с ингибитором; f — стехиометрический коэффициент, учитывающий, сколько радикалов погибает на одной молекуле ингибитора. Под \dot{R} здесь можно понимать любой радикал: либо алкильный (как в процессах иницированной полимеризации), либо пероксидный (в процессах окисления).

Скорость расходования ингибитора определяется выражением

$$-\frac{d[IH]}{dt} = \frac{k_a [IH]}{2k} \{(f^2 k_a^2 [IH]^2 + 4k w_i)^{1/2} - f k_a [IH]\}. \quad (\text{VI.3})$$

При больших концентрациях ингибитора (когда $f^2 k_a^2 [IH]^2 \gg 4k w_i$) все радикалы гибнут только на ингибиторе и

$$-\frac{d[IH]}{dt} = \frac{w_i}{f}. \quad (\text{VI.4})$$

Если скорость зарождения радикалов w_i постоянна, то

$$[IH] = [IH]_0 - (w_i/f)t, \quad (\text{VI.5})$$

т. е. ингибитор расходуется с постоянной скоростью w_i/f .

Концентрация радикалов \dot{R} , ведущих процесс, в присутствии ингибитора низка, и скорость процесса мала. Когда весь ингиби-

тор израсходуется, скорость процесса резко увеличивается. Этот момент окончания периода индукции определяется из уравнения (VI.5) при условии $[IH] = 0$;

$$\tau = f/[IH]_0/w_i, \quad (VI.6)$$

где τ — продолжительность периода индукции. Ясно, что период индукции линейно связан с начальной концентрацией ингибитора; коэффициент пропорциональности равен f/w_i . Величина f определяется независимо; для большинства ингибиторов она равна двум [30]. Зная w_i и k_d , из уравнения (VI.1) находят константу скорости инициирования k_i и эффективность инициирования δ .

Ингибиторный метод применяется в разных вариантах. В качестве инициатора обычно используют пероксиды бензоила, лаурила, третичного бутила, кумила, дициклогексилпероксидикарбонат, ди-*трет*-бутилпероксат, азо-*бис*(изобутиронитрил) и т. д.; в качестве ингибиторов — фенолы, ароматические амины, хиноны, стабильные нитроксильные радикалы и др. [31].

Эффективность инициирования зависит от многих причин — от природы инициатора и образующихся из него радикалов, от химической природы и вязкости матрицы, от способа инициирования (термическое, фото- или радиационное иницирование), от температуры. Поэтому для каждой системы обычно независимо определяют скорость инициирования. В настоящее время имеется большой материал по скоростям инициирования различными инициаторами в жидкой фазе [31]; данные по инициированию в твердых полимерах немногочисленны.

Для инициирования окислительных процессов в твердых полимерах характерны две особенности: во-первых, константы скорости распада инициатора k_d в твердой фазе, как правило, немного меньше, чем в жидкости; во-вторых, эффективность инициирования в твердом теле значительно ниже, чем в жидкости. Обе эти особенности обусловлены низкой молекулярной подвижностью в полимерах, т. е. высокой локальной вязкостью среды, препятствующей диссоциации радикальной пары.

Так, в твердом полистироле [32] распад азо-*бис*(изобутиронитрила) происходит с константой скорости

$$k_d = 8,6 \cdot 10^{14} \exp(-30800/RT) \text{ с}^{-1},$$

а в этилбензоле — с константой

$$k_d = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800/RT) \text{ с}^{-1}.$$

Эффективность инициирования δ в твердом полистироле равна 0,03, а в этилбензоле — 0,60. Эффективность инициирования пероксидом пальмитиновой кислоты в твердом полистироле равна 0,20, в этилбензоле — 0,55; для дициклогексилпероксидикарбоната величины δ составляют соответственно 0,36 и 0,70 [32]. При распаде пероксида бензоила в полистироле и поливинилхлориде $\delta = 0,5 \div 0,6$ [33], при распаде пероксида лаурила в полистироле $\sim 0,3$ (80° C), а при распаде азо-*бис*(изобутиронитрила) $\delta \simeq$

$\simeq 0,04 \div 0,05$ [34]. Данные по распаду инициаторов в разных полимерах и выходе радикалов приведены в табл. V.2 [35].

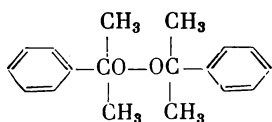
В твердых полимерах (и вообще в очень вязких системах) наряду с диффузией существенную роль играет эстафетный механизм выхода радикалов из клетки. Полезно оценить соотношение вкладов этих двух механизмов.

Диффузионное перемещение низкомолекулярных частиц в полимерах происходит с коэффициентами диффузии $D = 10^{-7} \div 10^{-10}$ см²/с. Выход радикалов из клетки путем взаимодействия со стенками клетки (например, за счет отрыва атома водорода) также можно описать константой «химической» диффузии, которая связана с константой скорости отрыва атома водорода соотношением $D = \frac{1}{6} \lambda^2 k'$, где λ — шаг эстафеты; k' — частота реакции отрыва атома водорода, равная произведению константы скорости этой реакции k на концентрацию полимера $[PH]$.

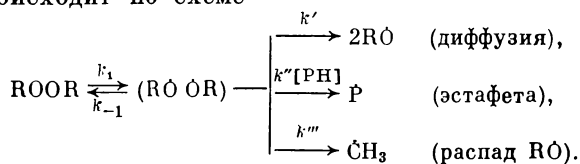
Подставив в это уравнение обычные значения $\lambda \simeq 5 \text{ \AA}$ и $[PH] \simeq 10^{22}$ см⁻³, получим $D \simeq 4 \cdot 10^8 k$. Таким образом, чтобы выход радикалов из клетки по эстафетному механизму мог конкурировать с диффузионным механизмом, k должно иметь величину $10^7 - 10^4$ л/(моль·с). Ясно, что для подвижных частиц ($D \geq 10^{-7}$ см²/с) преобладает диффузионный механизм; только в случае самых реакционноспособных радикалов химический механизм может играть заметную роль.

Выход из клетки менее подвижных частиц, по-видимому, осуществляется по обоим механизмам, причем относительный вклад их определяется реакционной способностью частиц и их подвижностью.

Для некоторых инициаторов наряду с диффузией и эстафетой важную роль в иницировании играет распад первичных радикалов. Так, распад пероксида кумила



происходит по схеме



Эффективность иницирования определяется суммарным вкладом всех трех процессов — диффузии, эстафеты и распада алкоксильного радикала с образованием радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, который превращается в метан. Основной вклад в эффективность иницирования вносит распад радикала $\text{RO} \cdot$; диффузия его из клетки составляет лишь небольшой (на порядок меньший) вклад в общую величину δ .

Таблица VI.2. Константы скорости распада (k или k_i) и эффективность инициаторов (δ) в полимерах

Инициатор	Полимер	T, K	k_i или k , с ⁻¹	δ
Азо-бис(изобутиронитрил)	Полистирол	333—353	$k_i = 5,5 \cdot 10^{13} \exp(-128/RT)$	0,05 *
	Полиэтилен	335	$k_i = 0,8 \cdot 10^{-7}$	0,005
	»	343	$k_i = 0,3 \cdot 10^{-6}$	0,006
	»	363	$k_i = 9,3 \cdot 10^{-6}$	0,02
	»	365,5	$k_i = 4,7 \cdot 10^{-5}$	0,07
Перекись бензоила	Полипропилен	333—358	$k_i = 5,1 \cdot 10^{17} \exp(-154/RT)$	0,05 *
	Полистирол	329—355	$k_i = 2,6 \cdot 10^{17} \exp(-150/RT)$	—
	»	355—371,5	$k_i = 6,7 \cdot 10^{13} \exp(-126/RT)$	—
	Полиэтилен	365	$k_i = 4,5 \cdot 10^{-5}$	—
	Полипропилен	365	$k_i = 4,5 \cdot 10^{-5}$	—
	»	360	$k_i = 5,9 \cdot 10^{-5}$	—
	»	344—365	$k = 8,4 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	0,14—0,62
	»	340—360	$k = 4,5 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	—
	»	349—383	$k = 8,4 \cdot 10^{13} \exp(-124/RT)$	0,18—0,59
	Полибутен-1			

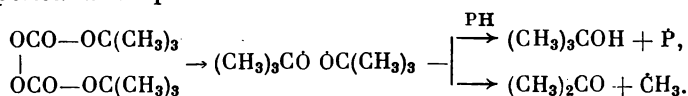
Таблица VI.2 (окончание)

Инициатор	Полимер	T, K	k_i или k , с ⁻¹	δ
Перекись бензоила	Поли-4-метилпентен-1	344—365	$k = 7,0 \cdot 10^{13} \exp(-122/RT)$	0,012—0,05
	Полиэтилакрилат	358—383	$k = 8,0 \cdot 10^{13} \exp(-123/RT)$	—
	Поливинилхлорид	337—350	$k = 4,55 \cdot 10^{20} \exp(-170/RT)$	—
	»	350—363	$k = 6,9 \cdot 10^{18} \exp(-162/RT)$	—
	»	363—371,5	$k = 4,2 \cdot 10^{15} \exp(-136/RT)$	—
Перекись кумила	Полиэтилен	382—391	$k_i = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-157/RT)$	—
	Полипропилен	373—395	$k_i = 1,4 \cdot 10^{13} \exp(-135/RT)$	—
Ди- <i>tert</i> -бутилпероксидат	»	388	$k_i = 8,4 \cdot 10^{-6}$	—
	»	298	—	0,014
	»	308	—	0,033
	»	318	—	0,061
	»	328	—	0,15
Перекись пальмитиновой кислоты	Полистирол	333—353	$k_i = 2,1 \cdot 10^{14} \exp(-127/RT)$	—
	»	353	—	0,33
Перекись лауриновой кислоты	Полиэтилен	353	—	0,46

Примечание. E дано в кДж/моль.

* При 353 К.

В последнее время широкое распространение получил удобный инициатор — ди-*трет*-бутилпероксалат $(\text{CH}_3)_3\text{COCO}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, который распадается при сравнительно низких температурах (20—60° С). В атактическом полипропилене при 45° С период полураспада его составляет 43,5 мин [36]. Схема распада ди-*трет*-бутилпероксалата проста:



Как и в случае пероксида кумила, иницирование осуществляется за счет реакций радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ с полимером и распада их с образованием метильного радикала.

Экспериментальное измерение эффективности иницирования окислительных процессов в твердых полимерах — задача трудная, сопряженная с возможностью значительных ошибок, поэтому необходимо найти способ вычислять эффективность иницирования теоретически исходя из релаксационных свойств полимера.

Пусть инициатор создает радикальную пару, вероятность выхода радикалов из которой равна, по определению,

$$\delta = k_d/(k_d^* + k_p), \quad \text{или} \quad \delta = k_d/k_p,$$

так как $k_d \ll k_p$. Основное приближение теории состоит в том, что вращение низкомолекулярных частиц в полимере управляется сегментальными движениями и поэтому динамику радикальной пары можно характеризовать динамикой спиновых зондов.

Тогда константу скорости диссоциации пары k_d можно определить как

$$k_d = \tau^{-1} = 6D_{\text{тр}}/x^2, \quad (\text{VI.7})$$

где τ — время перемещения радикала из пары на расстояние x , достаточное для того, чтобы считать пару разделенной, диссоциировавшей; $x^2 = 6D_{\text{тр}}\tau$, где $D_{\text{тр}}$ — коэффициент трансляционной диффузии радикала.

Предположим, что лимитирующей стадией рекомбинации является вращение радикалов в паре; необходимое для того, чтобы радикалы приняли ориентацию, удобную для рекомбинации пары. Тогда

$$k_p = \varphi\nu_{\text{вр}}, \quad (\text{VI.8})$$

где φ — коэффициент пропорциональности, близкий к единице; $\nu_{\text{вр}}$ — частота вращения.

Трансляционная и вращательная диффузии низкомолекулярных частиц в твердых полимерах связаны соотношением (см. гл. VII)

$$D_{\text{тр}} = \alpha D_{\text{вр}}^{\beta}, \quad (\text{VI.9})$$

где $D_{вр} = 1/6 \nu_{вр}$. Подставляя эти соотношения в определение δ , получаем

$$\delta = (\alpha/6^{\beta-1} x^2 \varphi) \nu^{\beta-1}. \quad (VI.10)$$

Используем теперь параметры динамики спинового зонда. Например, в полипропилене $\alpha = 2 \cdot 10^{-27} \text{ см}^2$, $\beta \simeq 2$ (см. гл. VII), тогда

$$\delta = (\alpha/6 x^2 \varphi) \nu_{вр}. \quad (VI.11)$$

Приняв $x = 3 \text{ \AA}$, $\varphi = 1$, из уравнения (VI.11) получаем

$$\delta = 3 \cdot 10^{-11} \nu_{вр},$$

т. е. эффективность инициирования в полипропилене должна быть линейно связана с частотой вращения радикалов (или спиновых зондов).

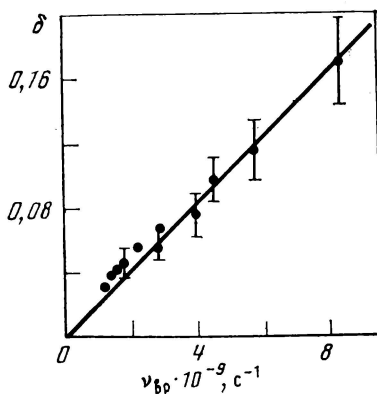
На рис. VI.4 представлена зависимость экспериментально измеренной величины δ при распаде гидропероксида полипропилена от частоты вращения спинового зонда в тех же образцах и при тех же условиях [37]. Она удовлетворяет уравнению (VI.11); более того, экспериментальное значение коэффициента пропорциональности между δ и $\nu_{вр}$ ($2 \cdot 10^{-11} \text{ с}$) отлично совпадает с теоретическим значением ($3 \cdot 10^{-11} \text{ с}$), т. е. из молекулярной динамики можно теоретически оценивать эффективность инициирования реакций в твердых полимерах.

Заметим, что уравнение (VI.10) позволяет предсказать температурную зависимость эффективности инициирования. Так, в полипропилене $\beta = 2$, поэтому $\delta \sim \nu_{вр}$ и должно возрасти с повышением температуры. Энергия активации для δ должна сов-

Таблица VI.3. Экспериментальные и теоретические значения δ

Полимер	Характеристика полимера	T, °C	$\delta_{\text{эксп}}$	$\delta_{\text{теор}}$
Полипропилен	Кристалличность 60%	65	0,043 ($E = 5,6 \text{ ккал/моль}$)	0,015 ($E = 6,9 \text{ ккал/моль}$)
	Изотактический	120	0,035	0,061
	Изотактический	130	0,026	0,061
		140	0,044	0,075
			0,056	0,095
Полиэтилен	Низкого давления	100	0,100	0,043
	Высокого давления	100	0,110	0,043
		110	0,50	0,046
		120	0,027	0,050
Полиметилпентен	Кристалличность 43%	150	$0,05 \pm 0,2$	0,120

Рис. VI.4. Зависимость вероятности выхода радикалов δ при распаде гидроперекиси полипропилена (65° С) от частоты вращения радикала-зонда $\nu_{\text{вр}}$ в полимере



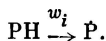
падать с энергией активации вращения спинового зонда. Действительно, эксперимент подтверждает это предсказание: энергии активации, измеренные независимо для δ и для вращения спинового зонда в полипропилене, довольно близки (табл. VI.3).

В полиэтилене $\beta \simeq 1$, т. е. δ не зависит от частоты вращения спинового зонда (т. е. от частоты сегментальных движений) и, следовательно, не должно зависеть от температуры. Действительно, при распаде гидропероксидных групп полиэтилена было найдено, что эффективность иницирования почти не зависит от температуры (или даже слегка уменьшается с повышением температуры). Вообще для полимеров с $\beta > 1$ следует ожидать увеличение вероятности иницирования с повышением температуры, для полимеров с $\beta \leq 1$ можно ожидать обратную зависимость.

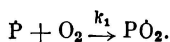
В табл. VI.3 сопоставлены экспериментальные и расчетные значения δ [37]; учитывая приближенность расчета, можно считать, что согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительно и точность теоретических оценок вполне достаточна для их практического использования.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

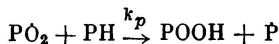
Известно, что иницированное жидкофазное окисление углеводородов при сравнительно низких температурах является цепным неразветвленным процессом с квадратичным обрывом кинетических цепей. Кинетические закономерности иницированного окисления полимеров тождественны закономерностям жидкофазного окисления. Зарождение кинетических цепей происходит путем генерации макрорадикалов:



Далее макрорадикал превращается в перекисный:



Продолжение кинетических цепей происходит по реакции



и обрыв — по реакции



Таким образом, в актах инициирования и рекомбинации на каждый акт инициирования поглощение кислорода составляет 0,5 молекул. Если радикал инициатора, прежде чем начать кинетическую цепь, присоединяет молекулу кислорода, то эта величина составляет 1,5. Возможны и промежуточные случаи, поэтому скорость поглощения кислорода в актах инициирования и обрыва равна

$$-\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_1 = aw_i, \quad (\text{VI.12})$$

где $0,5 \leq a \leq 1,5$.

Скорость поглощения кислорода в актах продолжения (и следовательно, скорость образования гидропероксида) равна $k_p [\text{PO}_2] \cdot [\text{PH}]$. В стационарных условиях, при квадратичном обрыве кинетических цепей $k_t [\dot{\text{P}}\text{O}_2]^2 = w_i$, $[\dot{\text{P}}\text{O}_2] = w_i^{1/2} k_t^{-1/2}$ и скорость поглощения кислорода в актах продолжения равна

$$-\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt}\right)_2 = w_{\text{POOH}} = w_i^{1/2} k_p [\text{PH}] k_t^{-1/2}, \quad (\text{VI.13})$$

где скорость инициирования $w_i = 2\delta k_d [\text{I}]$; δ — эффективность инициирования; k_d — константа скорости распада инициатора; $[\text{I}]$ — его концентрация.

Длина кинетической цепи, т. е. число молекул поглощенного кислорода (или образовавшегося гидропероксида) на одну кинетическую цепь, равна

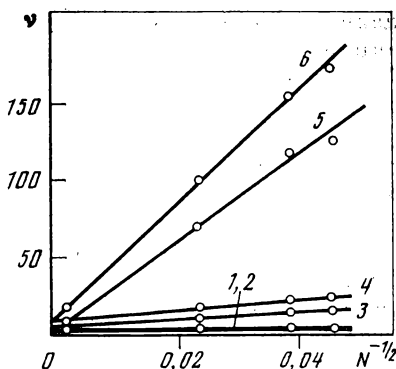
$$\nu = w_{\text{POOH}}/w_i = k_p [\text{PH}] k_t^{-1/2} w_i^{-1/2}. \quad (\text{VI.14})$$

Скорость образования продуктов в актах рекомбинации равна $k_t [\dot{\text{P}}\text{O}_2]^2 = w_i$, и следовательно, число молекул продуктов, проходящее на одну кинетическую цепь, не должно зависеть от скорости инициирования.

Кинетические закономерности окисления аморфного полипропилена полностью согласуются с этими предсказаниями (независимо от способа инициирования — термического или радиационно-химического). Для примера на рис. VI.5 приведен радиационный выход (т. е. длина кинетической цепи) различных продуктов окисления полипропилена в зависимости от величины $N^{-1/2}$, где N — мощность дозы, пропорциональная w_i [38]. Видно, что поглощение кислорода и выход гидропероксида пропорциональны $N^{-1/2}$ [в согласии с уравнением (VI.14)], а выходы остальных продуктов (спиртов, кетонов, пероксидов) и разрывы молекулярных цепей не зависят от мощности дозы. Это значит, что гидропероксид образуется в актах продолжения кинетических цепей, а остальные продукты — в актах инициирования или квадратичного обрыва кинетических цепей.

Рис. VI.5. Зависимость длины ν кинетической цепи радиационно-химического окисления полипропилена от мощности дозы N

- 1 — разрывы макромолекул;
- 2 — перекисные группы;
- 3 — кето-группы;
- 4 — спирто-группы;
- 5 — гидроперекисные группы;
- 6 — поглощение кислорода



Рассмотренные результаты однозначно и надежно показывают, что инициированное окисление аморфного полипропилена является цепным неразветвленным процессом с квадратичным обрывом цепей, т. е. окисление происходит принципиально по таким же кинетическим законам, что и жидкофазное окисление.

Параметр $k_p [PH] k_t^{-1/2}$, характеризующий реакционную способность полимера, определяется уравнением (VI.13) из экспериментальных данных по скорости поглощения кислорода и скорости инициирования. Константу скорости квадратичного обрыва можно определить из условия $w_i = k_t [PO_2]^2$, если экспериментально определить концентрацию пероксидных радикалов (например, методом ЭПР).

Проблемы и трудности количественного определения констант скорости элементарных реакций в твердых полимерах обсуждались в гл. III и IV; эти проблемы остаются и для констант k_p и k_t .

Вывод о том, что инициированное окисление аморфных полимеров является цепным неразветвленным процессом с квадратичным обрывом кинетических цепей, был обоснован также в работе [39] по окислению атактического полипропилена, этиленпропиленового сополимера (35% пропилена) и полиэтилакрилата, инициированному пероксидом бензоила. Скорость поглощения кислорода пропорциональна $w_i^{1/2}$, скорость разрыва макромолекул, измеренная по релаксации приложенного к образцу механического напряжения, пропорциональна w_i . Это означает, что кислород поглощается в реакциях продолжения цепей, а разрывы макромолекул происходят преимущественно в актах квадратичного обрыва за счет распада макрорадикалов $PO\cdot$.

Вероятность разрыва макромолекулы на каждую распавшуюся молекулу инициатора в полипропилене и сополимере составляет 0,6—0,8; эта величина близка к эффективности инициирования перекисью бензоила. Это означает, что почти каждый акт обрыва кинетической цепи сопровождается распадом макромолекулы с вероятностью, близкой к единице. По другим данным в атактическом полипропилене эта вероятность составляет 0,2—0,3 [36].

Различие, по-видимому, вызвано тем, что вероятность разрыва макромолекулы (путем распада радикала PO) увеличивается под нагрузкой (в условиях механического напряжения) [39].

В полиэтилакрилате вероятность разрыва макромолекулы на одну распавшуюся молекулу инициатора составляет лишь 0,14—0,23. Предполагается, что эта заниженная величина обусловлена тем, что в полиэтилакрилате окисление в значительной степени происходит с участием боковых групп и распад их не дает вклада в измеряемую скорость релаксации напряжения.

При низкотемпературном (60—100° C) окислении полистирола, иницированном азо-*бис*(изобутиронитрилом), длина кинетической цепи не зависит от температуры и концентрации инициатора, т. е. не зависит от скорости иницирования. Это означает, что обрыв кинетических цепей окисления происходит линейно, а не квадратично [40, 41].

Линейный обрыв осуществляется, по-видимому, при взаимодействии макрорадикалов PO_2 с низкомолекулярными радикалами инициатора \dot{r} или $g\dot{O}_2$. С этим согласуется высокий выход низкомолекулярных гидропероксидов, небольшая длина кинетической цепи и малое падение вязкости (низкая вероятность разрыва макромолекул).

Этот пример показывает, что в некоторых трудноокисляющихся полимерах при большой скорости иницирования окисление может развиваться как цепной неразветвленный процесс с линейным обрывом кинетических цепей.

В работах [38, 42] исследована кинетика γ -иницированного окисления атактического и изотактического полипропилена, полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом с различным содержанием этилена и разной степенью кристалличности.

Скорость образования гидропероксидов пропорциональна $w_i^{1/2}$, а диалкилпероксида P_2O_2 и карбонильные соединения, образующиеся в актах обрыва, накапливаются со скоростью, пропорциональной w_i . Таким образом, и состав продуктов окисления, и кинетические закономерности подтверждают, что иницированное окисление кристаллических полимеров также является цепным неразветвленным процессом с квадратичным обрывом цепей.

Радиационный выход гидропероксида и количество поглощенного кислорода уменьшаются с увеличением содержания этилена в сополимерах, тогда как выход карбонильных соединений и диалкилпероксида почти не зависит от него. Поскольку гидропероксид является продуктом реакций продолжения кинетических цепей, то из этой закономерности следует, что длина кинетической цепи уменьшается с увеличением кристалличности (рис. VI.6). Уменьшение длины цепи объясняет также изменения в распределении кислорода по продуктам окисления: с ростом кристалличности уменьшается количество кислорода в продуктах продолжения цепей (гидропероксидные группы) и увеличивается количество кислорода в продуктах обрыва кинетических цепей (карбонильные, гидроксильные и диалкилпероксидные группы).

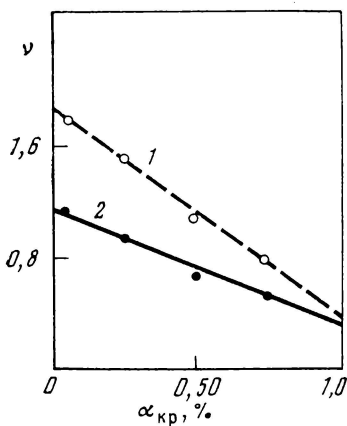


Рис. VI.6. Зависимость длины ν кинетической цепи окисления от степени кристалличности полиэтилена $\alpha_{кр}$

Мощность дозы: 1 — 650; 2 — 1750 рад/мин

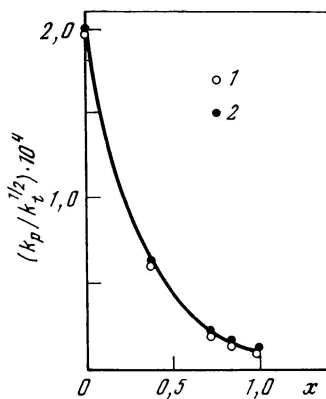


Рис. VI.7. Зависимость параметра $k_p/k_t^{1/2}$ при γ -инициированном окислении сополимеров пропилена с этиленом (45° С) от содержания этилена x

Мощность дозы: 1 — 650; 2 — 1750 рад/мин

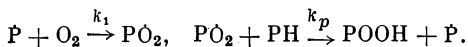
Параметр $k_p k_t^{-1/2}$ также зависит от содержания этилена в сополимерах и, следовательно, от кристалличности (рис. VI.7) [38]. Уменьшение этого параметра связано с увеличением константы k_t . Действительно, изотактический полипропилен окисляется медленнее, чем атактический, так как константа k_t для него больше, чем для атактического. Возрастание константы квадратичного обрыва k_t с увеличением кристалличности полимера является кажущимся эффектом, возникающим из-за неравномерного распределения радикалов по объему полимера и высокой локальной концентрации радикалов в аморфных областях полимера.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АВТООКИСЛЕНИЯ

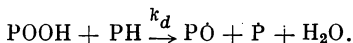
Надежно доказано, что автоокисление углеводородов является радикально-цепным процессом с вырожденным разветвлением кинетических цепей и квадратичным обрывом. Окисление твердых полимеров имеет много общего с жидкофазным окислением: индукционные периоды на кинетических кривых поглощения кислорода, автоускорение процесса, одинаковые продукты. Имеются убедительные и полные доказательства того, что окисление твердых полимеров также является цепным вырожденно-разветвленным процессом.

Подобие кинетических закономерностей и химизма окисления в жидкой и твердой фазах дает основание описать механизм твердофазного окисления той же схемой, которая принята в жидкофазном окислении.

Развитие кинетической цепи осуществляется чередованием двух реакций:



Зарождение кинетических цепей происходит при распаде гидропероксида:



Скорость этой реакции (которая является также реакцией вырожденного разветвления, или реакцией размножения кинетических цепей) уже на самых ранних стадиях процесса значительно превосходит скорость первичного инициирования. Поэтому можно пренебречь первичным иницированием вообще и считать, что скорость зарождения цепей равна скорости вырожденного разветвления:

$$w_i = 2\delta k_d [PH][POOH],$$

где δ — вероятность выхода радикалов на одну распавшуюся гидроперекисную группу, т. е. вероятность вырожденного разветвления, а 2δ — число кинетических цепей, рожденных каждой распавшейся молекулой гидропероксида.

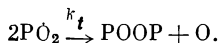
Соотношение концентраций радикалов \dot{P} и $\dot{P}O_2$ определяется из условия

$$k_1 [O_2] [\dot{P}] = k_p [PH] [\dot{P}O_2],$$

откуда

$$[\dot{P}]/[\dot{P}O_2] = k_p [PH]/k_1 [O_2] \simeq 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

Поэтому можно считать, что обрыв кинетических цепей происходит с участием лишь пероксидных радикалов. Как правило, гибель кинетических цепей происходит путем квадратичного обрыва:



Кинетические уравнения для концентраций промежуточных частиц имеют вид:

$$\frac{d[\dot{P}]}{dt} = 2\delta k_d [PH][POOH] + k_p [\dot{P}O_2][PH] - k_1 [\dot{P}][O_2], \quad (VI.15)$$

$$\frac{d[\dot{P}O_2]}{dt} = k_1 [\dot{P}][O_2] - k_p [\dot{P}O_2][PH] - k_t [\dot{P}O_2]^2, \quad (VI.16)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_p [PH][\dot{P}O_2] - k_d [PH][POOH]. \quad (VI.17)$$

Система этих уравнений описывает кинетику автоокисления большинства полимеров. В частном, но очень широко распространенном случае медленного окисления можно применять условие квазистационарности по концентрации радикалов, т. е. положить

$d[\dot{P}]/dt = d[PO_2]/dt = 0$. Тогда из уравнений (VI.15) и (VI.16) получаем

$$[PO_2] = \left(\frac{2\delta k_d [PH] [POOH]}{k_t} \right)^{1/2}, \quad (VI.18)$$

а скорость поглощения кислорода

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]}{dt} &= k_1 [\dot{P}] [O_2] = 2\delta k_d [PH] [POOH] + k_p [PH] [PO_2] = \\ &= 2\delta k_d [PH] [POOH] + k_p (2\delta k_d / k_t)^{1/2} [PH]^{3/2} [POOH]^{1/2}. \end{aligned} \quad (VI.19)$$

В случае длинных цепей первым членом можно пренебречь, тогда

$$w_{O_2} = (k_p / k_t^{1/2}) (2\delta k_d [PH] [POOH])^{1/2} [PH]. \quad (VI.20)$$

Это уравнение подобно уравнению для скорости инициированного окисления; разница лишь в том, что теперь скорость инициирования растет во времени как $[POOH]^{1/2}$.

При малых конверсиях по кислороду и полимеру совместное решение (VI.18) и (VI.19) определяет количество поглощенного кислорода:

$$[O_2] = \frac{k_p^2 \delta k_d [PH]^2}{2k_t} t^2 = \Phi^2 t^2. \quad (VI.21)$$

Этот вывод был также многократно подтвержден экспериментально.

Кинетические закономерности автокаталитического процесса характерны для окисления многих полимеров (полиметилпентена, полиэтилена и сополимеров этилена с пропиленом, полиизобутилена, полиамидов, полистирола, каучуков, полиформальдегида и т. д.). Экспериментальные результаты однозначно показывают, что автоокисление твердых полимеров является радикально-цепным процессом с вырожденным разветвлением и квадратичным обрывом кинетических цепей. Этот вывод справедлив не только для карбоцепных полимеров, но и для всех полимеров, содержащих связи C—H, способные окисляться. Такие полимеры составляют, как известно, подавляющее большинство, поэтому вывод о цепном вырожденно-разветвленном характере процесса окисления является достаточно общим. Он составляет количественную основу прогнозирования времени жизни полимера как материала.

Ключевым звеном в процессах автоокисления полимеров является вырожденное разветвление кинетических цепей. Поиск эффективных принципов и способов подавления разветвления составляет важный элемент стабилизации полимеров.

Главным разветвляющим агентом является гидропероксид, и поэтому исследование кинетики ее распада и определение выхода радикалов составляют важное звено в общей проблеме молекулярного разрушения полимеров.

Обычно рассматривают следующие основные механизмы распада ГП:

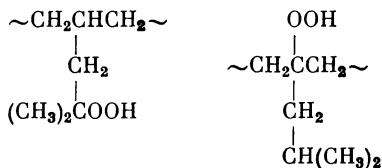


Мономолекулярный распад (I) идет с большой энергией активации (35—40 ккал/моль). Он имеет место лишь при малых концентрациях гидропероксида в растворителях, не содержащих слабо связанных атомов водорода. Более выгодными оказываются реакции (III) и (II): тепловой эффект реакции (III) составляет ~9 ккал/моль, а для реакции (II) меняется в широких пределах в зависимости от энергии связи P—H [30]. Реакция (III) преобладает при больших концентрациях гидропероксида, реакция (II) — при малых.

В полимерах, содержащих слабо связанные атомы водорода, преобладает механизм (II). Поскольку обычно $[\text{POOH}] \ll [\text{RH}]$, распад гидропероксида описывается кинетическим уравнением первого порядка.

Гидропероксид является не только главным разветвляющим агентом, но и предшественником всех продуктов окисления и разрывов макромолекул, приводящих к изменению молекулярной массы и молекулярно-массового распределения.

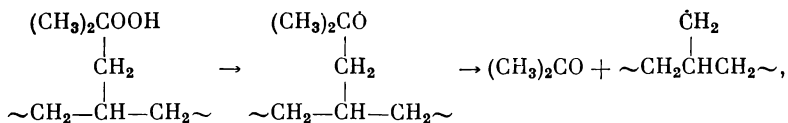
В полимерах с боковыми группами наряду с гидропероксидами в основной цепи образуются и гидроперекиси в боковой цепи; например, в полиметилпентене они имеют следующие структуры:



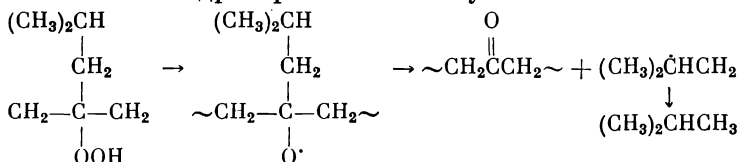
Эти гидропероксиды могут быть локализованы и в аморфной, и в кристаллической фазе. Константы скорости распада гидропероксидов обоих типов (в основной и боковой цепях) одинаковы, но они сильно (на порядок) различаются для гидропероксидов в аморфной и кристаллической фазах. Быстро распадающийся гидропероксид локализован в аморфной фазе, более устойчивый — в кристаллах [43].

Для полимеров, в которых окисляются и основная цепь, и боковые группы, важно знать соотношение выходов основного и бокового гидропероксидов. Оно показывает, куда направлено окисление и какова конкуренция реакций в основной и боковой цепях. Так, в полиметилпентене количественное соотношение гидропероксидов двух типов можно определить по выходу характеристических продуктов их распада.

Таким продуктом для „бокового“ гидропероксида является ацетон:



а для основной гидроперекиси — изобутан:



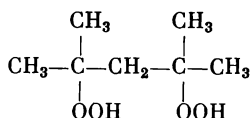
Их соотношение характеризует относительные выходы гидропероксидов двух типов [43]. Анализ этого соотношения и его температурной зависимости показал, что при низких температурах окисление направлено преимущественно по боковой цепи в аморфной фазе полимера, поэтому выход боковой гидроперекиси преобладает. При повышении температуры увеличивается вероятность окисления основной цепи, растет вклад основного гидропероксида. При еще более высоких температурах в такой же последовательности включается окисление боковой и основной цепей кристаллической фазы полимера.

Таким образом, связи С—Н третичного углерода в боковой группе и основной цепи, обладающие одинаковой химической реакционной способностью, реагируют в твердом полимере с различной скоростью. Окислению подвергаются в первую очередь боковые группы с высокой молекулярной подвижностью, а основная цепь значительно более устойчива к окислению. Физические причины этого общего для твердых полимеров явления обсуждались ранее (см. гл. V). Конкуренция окислительных процессов в этих двух направлениях имеет важное значение для стабильности основной цепи макромолекулы.

С точки зрения стабильности полимера не менее важен и вопрос о том, как происходит передача валентности при окислении твердых полимеров — случайно, изотропно и произвольно во всех направлениях (т. е. с одной макромолекулы на другую) или имеется выделенное, анизотропное направление (например, вдоль макромолекулы путем внутримолекулярной передачи кинетической цепи), имеет принципиальное значение. Это вопрос о том, насколько сильно окисление может влиять на разрывы макромолекул, на молекулярно-массовое распределение и, следовательно, на релаксационные свойства полимеров и на их прочность; какова связь между окислением и прочностью полимеров.

Очевидно, что если передача кинетических цепей происходит вдоль макромолекул, то прочность может сохраняться даже при глубоком окислении, но если передача цепей идет межмолекулярно, то прочность должна сильно падать уже при малой глубине окисления.

Идея о внутримолекулярном продолжении кинетических цепей основана на аналогии с жидкофазным окислением углеводородов, моделирующих молекулярную структуру полипропилена. При окислении 2,4-диметилпентана в жидкой фазе при 100° С с высоким выходом образуется 2,4-дигидропероксид



(в отношении 7 : 1 к моногидропероксиду). Это соответствует отношению констант скорости внутримолекулярного и межмолекулярного продолжения цепей, равному 84.

По той же причине при окислении 2,4,6-триметилгептана образуется преимущественно тригидропероксид [44]. Однако при окислении 2,3-диметилбутана и 2,3-диметилпентана не наблюдается даже следов дигидропероксида, в 2,5-диметилгексане выход дигидропероксида мал [45]. Эти факты показывают, что скорость внутримолекулярного продолжения кинетических цепей определяется конформационным состоянием молекул и пространственными эффектами.

При окислении полипропилена в растворе внутримолекулярное продолжение цепей является, по-видимому, преобладающим благодаря тому, что конформационная динамика макромолекулы в растворе обеспечивает конформации, выгодные для внутримолекулярной реакции. В принципе этот процесс может происходить и в других полимерах в условиях, когда скорость конформационных преобразований велика. При этом в карбоцепных полимерах с насыщенными связями С—Н (типа полиэтилена) кинетические цепи передаются предпочтительно через один углеродный атом (в γ-положение); в других полимерах (с ненасыщенными связями, гетероатомами, фенильными кольцами и др.) передача кинетических цепей происходит не упорядоченно, а статистически по макромолекулярному клубку (см. гл. XIII).

В твердых полимерах, где конформационная динамика макромолекул сильно подавлена, внутримолекулярное продолжение кинетических цепей ограничено лишь малыми участками макромолекулы с благоприятным набором конформаций. Поэтому внутримолекулярное продолжение цепей часто чередуется с межмолекулярным и, следовательно, внутримолекулярные блоки гидропероксидов должны быть короткими. Действительно, в полипропилене было найдено около 60% парных блоков и около 20% триад; доля блоков с более высоким числом гидроперекисных оксидных групп мала [46].

Многие факты, однако, указывают, что утверждения о внутримолекулярном распространении кинетических цепей окисления являются слишком категоричными; вероятнее всего, передача валентности в твердых полимерах происходит статистически равновероятно во всех направлениях с преобладающим вкладом меж-

молекулярной передачи (некоторые доказательства этого были даны в гл. III и IV). По-видимому, внутримолекулярное продолжение кинетических цепей окисления существенно в полипропилене; в других полимерах роль его гораздо меньше.

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Окисление полимеров сопровождается разделением изотопов кислорода: легкий изотоп ^{16}O реагирует быстрее, поэтому молекулярный кислород газовой фазы обогащается более тяжелыми изотопами ^{17}O и ^{18}O [47—49]. Величина обогащения S определяется отношением

$$S_{^{17}\text{O}} = \frac{(^{17}\text{O}/^{18}\text{O})}{(^{17}\text{O}/^{18}\text{O})_0},$$

где числитель есть изотопное отношение для ^{17}O и ^{18}O в анализируемом молекулярном кислороде, знаменатель — то же отношение для исходного кислорода. Аналогичное соотношение справедливо и для изотопа ^{18}O .

На рис. VI.8 показана зависимость S от конверсии кислорода: чем выше конверсия, т. е. чем больше расходуется кислород, тем больше содержание ^{17}O и ^{18}O в оставшемся молекулярном кислороде. Замечательная особенность изотопного разделения состоит в том, что эффект для ^{17}O намного превосходит эффект для ^{18}O ; это противоречит классическому изотопному эффекту и свидетельствует о том, что в селекцию магнитного изотопа ^{17}O (спин ядра $5/2$, магнитный момент $-1,893$ ядерных магнетона, естественное содержание $3,7 \cdot 10^{-2}\%$) главный вклад вносит магнитный изотопный эффект.

Магнитный (или ядерно-спиновый) изотопный эффект, т. е. зависимость скорости химического взаимодействия между радикалами от спина и магнитного момента ядер реагирующих радикалов, — новое явление, открытое в 1976 г. [50]. Оно приводит к двум важным следствиям: разделению магнитных и немагнитных изотопов в химических реакциях и зависимости скорости реакций от магнитного поля.

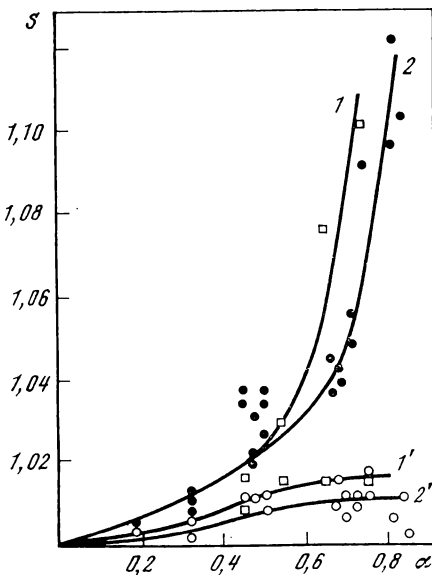
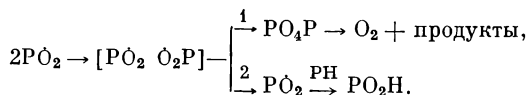


Рис. VI.8. Зависимость изотопного обогащения S от конверсии по кислороду при окислении полиметилпентена (1, 1') при 150°C и полипропилена (2, 2') при 130°C

Магнитный изотопный эффект (МИЭ) появляется в радикальных реакциях, а именно в элементарных процессах взаимодействия между радикалами, и его простейшая физика состоит в следующем [51]. Химическое взаимодействие двух радикалов происходит в контактной радикальной паре, в которой угловые моменты неспаренных электронов радикалов либо складываются (триплетное спиновое состояние пары, суммарный спин $S = 1$), либо вычитаются (синглетное состояние, суммарный электронный спин $S = 0$). Однако химическая реакция (рекомбинация, диспропорционирование, электронный перенос и т. д.) селективна по спину. Если продукты реакции имеют суммарный электронный спин, равный нулю (это наиболее общий случай, когда молекулы продуктов диамагнитны), то реакция происходит только в синглетных парах. Чтобы реагировали триплетные пары, необходимо, чтобы произошла их конверсия в синглетное состояние, скорость которой зависит от энергии магнитного электрон-ядерного (сверхтонкого) взаимодействия в радикалах и, следовательно, от спина и магнитного момента ядер реагирующих радикалов. Таким образом, химическая реакционная способность радикалов в радикальной паре зависит от магнитных свойств ядер и эта зависимость есть МИЭ.

Разделение изотопов кислорода ^{16}O и ^{17}O , индуцированное МИЭ, происходит в реакциях рекомбинации перекисных радикалов:

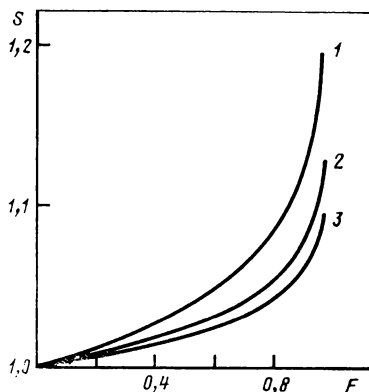


Диффузионная радикальная пара пероксирадикалов либо рекомбинирует, давая промежуточный нестабильный тетраоксид PO_4P , который распадается, образуя из двух центральных атомов молекулу кислорода (путь 1), либо диссоциирует (путь 2), причем перекисные радикалы снова продолжают кинетические цепи.

В диффузионной радикальной паре статистика синглетных и триплетных спиновых состояний есть 1 : 3, но в синглетных парах МИЭ пренебрежимо мал, так что главный вклад в МИЭ достигается триплет-синглетной конверсией триплетных состояний, скорость которой значительно выше для магнитных пар, чем для немагнитных. Благодаря различию в скоростях триплет-синглетной конверсии вероятность рекомбинации пероксирадикалов с концевым атомом ^{17}O выше, чем вероятность рекомбинации радикалов с концевым атомом ^{16}O или ^{18}O . Поэтому тетраоксид и, следовательно, регенерированный из него молекулярный кислород должны быть обогащены магнитным изотопом ^{17}O , а молекулы гидропероксида должны быть обеднены этим изотопом.

Количественная теория МИЭ для изотопов кислорода в реакциях цепного окисления [52] предсказывает сильную зависимость изотопного обогащения S от конверсии кислорода (рис. VI.9) в хорошем согласии с экспериментальными результатами (рис. VI.8).

Рис. VI.9. Теоретическая зависимость изотопного обогащения S для изотопа ^{17}O от конверсии по кислороду F при длинах кинетических цепей 0,8 (1), 0,2 (2) и 5,0 (3)



Происхождение этого явления вполне очевидно: чем выше конверсия, тем больше относительное содержание в оставшемся кислороде регенерированных (и следовательно, изотопно обогащенных) молекул кислорода.

Обогащение немагнитного изотопа ^{18}O также слегка растет с ростом конверсии, однако величина его значительно меньше, так как классический изотопный эффект, который индуцирует обогащение ^{18}O , гораздо менее эффективен в селекции изотопов, чем МИЭ. Зависимость S от температуры для трех полимеров показана на рис. VI.10. Значения S для ^{17}O проходят через максимум при $150\text{--}160^\circ\text{C}$ (для полипропилена и полиметилпентена) и $130\text{--}140^\circ\text{C}$ (для полиэтилена). Происхождение его вполне очевидно. Теория предсказывает сильную зависимость МИЭ и эффективности изотопной селекции от молекулярной подвижности [52]. В области максимума S молекулярная подвижность обеспечивает максимальную эффективность изотопной селекции, так как в этой области время триплет-синглетной конверсии магнитных радикальных пар (т. е. пар радикалов, в которых один из партнеров есть PO^{17}O) сравнимо с временем жизни пары (т. е. временем выхода одного из радикальных партнеров из пары за счет молекулярной диффузии или миграции валентности).

При более низких температурах молекулярная подвижность низка, время жизни пар велико и вероятность рекомбинации обеих пар — магнитных и немагнитных — высока. При более высоких температурах молекулярная подвижность высока и вероятность выхода радикалов из пары гораздо выше, чем вероятность триплет-синглетной конверсии и рекомбинации. Это приводит к тому, что при температурах, где молекулярная подвижность или слишком низка, или слишком высока, эффективность изотопной селекции мала. Оптимумом является такая молекулярная подвижность, которая обеспечивает время жизни пары, сравнимое с временем триплетной конверсии магнитных пар ($\sim 10^{-8}$ с).

Для ^{18}O температурная зависимость S совершенно другая (см. рис. VI.10): S слегка понижается с ростом температуры. Это различие в поведении изотопного обогащения ^{17}O и ^{18}O однозначно показывает, что главный вклад в обогащение ^{17}O дает МИЭ, а обогащение ^{18}O обусловлено исключительно классическим, масс-зависящим изотопным эффектом.

Наиболее сильное доказательство того факта, что и магнитный, и классический изотопный эффекты возникают в элементарных

Рис. VI.10. Зависимость изотопного обогащения S от температуры при окислении полиметилпентена (1, 1'), полипропилена (2, 2') и полиэтилена (3, 3')

Кривые 1—3 относятся к ^{17}O ; кривые 1'—3' — к ^{18}O . Конверсия кислорода: 60% — для полипропилена и 40% — для других полимеров

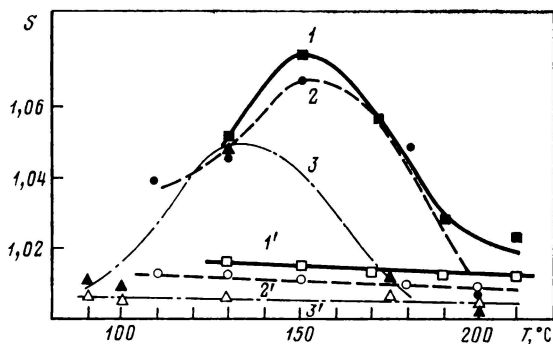
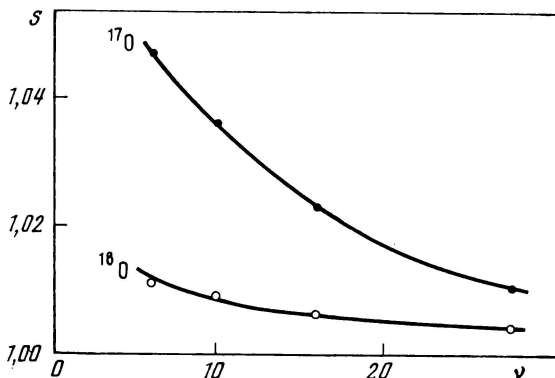


Рис. VI.11. Зависимость изотопного обогащения S от длины кинетической цепи ν (полипропилен, γ -облучение, $P_{\text{O}_2} = 700$ мм рт. ст.)

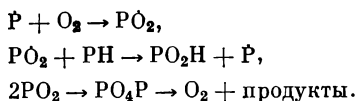


реакциях обрыва кинетических цепей (рекомбинация или диспропорционирование пероксирадикалов), есть зависимость изотопной селекции от длины цепи окисления (рис. VI.11). Длина цепи есть число поглощенных молекул O_2 , приходящееся на одну регенерированную молекулу O_2 . Чем выше длина цепи ν , тем меньше число актов обрыва цепей и, следовательно, меньше количество регенерированных (изотопно обогащенных) молекул кислорода. Как результат изотопное обогащение должно быть значительным при коротких длинах цепей и сильно уменьшаться, когда длина цепи увеличивается. Это качественное предсказание подтверждено теоретически [52] и согласуется с экспериментом (см. рис. VI.11). Стоит отметить, что оба эффекта — и классический, и магнитный — ведут себя аналогично относительно изменения длины цепи, хотя при коротких цепях магнитный эффект значительно превосходит классический. При длинных цепях оба эффекта сближаются по величине.

Окисление других полимеров также сопровождается изотопной селекцией, однако обогащение не так значительно, как для полипропилена, полиметилпентена и полиэтилена. Так, при 130°C и конверсии 55% $S \simeq 1,02$ для ^{17}O и $S \simeq 1,01$ для ^{18}O в полиизобутилене и каучуке СКН-40. Причина низкой эффективности изо-

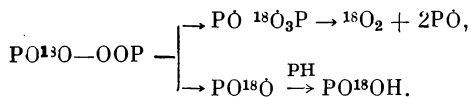
топного разделения в этих полимерах состоит в том, что молекулярная подвижность в этих полимерах высока и молекулярная динамика радикальной пары неблагоприятна для изотопной селекции. По той же причине МИЭ вносит пренебрежимый вклад в изотопную селекцию при окислении расплавов полимеров; изотопный эффект почти одинаков для ^{17}O и ^{18}O ($S \simeq 1,01$), и величина его управляется классическим изотопным эффектом.

Итак, селекция изотопа ^{17}O обусловлена преимущественно МИЭ и возникает только в элементарных реакциях рекомбинации пероксирадикалов. Напротив, обогащение кислорода изотопом ^{18}O обусловлено только классическим изотопным эффектом и может возникнуть в любой из трех элементарных реакций:



В первых двух реакциях $k_{16} > k_{18}$ и молекулярный кислород должен обогащаться ^{18}O , причем обогащение пропорционально длине цепи. Это предсказание противоречит эксперименту: с ростом длины цепи обогащение уменьшается (см. рис. VI.11). Очевидно, что за разделение изотопов ^{18}O и ^{16}O также ответственны реакции рекомбинации пероксирадикалов, а именно распад тетраоксида PO_4P .

Происхождение эффекта следует из анализа конкуренции путей распада тетраоксида:



Кислород регенерируется из тетраоксида при его несимметричном распаде (по связи 1—2 или 3—4 в порядке нумерации атомов кислорода в тетраоксиде), а распад по центральной связи 2—3 регенерирует перекисные радикалы, продолжающие кинетические цепи. Изотопное замещение в положении 2 замедляет распад связей 1—2 и 2—3, но не влияет на распад связей 3—4; в результате в изотопно-замещенном тетраоксиде подавляется симметричный распад в пользу несимметричного распада с регенерацией $^{18}\text{O}_2$. Величины изотопных эффектов малы, но они вполне наблюдаемы и измеримы; более строгая теория изотопного эффекта ^{18}O дана в работе [53].

Изотопные эффекты кислорода обеспечивают новый метод исследования кинетики и механизма окислительных процессов и динамики элементарных реакций. Наблюдение изотопного эффекта ^{17}O , превосходящего по величине эффект ^{18}O , является однозначным признаком цепного окисления с участием перекисных радикалов, а масштаб эффекта, его зависимость от длины цепи, конверсии и температуры дают информацию о динамике радикальных пар. Оба эффекта — и для ^{17}O , и для ^{18}O — обеспечивают надежную диагностику механизма окислительных процессов.

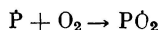
ДИФФУЗИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

В кинетическом режиме скорость окисления полимера лимитируется кинетическими стадиями цепного процесса, т. е. транспорт кислорода из газовой фазы в полимер (макродиффузия) происходит быстро и не ограничивает скорость процесса. В противоположном случае медленного поступления кислорода в образец скорость процесса лимитируется диффузией и окисление происходит в диффузионном режиме.

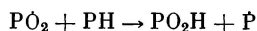
Часто признаком диффузионного режима считают зависимость скорости окисления от давления кислорода; это неверно, так как зависимость от давления существует и в кинетическом режиме, если выполняется условие

$$k_p [\dot{\text{P}}\text{O}_2] [\text{PH}] \geq k_1 [\text{O}_2] [\dot{\text{P}}].$$

В этом случае обе чередующиеся реакции продолжения цепи



и



могут быть лимитирующими.

При очень малых давлениях кислорода лимитирующей стадией является первая реакция и скорость окисления равна

$$w = w_i^{1/2} k_1 (k_i')^{-1/2} c_0, \quad (\text{VI.22})$$

где $c_0 = \gamma p_{\text{O}_2}$ — концентрация растворенного кислорода при давлении его p_{O_2} ; γ — коэффициент Генри; k_i' — константа скорости обрыва кинетических цепей по реакции рекомбинации алкильных макрорадикалов.

При достаточно больших давлениях кислорода $k_p [\dot{\text{P}}\text{O}_2][\text{PH}] \ll \ll k_1 [\text{O}_2][\dot{\text{P}}]$ и лимитирующей становится вторая реакция; скорость окисления равна

$$w = w_i^{1/2} k_p k_i'^{-1/2} [\text{PH}]. \quad (\text{VI.23})$$

Уравнения (VI.21) и (VI.22) описывают скорость цепного окисления с квадратичным обрывом кинетических цепей; разница лишь в том, что в первом случае лимитирующей является реакция $\dot{\text{P}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{P}}\text{O}_2$, а во втором — реакция $\dot{\text{P}}\text{O}_2 + \text{PH} \rightarrow \text{POOH} + \dot{\text{P}}$. «Распознавание» лимитирующей стадии можно провести также по табл. III.2 (см. гл. III).

Однозначным критерием диффузионного режима является зависимость скорости окисления от размера образца (толщины пленки, диаметра шарика или цилиндра и т. д.). Пусть образец имеет форму пластины толщиной $2l$ и линейные размеры много больше $2l$. Концентрация кислорода в каждом элементе объема образца в момент времени t определяется уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - kc, \quad (\text{VI.24})$$

где первый член справа определяет скорость диффузии кислорода в этот элемент, а второй член — скорость его химической реакции.

При стационарных условиях, когда скорость поступления кислорода в образец путем диффузии равна скорости его расходования в химической реакции, концентрация кислорода в каждом элементе объема не зависит от времени, т. е. $\partial c/\partial t = 0$. Тогда из уравнения (VI.24) имеем

$$D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) - kc = 0. \quad (\text{VI.25})$$

При граничных условиях ($c = c_0$ при $x = 0$ и $dc/dx = 0$ при $x = l$) решение этого уравнения дает распределение концентрации кислорода в пленке [54]:

$$c = \frac{c_0 \cosh [(k/D)^{1/2} (l - x)]}{\cosh [(k/D)^{1/2} l]}. \quad (\text{VI.26})$$

Скорость окисления, отнесенная к единице поверхности пленки, равна

$$w_s = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_0 = (kD)^{1/2} \operatorname{th} [(k/D)^{1/2} l] c_0, \quad (\text{VI.27})$$

где D — коэффициент диффузии кислорода. При $l \rightarrow \infty$ w_s стремится к предельному значению:

$$(w_s)_\infty = (Dk)^{1/2} c_0. \quad (\text{VI.28})$$

Скорость окисления, отнесенная к единице массы полимера, равна

$$w_m = (Dk)^{1/2} \rho^{-1} l^{-1} c_0 \operatorname{th} [(Dk)^{1/2} l], \quad (\text{VI.29})$$

где ρ — плотность полимера. При $l \rightarrow \infty$ $(w_m)_\infty \rightarrow 0$, а при $l \rightarrow 0$ $w_m = kc_0$, т. е. окисление переходит в кинетический режим.

Кинетические закономерности диффузионного окисления были исследованы на примере полипропилена [55, 56].

На рис. VI.12 показана зависимость величин w_s и w_m от толщины пленок. Точки соответствуют экспериментальным значениям скоростей; они удовлетворительно совпадают с теоретическими зависимостями при следующих значениях параметров:

$$(Dk)^{1/2} c_0 = 6,25 \cdot 10^{-8} \text{ (см} \cdot \text{моль) / (мин} \cdot \text{г)}, \quad (k/D)^{1/2} = 2,10 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}.$$

Таким образом, кинетика окисления толстых пленок полипропилена удовлетворительно описывается теорией диффузионного режима.

В диффузионном режиме окислению подвергаются в основном поверхностные слои полимера: при 130°C скорость реакции на глубине 30 мкм падает вдвое. Этот вывод был подтвержден экспериментально [57] путем прямого измерения распределения концентрации гидропероксида по глубине. Поскольку кислород

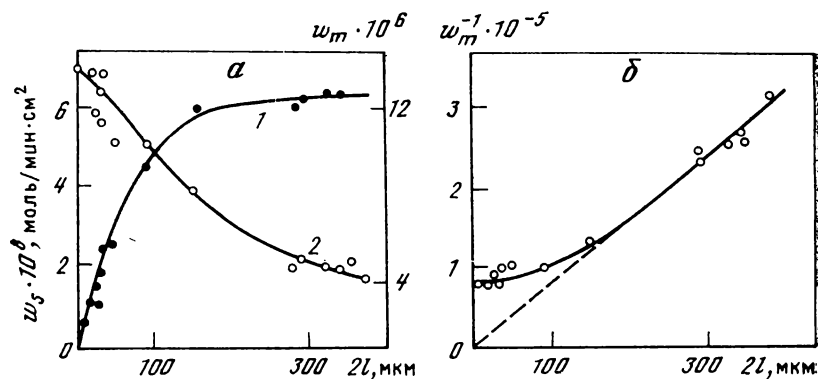
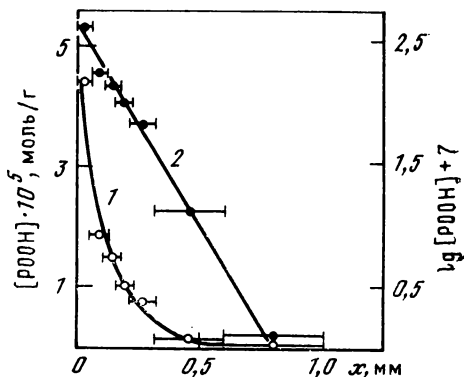


Рис. VI.12. Зависимость скоростей окисления w_s (1), w_m (2) (а) и w_m^{-1} (б) от толщины пленки полипропилена $2l$
 $T = 130^\circ \text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст.

Рис. VI.13. Распределение концентрации гидроперекиси (1) и ее логарифм (2) по глубине пленки x при диффузионном окислении полипропилена
 Горизонтальные отрезки у точек указывают толщину анализируемых слоев



практически весь переходит в гидропероксид, распределение гидропероксида по глубине образца должно описываться уравнением (VI.26), которое при достаточно больших x преобразуется в следующее:

$$c/c_0 = \exp [-(k/D)^{1/2}x], \quad (\text{VI.30})$$

где c_0 и c — концентрации гидропероксида на поверхности образца и на глубине x от поверхности.

Рисунок VI.13 показывает, что уравнение (VI.30) хорошо выполняется: параметр $(k/D)^{1/2} = 0,8 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ по порядку величины совпадает со значением этого параметра ($2,1 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$), полученным из анализа кинетики окисления. При окислении образца с размерами $4 \times 4 \times 3$ мм в течение 70 мин при 130°C и $p_{\text{O}_2} = 150$ мм рт. ст. 90% всего гидропероксида было сосредоточено в поверхностном слое толщиной 0,3 мм [57].

Диффузионный режим окисления может реализоваться в условиях практической эксплуатации массивных полимерных образцов и изделий. Чтобы оценить границы диффузионного режима, необходимо сравнивать скорости химической реакции $w_{\text{хим}}$ и диффузии кислорода w_D . Скорость автоокисления

можно оценить по уравнению (VI.23), если известны элементарные константы; скорость диффузии также можно рассчитать, но для этого необходимо знать коэффициенты диффузии кислорода.

В диффузионном режиме $w_{\text{хим}} \gg w_D$; это условие сильно зависит от температуры. Температурный коэффициент скорости окисления полимеров (или эффективная энергия активации) составляет 25—30 ккал/моль. Данные по коэффициентам диффузии кислорода в твердых полимерах немногочисленны, еще менее известны температурные коэффициенты диффузии. В полипропилене мелкосферолитном

$$D = 26,0 \exp(-10500/RT) \text{ см}^2/\text{с},$$

в полипропилене крупносферолитном

$$D = 3,5 \exp(-9200/RT) \text{ см}^2/\text{с},$$

в полипропилене ориентированном

$$D = 2,0 \exp(-9200/RT) \text{ см}^2/\text{с},$$

в полиэтилене высокого давления

$$D = 0,4 \exp(-7900/RT) \text{ см}^2/\text{с} [55].$$

При комнатной температуре коэффициенты диффузии имеют величину $(3 \div 6) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, при 130°C $D \simeq 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Из кинетики реакции $\dot{P} + O_2 \rightarrow \dot{P}O_2$, которая лимитируется микродиффузией кислорода, известно, что энергия активации микродиффузии составляет 5—10 ккал/моль (см. гл. III). Теплота растворения кислорода в полистироле 1,8 ккал/моль [58].

Очевидно, что энергия активации диффузии O_2 гораздо меньше энергии активации окисления. Поэтому при понижении температуры можно добиться условия $w_{\text{хим}} \ll w_D$, т. е. даже для толстых образцов понижением температуры можно достичь кинетического режима окисления. Напротив, при повышении температуры скорость химической реакции окисления возрастает гораздо быстрее, чем скорость физической диффузии кислорода, и поэтому нетрудно оказаться в диффузионном режиме даже в случае сравнительно тонких полимерных пленок и маломассивных образцов.

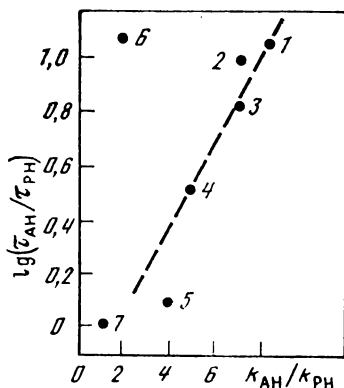
ОЗОННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Содержание озона в атмосфере мало (10^{-10} — 10^{-8} моль/л), но его разрушительное воздействие на полимеры огромно: резко снижается долговечность, возрастает ползучесть и деформируемость, резко возрастает плотность трещин на поверхности. Озон опасен для всех полимеров, особенно для ненасыщенных эластомеров, резин, материалов, используемых в электротехнике в условиях электрических разрядов, генерирующих озон.

Озон обладает высокой химической активностью и индуцирует окислительное разрушение полимеров, скорость которого про-

Рис. VI.14. Зависимость периода индукции $\tau_{\text{АН}}$ от константы скорости $k_{\text{АН}}$ реакции озона с антиоксидантом

$\tau_{\text{РН}}$ и $k_{\text{РН}}$ относятся к полиизопрену, $\tau_{\text{АН}}$ и $\tau_{\text{РН}}$ — время появления трещин в полиизопрене при его озонировании в присутствии антиозонанта АН и без него. Антиозонанты: 1 — N,N'-диизопентил-*n*-фенилендиамин; 2 — N,N'-ди-*n*-октил-*n*-фенилендиамин; 3 — N-фенил-N'-изопропил-*n*-фенилендиамин; 4 — N-фенил-N'-ди- α -метилбензил-*n*-фенилендиамин; 5 — N- α -метилбензиланизидин; 6 — N-бутил-N,N'-дибутилтиомочевина; 7 — полиизопрен без антиозонанта



порциональна концентрации озона и мало зависит от температуры [59]. В насыщенных полимерах (например, в полиолефинах) главная роль озона состоит в иницировании окислительных цепных реакций; в полимерах с ненасыщенными связями (например, в каучуках и резинах) преобладает прямое озонирование этих связей, скорость которого настолько велика, что цепное окисление вырождается в нецепной процесс с диффузионным кинетическим режимом.

Для защиты каучуков от озонного разрушения часто применяют модификацию их воском или смешение с насыщенными полимерами (например, с этилен-пропиленовыми каучуками). В таких смесевых композициях замедляется скорость диффузии озона и снижается скорость деструкции полимера. Однако этот принцип стабилизации имеет ограниченные возможности, так как смесевая композиция — это фактически новый материал, часто с худшими механическими и релаксационными свойствами, чем исходный каучук.

Наиболее эффективным и в настоящее время, пожалуй, единственным способом антиозонной защиты является акцептирование озона добавками антиозонантов — веществ, обладающих более высокой реакционной способностью по отношению к озону, чем полимер. Стабилизирующая эффективность антиозонантов должна быть тем выше, чем больше их акцептирующая способность. Этот прогноз подтверждается экспериментально (рис. VI.14): отношение $\tau_{\text{АН}}/\tau_{\text{РН}}$ ($\tau_{\text{РН}}$ — время до появления видимых трещин на поверхности полиизопрена при озонном разрушении в отсутствие антиозонанта, $\tau_{\text{АН}}$ — аналогичное время в присутствии антиозонанта АН в концентрации 10^{-2} моль/л) почти экспоненциально зависит от отношения $k_{\text{АН}}/k_{\text{РН}}$ ($k_{\text{РН}}$ и $k_{\text{АН}}$ — константы скорости реакции озона с полимером и антиозонантом соответственно).

Принципы и кинетические режимы акцептирования приведены в следующей главе; они полностью применимы и к акцептированию озона. В частности, из таблицы кинетических режимов (см. гл. VII, табл. VII.7) следует, что акцептор должен иметь не только высокую акцептирующую способность, но и достаточ-

ную молекулярную подвижность для того, чтобы диффузионный поток акцептора смог остановить поток диффузии реагента (например, озона). Это предсказание также подтверждается экспериментально: высокомолекулярные и медленно диффундирующие антиозонанты не обеспечивают надежной защиты полимеров. Выбор антиозонантов и прогноз их эффективности определяются кинетическими режимами и параметрами табл. VII.7.

Бесспорно, что наиболее эффективным принципом антиозонной защиты был бы каталитический распад озона на поверхности полимера, однако создание таких катализаторов относится к числу нерешенных проблем.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА, МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Всякий полимер является смесью макромолекул разной длины и, следовательно, разной молекулярной массы. Молекулярно-массовое распределение (ММР) — соотношение количеств макромолекул различной молекулярной массы в данном полимере, т. е. состав полимера по молекулярным массам его макромолекул.

Функция ММР определяется как зависимость плотности распределения макромолекул $\rho_n(M) = (1/N_0)(dN_M/dM)$ от молекулярной массы M , где N_M — число молекул с данной массой M , а N_0 — общее число макромолекул. Функция $\rho_n(M)$ называется числовым ММР, а среднечисловая молекулярная масса M_n выражается формулой

$$M_n = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM. \quad (\text{VI.31})$$

Она равна отношению общей массы полимера m_0 к общему числу макромолекул N_0 . По определению (VI.31), среднечисловая молекулярная масса есть абсцисса центра тяжести площади, ограниченной функцией ММР и осью абсцисс, по которой отложены молекулярные массы.

Экспериментально обычно измеряют массу макромолекул с данной молекулярной массой и получают зависимость массового распределения макромолекул от их молекулярной массы. Эта зависимость называется функцией массового дифференциального ММР $\rho_w(M)$, причем

$$\rho_w(M) = \rho_n(M) (M/M_n).$$

Среднемассовая молекулярная масса M_w выражается уравнением

$$M_w = \int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM. \quad (\text{VI.32})$$

Графически она является абсциссой центра тяжести площади, ограниченной функцией $\rho_w(M)$ и осью абсцисс, по которой отложены молекулярные массы.

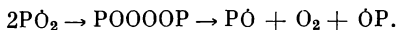
Два ММР — числовое и массовое — различаются между собой, потому что макромолекулы разной молекулярной массы вносят разный вклад в числовое и массовое ММР. Низкомолекулярная фракция полимера вносит большой вклад в числовое ММР, а высокомолекулярная часть — в массовое ММР. Поэтому обе функции — $\rho_n(M)$ и $\rho_w(M)$ — смещены по оси M друг относительно друга, причем $\rho_w(M)$ находится в области более высоких значений M [60].

ММР является важной характеристикой полимера и оказывает влияние на кристаллическую структуру, плотность, прочность при растяжении и изгибе, удлинение при разрыве, модуль упругости, вязкость расплавов и другие механические и реологические свойства. Поэтому изменения ММР в процессах старения имеют важное значение с точки зрения сохранности свойств полимерного материала.

Многие из элементарных химических реакций окислительного старения сопровождаются изменением массы макромолекул и их молекулярно-массового распределения. К ним относятся реакции распада макромолекул и макрорадикалов и реакции рекомбинации (см. гл. III.). Первые приводят к уменьшению молекулярной массы (деструкции), вторые — к ее увеличению (сшиванию).

Распад алкильных и алкоксильных макрорадикалов ответствен за деструкцию макромолекул при термическом и термоокислительном старении. Пероксидный макрорадикал также может распадаться с деструкцией макромолекулы, хотя вероятность этого процесса невелика (см. гл. III.).

Сшивки образуются при рекомбинации макрорадикалов ($\dot{R} + \dot{R}$; $\dot{R}O + \dot{R}$; $\dot{R}O + \dot{R}O$; $\dot{R}O_2 + \dot{R}$), но рекомбинация $\dot{R}O_2 + \dot{R}O_2$ не всегда ведет к сшивке, так как образующийся промежуточный тетраоксид далее распадается:



Алкоксирадикалы либо рекомбинируют, давая перекисную сшивку, либо распадаются, приводя к деструкции макромолекулы. Конкуренция реакций распада и рекомбинации макрорадикалов определяет изменения молекулярной массы и ММР при всех видах старения.

Конкуренция реакций деструкции и сшивания зависит от температуры, давления кислорода, скорости зарождения радикалов, степени окисления. Поэтому полимер в зависимости от условий эксплуатации или переработки может либо сшиваться, либо деструктурировать. Большинство полимеров (полистирол, полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен, поликарбонат, полиамид и др.) в условиях термоокислительного старения деструктурируют. Однако при высоких температурах, в условиях недостатка кислорода или в диффузионном режиме, эти полимеры могут сшивать-

ся благодаря тому, что изменяется состав радикалов и возрастает вклад алкильных или аллильных макрорадикалов в реакции рекомбинации.

Если в полимере имеются (или образуются при старении) спиртовые и кислотные функциональные группы, то реакции этерификации сшивают полимер сложноэфирными связями. По этой причине на глубоких стадиях окисления во многих полиолефинах начинают преобладать процессы сшивания.

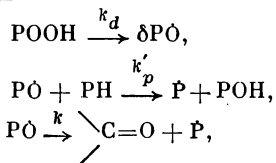
При термическом старении поливинилхлорида также преобладает сшивание. Предполагается, что сшивки образуются по реакции Дильса—Альдера с участием двойных связей, которые получаются при дегидрохлорировании полимера. Доказательством считают образование бензола среди продуктов старения и влияние на процесс сшивания таких диенофильных соединений, как малеиновый ангидрид. В полиэтилентерефталате и некоторых других поликонденсационных полимерах также преобладают процессы сшивания.

Чтобы предсказать изменение молекулярной массы при окислительном старении, необходимо установить связь кинетических законов деструктивного распада макромолекул и поглощения кислорода. Если распад макромолекул происходит в актах квадратичного обрыва кинетических цепей, то скорость распада зависит линейно от скорости инициирования w_i . Если же деструкция происходит при мономолекулярном распаде перекисного макрорадикала, то скорость деструкции должна зависеть линейно от $w_i^{1/2}$.

Как было показано ранее (см. гл. III), распад перекисного макрорадикала — сравнительно медленная реакция. Так, при окислении полипропилена на 80 элементарных актов продолжения кинетической цепи приходится лишь один акт распада перекисного радикала и разрыва макромолекулы [61]. Ясно, что деструкция макромолекул через распад перекисного макрорадикала должна преобладать в условиях длинных кинетических цепей. При коротких цепях деструкция макромолекул в основном происходит в актах квадратичного обрыва (при рекомбинации пероксидных макрорадикалов). Таким образом, в зависимости от длины кинетической цепи окисления скорость распада макромолекул пропорциональна либо w_i , либо $w_i^{1/2}$.

При автоокислении основная роль в деструкции макромолекул принадлежит гидропероксиду, распад которого генерирует алкоксирадикалы $\text{RO}\cdot$, которые ответственны за деструкцию макромолекул (см. гл. III).

Кинетика распада макромолекул описывается следующей схемой:



в которой предполагается, что алкоксирадикалы, рожденные с вероятностью δ при распаде гидропероксида, участвуют в передаче кинетической цепи с константой скорости k_p или распадаются с константой скорости k . Последняя реакция эквивалентна деструкции макромолекулы.

Скорость деструкции равна

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\delta k k_d}{k'_p [\text{PH}] + k} [\text{POOH}], \quad (\text{VI.33})$$

а число актов деструкции равно

$$n(t) = \frac{\delta k k_d}{k'_p [\text{PH}] + k} \int_0^{\infty} [\text{POOH}] dt. \quad (\text{VI.34})$$

При малой глубине окисления получаем

$$n(t) = \left\{ \frac{\delta^2 k_p^3 k_d^2 [\text{PH}]^3}{2k_t (k'_p [\text{PH}] + k)} \right\} t^3, \quad (\text{VI.35})$$

т. е. накопление числа разрывов макромолекул во времени должно описываться кубической параболой. Эксперимент подтверждает это предсказание; пример выполнения зависимости (VI.35) показан на рис. VI.15.

Число актов деструкции при автоокислении растет пропорционально t^3 , а количество поглощенного кислорода — пропорционально t^2 . Поэтому число актов деструкции на каждую поглощенную молекулу кислорода зависит от времени. Лишь после достижения стационарного режима, когда $d[\text{POOH}]/dt = 0$, величина $n/\Delta[\text{O}_2]$ не зависит от времени и равна

$$\frac{n}{\Delta[\text{O}_2]} = \frac{\delta k}{(1 + 2\delta) [\text{PH}] (k'_p [\text{PH}] + k)} \quad (\text{VI.36})$$

или

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{n} = \frac{1 + 2\delta}{\delta} [\text{PH}] \left(1 + \frac{k'_p}{k} [\text{PH}] \right), \quad (\text{VI.37})$$

откуда при известных значениях констант, найденных из кинетики автоокисления, можно найти отношение констант k'_p/k конкурирующих реакций алкоксильного макрорадикала. Очевидно, что вероятность деструктивного процесса определяется этой конкуренцией и потому она различна в разных полимерах.

Уравнения (VI.33)—(VI.37) определяют кинетику деструкции макромолекул, индуцированной окислительным процессом. Однако, помимо окислительных распадов макромолекул, имеется также распад, протекающий с постоянной скоростью и не зависящий от окислительного процесса. Он происходит даже в присутствии ингибиторов, когда окислительные процессы полностью подавлены и окислительная деструкция макромолекул не имеет места. Предполагается, что этот вклад в деструкцию

Рис. VI.15. Зависимость приращения числа разрывов макромолекул $\Delta(1/M_n)$ от времени деструкции полиэтилена

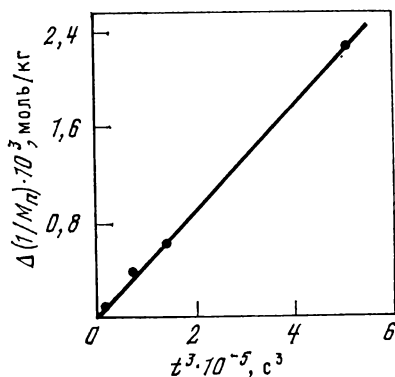
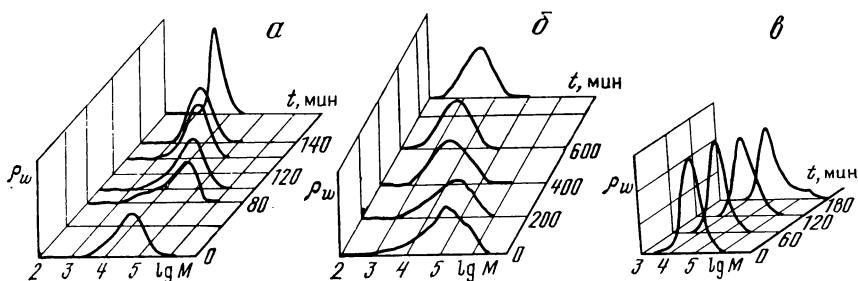


Рис. VI.16. Молекулярно-массовое распределение в процессах термоокислительного старения полимеров
 а — полипропилен, 130° С, $p_{O_2} = 760$ мм рт. ст.; б — полиэтилен, 130° С, $p_{O_2} = 760$ мм рт. ст.; в — поливинилхлорид, 180° С, термическое старение в атмосфере аргона



макромолекул обусловлен распадом слабых связей, хотя природа этих связей однозначно не установлена. Считается, что ими могут быть перекисные связи, возникающие при синтезе макромолекул благодаря сополимеризации мономера со следами кислорода, структурные дефекты и нерегулярности макромолекулы и т. д.

При термоокислительном старении изменяется также функция ММР. По теории ММР после 3—4 статистических разрывов на макромолекулу ширина функции ММР приходит к наиболее вероятной, которая зависит от того, происходит рекомбинация или диспропорционирование макрорадикалов. В первом случае получается распределение с $M_w/M_n = 1,5$, во втором — с $M_w/M_n = 2$. Однако предсказание относится к простейшей теории, учитывающей превращение лишь алкильных макрорадикалов. В процессах окисления состав радикалов гораздо сложнее и потому предсказания теории ММР неоднозначны.

Экспериментально наблюдается и сужение ММР, и его расширение в зависимости от полимера и условий его термоокислительного старения. Примеры поведения ММР приведены на рис. VI.16. При окислении полипропилена функция ММР сужается и смещается в сторону меньших молекулярных масс. В полиэтилене ширина изменяется мало, но распределение также смещается к малым молекулярным массам. Напротив, при термическом старении (в атмосфере аргона) поливинилхлорида ширина функции ММР

увеличивается и распределение смещается в сторону высоких молекулярных масс [62, 63].

В некоторых случаях в процессах окислительного старения появляется бимодальное или даже мультимодальное ММР (частично это видно на рис. VI.16, а, б). Этот эффект может проявиться, если имеется селективность некоторых участков макромолекул по отношению к распаду связей, т. е. нарушается статистический характер деструкции. В окислительных процессах селективность отсутствует, поэтому появление би- или мультимодальных распределений имеет другие причины.

Одна из них — локализация процесса в аморфной фазе полимера. Тогда ММР в аморфной фазе изменяется и смещается, а ММР в кристаллической фазе сохраняется неизменным. Другая причина — распространение фронта реакции (в диффузионном режиме окисления или при ингибированном окислении с неравномерным распределением ингибитора, см. гл. VII). В этом случае ММР позади фронта реакции и перед фронтом различаются, а суммарное ММР будет выглядеть как бимодальное.

Таким образом, появление мультимодальных ММР в процессах разрушения полимеров является критерием локализации процессов в структурно-неоднородном твердом теле.

Важным параметром ММР является отношение M_w/M_n . Если преобладает деструкция макромолекул, то увеличивается вклад «малых» макромолекул в ММР и отношение M_w/M_n уменьшается; если преобладает сшивание, увеличивается вклад «больших» макромолекул и отношение M_w/M_n растет. Первый случай соответствует сближению M_w и M_n , т. е. сужению ММР, во втором случае различия M_w и M_n увеличиваются и ММР расширяется.

Исследуя параметр M_w/M_n , можно в принципе решить важный вопрос о меж- или внутримолекулярном продолжении кинетических цепей окисления. Преобладание внутримолекулярной передачи валентности означает, что время существования свободной валентности на данной макромолекуле зависит от ее молекулярной массы и оно тем больше, чем больше макромолекула. Другими словами, вероятность нахождения свободной валентности на данной макромолекуле, рассчитанная на одно мономерное звено, выше для больших макромолекул.

Следовательно, вероятность распада больших макромолекул превышает вероятность распада малых макромолекул (в расчете на одно мономерное звено). В результате ММР должно сильно сужаться, а отношение M_w/M_n — уменьшаться до значений $<1,5$. Таким образом, малая ширина ММР могла бы служить индикатором внутримолекулярной передачи валентности.

Вопрос о влиянии ингибиторов на молекулярную массу и ММР мало исследован, поэтому какие-либо обобщения и закономерности отсутствуют. Ясно лишь, что ингибитор подавляет окислительный распад макромолекул в такой же степени, в какой он тормозит окисление. Однако вряд ли он может оказывать влияние на распад слабых связей. С другой стороны, ингибитор

сам может индуцировать и деструкцию, и сшивание, поэтому предсказать его эффект на молекулярную массу и ММР в общем случае невозможно. Кроме того, влияние ингибиторов различно в кинетическом и диффузионном режимах (см. гл. XIII).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Seguchi T., Tamura N.* // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 40—44.
2. *Точин В. А., Шляхов Р. А.* // Химия высоких энергий. 1977. Т. 11. С. 234—237.
3. *Winslow F., Aloiso C., Hawkins W. et al.* // Chem. Ind. 1963. N 9. P. 533.
4. *Hansen R.* // Thermal stability of polymers. N. Y.: Decker. 1970. P. 153—194.
5. *Decker C., Mayo F., Richardson H.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2879—2898.
6. *Michaels A., Bizler H.* // J. Polym. Sci. 1961. Vol. 50. P. 413—439.
7. *Андреанова Г. П.* Физико-химия полиолефинов. М.: Химия. 1974. 270 с.
8. *Якимченко О. Е., Гапонова И. С., Гольдберг В. М.* и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 354—359.
9. *Пейман М. Б., Лихтенштейн Г. И., Константинов Ю. С.* и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1963. Т. 5. С. 1706—1710.
10. *Марынов М. А., Валезжанина К. А.* // Там же. 1966. Т. 8. С. 376—379.
11. *Рапопорт Н. Я.* // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 13. С. 3—87.
12. *Ясина Л. Л., Онищук В. А., Пудов В. С., Шантарович В. П.* // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24. С. 2579—2583.
13. *Bassett D.* // Polymer. 1964. Vol. 5. P. 457—462.
14. *Billingham N., Prentice P., Walker T.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1976. N 57. P. 287—299.
15. *Keller A.* // Rep. Progr. Phys. 1968. Vol. 31. P. 623—641.
16. *Keller A., Martuscelli E.* // J. Macromol. Sci. 1972. Vol. 151. P. 169—189.
17. *Keller A., Matreyek W., Winslow F.* // J. Polym. Sci. 1962. Vol. 62. P. 291—299.
18. *Keller A., Priest D.* // J. Macromol. Sci. B. 1968. Vol. 2. P. 479—495.
19. *Джейл Ф.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968. 550 с.
20. *Коварская Б. М., Жигунова И. Е., Слоим И. Я.* и др. // Химические свойства и модификации полимеров. М.: Наука, 1964. С. 33—41.
21. *Слоим И. Я.* // Старение и стабилизация полимеров / Под ред. А. С. Кузьминского. М.: Химия, 1966. С. 130—149.
22. *Залукаев Л. П., Пивнев В. И.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1964. Т. 6. С. 538—543.
23. *Залукаев Л. П.* ЯМР в эластомерах. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1965. 210 с.
24. *Слоим И. Я., Любимов А. П.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966. 450 с.
25. *Коварский А. Л., Вассерман А. М., Межиковский С. М.* и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. С. 658—662.
26. *Павлов П. Н., Вассерман А. М., Садэ В. А.* // Там же. 1976. Т. 18. С. 117—119.
27. *Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 738—744.
28. *Richters P.* // Macromolecules. 1970. Vol. 3. P. 262—264.
29. *Emanuel N., Gal D.* Oxidation of ethylbenzene (model reaction). Budapest: Acad. Kiado, 1985. 408 с.
30. *Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. Р.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
31. *Lorand J.* // Inorganic reaction mechanisms / Ed. O. Edwards. N. Y.: Wiley, 1972. Pt II. P. 313—361.
32. *Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпников В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1971. Т. 13. С. 22—28.

33. Haas H. // J. Polym. Sci. 1959. Vol. 39. P. 493—499.
34. Денисов Е. Т., Иванчев С. С., Зборщик Л. А., Золотова Н. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. № 7. С. 1500—1503.
35. Денисов Е. Т. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1090—1118.
36. Niki C., Decker C., Mayo F. // J. Polym. Sci.; Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2813—2845.
37. Розинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. С. 1167—1170.
38. Decker C., Mayo F. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2847—2877.
39. Tobolsky A., Nording P., Frick N., Yu. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol. 86. P. 3925—3930.
40. Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпникоз В. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1971. Т. 13. С. 22—28.
41. Похолок Т. В., Копылова О. Ф., Карпухин О. Н. Шляпникоз В. Я. // Там же. 1973. Т. 15. С. 1024—1028.
42. Decker C., Mayo F., Richardson H. J. // Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1973. Vol. 11. P. 2789—2898.
43. Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. А. Т. 22. С. 391—496.
44. Mill T., Montorsi G. // Intern. J. Chem. Kinet. 1973. Vol. 5. P. 119—136.
45. Van Sickle D. // J. Org. Chem. 1972. Vol. 37. P. 755—760.
46. Chien J., Vanderberg E., Jabloner H. // J. Polym. Sci. A-1. 1968. Vol. 6. P. 381—392.
47. Бучаченко А. Л., Ясина Л. Л., Махов С. Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 1143—1144.
48. Buchachenko A. L., Yasina L. L., Galimov E. M. // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 103. P. 405—407.
49. Buchachenko A. L. // Progr. React. Kinet. 1984. Vol. 13. N 3. P. 164—220.
50. Бучаченко А. Л., Галимов Э. М., Ершов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 228. С. 379—381.
51. Salikhov K., Molin Yu., Sagdeev R., Buchachenko A. Spin polarization and magnetic effects in radical reactions. Budapest: Acad. Kiado; Amsterdam: Elsevier, 1982. 419 p.
52. Бучаченко А. Л., Беляков В. А., Мальцев В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 5. С. 1016—1029.
53. Бучаченко А. Л., Ясина Л. Л. // Химическая физика. 1988. Т. 7. В печати.
54. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
55. Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. С. 580—585.
56. Кирюшкин С. Т., Шляпников Ю. А. // Там же. 1974. Т. 16. С. 350—351.
57. Кирюшкин С. Т. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. С. 1715.
58. Goldanskii V. I., Mikhailov A. I., Omelianenko V. G. et al. // J. Lipid Res. 1981. Vol. 22. P. 131—142.
59. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 324 с.
60. Липкин А. М., Гринберг А. Е., Гурвич Я. А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1972. Т. 14. С. 78—83.
61. Дегтярева Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В. // Там же. 1978. Т. 20. С. 1873—1878.
62. Iring M., Laszlo-Hedvig S., Kelen T., Tüdos F. // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1976. N 57. P. 55—59.
63. Kelen T., Tüdos F. // J. Macromol. Sci. A. 1978. Vol. 12. P. 349—360.

VII

ГЛАВА

ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

Химическая стабилизация основана на акцептировании разрушающих частиц химическими добавками: акцептировании радикалов, обеспечивающем обрыв кинетических цепей, акцептировании и разрушении разветвляющих центров (гидроперекисей, альдегидов и др.), акцептировании катализаторов молекулярного разрушения (хлористого водорода, органических кислот и др.) и, наконец, акцептировании реагентов (молекулярного кислорода, озона и др.).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ

Как распределяются низкомолекулярные вещества в полимере, в каких областях они локализуются — таковы первые вопросы, которые возникают, когда речь идет о стабилизации полимерных материалов. Для качественного исследования распределения низкомолекулярных веществ (ингибиторов, стабилизаторов, пластификаторов, наполнителей, красителей, инициаторов и т. д.) используются разные методы — оптическая микроскопия (для окрашенных веществ), автордиография (для веществ, меченных радиоактивными изотопами) и др.

В последние годы разработан новый метод количественной диагностики распределения — метод спинового, или парамагнитного, зонда, основанный на измерении ширины линий ЭПР нитроксильных радикалов, введенных в полимер (см. гл. II).

В ширину линий ЭПР спиновых зондов наибольшие вклады дают три типа взаимодействий:

- 1) электрон-ядерное (сверхтонкое) взаимодействие, которое модулируется молекулярным вращением и зависит от частоты вращения; этот вклад используется для исследования вращательной динамики радикалов;

- 2) обменное межмолекулярное взаимодействие неспаренных электронов, которое модулируется столкновениями (точнее, встречами) радикалов и дает информацию об их трансляционной динамике;

- 3) дипольное межмолекулярное взаимодействие электронов, которое дает информацию о плотности и распределении радикалов.

Уширение за счет обменного взаимодействия (обменное уширение) определяется соотношением

$$\delta H_e = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma_e} k_e c, \quad (\text{VII.1})$$

где $\gamma_e = 17,6 \cdot 10^6$ Гц/Э; множитель $2/\sqrt{3}$ характеризует лоренцеву форму линий ЭПР; c — концентрация радикалов-зондов; k_e — константа скорости спинового обмена, которая пропорциональна константе скорости диффузионных встреч радикалов k_0 :

$$k_e = 2/3 p k_0. \quad (\text{VII.2})$$

Здесь p — вероятность обменного уширения при встрече радикалов, множитель $2/3$ учитывает ядерно-статистический фактор [1].

Константа скорости диффузионных встреч k_0 определяется, по Смолуховскому, через коэффициент трансляционной диффузии $D_{\text{посг}}$ и эффективный радиус частицы r :

$$k_0 = 16\pi r D_{\text{тр}}. \quad (\text{VII.3})$$

Комбинируя эти уравнения, получаем выражение для обменного уширения линии ЭПР через коэффициент диффузии:

$$\delta H_e = 2,2 \cdot 10^{-6} (pr) D_{\text{тр}} c = A_e D_{\text{тр}} c, \quad (\text{VII.4})$$

где δH_e выражено в Э; r — в см; $D_{\text{тр}}$ — в см²/с; c — число частиц в 1 см³. Исследуя зависимость обменного уширения от концентрации, по уравнению (VII.4) можно определить коэффициент диффузии $D_{\text{тр}}$; множитель $pr = 1,1$ Å [2].

В вязких жидкостях и в полимерах наряду с обменным механизмом уширения существенную роль играет дипольное, или статическое, уширение, обусловленное дипольным взаимодействием неспаренных электронов радикалов, распределенных по объему образца. Физический смысл этого уширения состоит в том, что неспаренный электрон каждого из радикалов создает в месте расположения другого радикала локальное магнитное поле, величина которого зависит от взаимного расположения радикалов и расстояния между ними. Каждому пространственному распределению радикалов соответствует распределение локальных полей, которое создает разброс резонансных частот и, следовательно, уширение линий ЭПР.

Подобно обменному вкладу, дипольный вклад в уширение линейно зависит от концентрации радикалов:

$$\delta H_d = A_d c. \quad (\text{VII.5})$$

Величина A_d может быть вычислена теоретически при заданном пространственном распределении. Для наиболее типичного случая статистического, произвольного распределения одинаковых радикалов величина $A_d = 3,6 \cdot 10^{20}$ Э·см³.

В системах с высокой молекулярной подвижностью, где коэффициенты трансляционной диффузии велики и где радикалы быстро изменяют взаимное расположение, дипольное взаимодействие электронов усредняется до нуля и не дает вклада в уширение линий ЭПР. Напротив, при этих условиях велика частота встреч радикалов и поэтому основной вклад в уширение создает обменное взаимодействие. В системах с низкой молекулярной подвижностью коэффициенты трансляционной диффузии низки, частота встреч радикалов мала (или вообще равна нулю) и поэтому вклад обменного уширения пренебрежимо мал. Напротив, дипольное взаимодействие при этих условиях не усредняется движением и создает основной вклад в уширение.

Таким образом, с увеличением вязкости системы, т. е. с уменьшением трансляционной подвижности частиц, обменный вклад в уширение падает, а дипольный возрастает. В пределе обменный вклад стремится к нулю, а дипольный — к постоянной величине A_d , характерной для жестких систем (кристаллов, стекол).

Из обменного уширения определяются константы скорости встреч и коэффициенты трансляционной диффузии, а из дипольного уширения — характер распределения радикалов и их локальные концентрации. Оба эти свойства представляют большой интерес, так как первое отражает молекулярную динамику полимера, а второе — его структурно-физическую микронеоднородность.

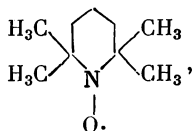
Дипольный и обменный вклады в уширение были определены экспериментально из зависимости уширения δH от коэффициента трансляционной диффузии $D_{тр}$. Действительно, суммарное уширение является простой функцией $D_{тр}$:

$$\delta H = \delta H_e + \delta H_d = (A_d + A_e D_{тр}) c \quad (\text{VII.6})$$

или

$$\delta H/c = A_d + A_e D_{тр}. \quad (\text{VII.7})$$

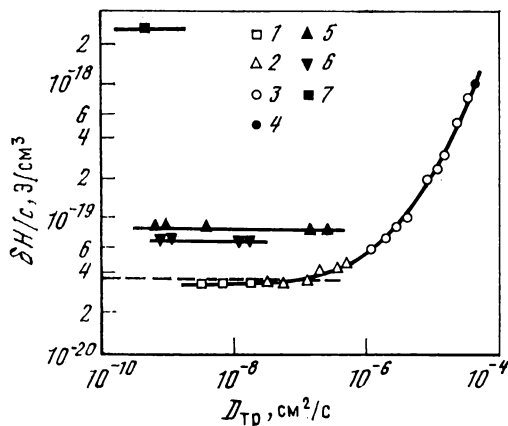
Зависимость (VII.5) была исследована экспериментально для стабильного радикала



коэффициент трансляционной диффузии которого был измерен независимыми методами в самых разнообразных системах — жидкостях и полимерах. Вид этой зависимости показан на рис. VII.1. В соответствии с уравнением (VII.7) при малых $D_{тр}$ функция $\delta H/c$ не зависит от $D_{тр}$, так как в этой области основной вклад в уширение дает дипольное взаимодействие, т. е. $A_d \gg A_e D_{тр}$. При больших $D_{тр}$ функция $\delta H/c$ линейно зависит от $D_{тр}$, так как в этой области уширение обусловлено обменным вкладом, т. е. $A_d \ll A_e D_{тр}$.

Рис. VII.1. Зависимость приведенного уширения $\delta H/c$ линии ЭПР нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) от коэффициента поступательной диффузии его в жидкостях и полимерах $D_{тр}$

1 — натуральный каучук; 2 — полидиметилсилоксан; 3 — декалин; 4 — гептан; 5 — полиэтилен; 6 — полипропилен; 7 — полиформальдегид. Пунктирная линия — теоретическое значение дипольного уширения для случайного распределения радикалов в жесткой решетке



Из рис. VII.1. видно, что в область обменного уширения попадают жидкости, т. е. системы с высокой молекулярной подвижностью. Полимеры располагаются главным образом в области дипольного уширения, и лишь некоторые из них (полидиметилсилоксан, натуральный каучук) при достаточно высоких температурах частично попадают в промежуточную область, где дипольный и обменный вклады соизмеримы.

Результаты, представленные на рис. VII.1, однозначно показывают, что в полимерах в отличие от жидкостей нельзя измерять константы скорости встреч радикалов и коэффициенты трансляционной диффузии с помощью обменного уширения линий ЭПР, если эти коэффициенты меньше $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$. При $D_{тр} \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ уширение обусловлено в основном дипольным взаимодействием и может быть использовано для определения локальных концентраций радикалов.

В аморфных полимерах (каучуки, атактический полипропилен) величина дипольного уширения A_d практически совпадает с теоретической величиной $A_d = 3,6 \cdot 10^{20} \text{ Э} \cdot \text{см}^3$. Это означает, что в этих полимерах радикал-зонд распределен почти статистически, т. е. локальные концентрации его близки к средним.

Напротив, в кристаллических полимерах дипольное уширение превосходит теоретическое значение в 2—3 раза, т. е. локальные концентрации радикала в 2—3 раза превосходят средние. Фактически это означает, что в таких полимерах лишь часть образца доступна для радикала. Из сравнения экспериментальной и теоретической величин A_d эту часть можно определить количественно (табл. VII.4) [2].

Нетрудно видеть, что вычисленная таким образом объемная доля полимера, недоступная для радикала-зонда, мало отличается от степени кристалличности, определенной другими методами (рентген, ИК-спектроскопия). В монокристалле полиформальдегида лишь около 1,5% объема доступно для низкомолекулярных частиц; эти 1,5% составляют дефекты структуры, упаковки, поверхностные нерегулярности и т. д.

Таблица VII.1. Значения A_d и доля полимера κ ,
недоступная для радикала-зонда

Полимер	Степень кристалличности, %	$A_d \cdot 10^{-20}$, Э·см ²	$c_{\text{лок}}/c_{\text{ср}}$	κ , %
Полиэтилен	70	$8,5 \pm 0,4$	2,3	57
Полипропилен	46	$7,0 \pm 0,4$	1,9	47
	72	$8,7 \pm 0,5$	2,4	58
Полиформальдегид	Монокристалл	260 ± 40	70	98,6

Локальные концентрации радикала-зонда можно также определять по дипольному уширению линий ЭПР в матрицах, замороженных при температуре жидкого азота. В качестве параметра уширения предложено использовать отношение d_1/d в спектре ЭПР замороженного радикала (рис. VII.2) [3]. На этом же рисунке показана зависимость этого параметра от концентрации радикала; для всех жидкостей и аморфных полимеров со статистическим распределением радикала-зонда эта зависимость универсальна. В изотактическом полипропилене параметр d_1/d при тех же концентрациях гораздо больше. Отсюда легко определить локальные концентрации, найдя отношение $c_{\text{лок}}/c_{\text{ср}}$ при $d_1/d = \text{const}$. Например, при $d_1/d = 0,6$ $c_{\text{лок}}/c_{\text{ср}} \simeq 1,2 \cdot 10^{19} / 0,6 \cdot 10^{19} = 2$, т. е. лишь 50% объема полимерного образца доступно для радикала.

Таким образом, метод спинового зонда является надежным и удобным способом диагностики распределения стабилизаторов в полимерных материалах и его количественной оценки. Выбирая спиновый зонд необходимых размеров и формы, можно моделировать и измерять распределение молекул любых размеров и формы.

Низкомолекулярные вещества (в частности, стабилизаторы) в полимерах локализуются в аморфных областях, между фибриллами, в дефектах и т. д. Чем выше плотность полимера, т. е. чем более совершенна его надмолекулярная структура, тем меньшая часть его объема доступна для низкомолекулярного вещества. Так, растворимость дифениламина в мелкосферолитном полипропилене более чем в 2 раза превышает растворимость в крупносферолитном полимере [4]. Это согласуется с более низкой плотностью мелкосферолитных структур и свидетельствует о том, что стабилизатор распределяется в аморфных и малоупорядоченных, дефектных областях и что большая часть кристаллического полимера вообще недоступна для стабилизатора. Как мы увидим далее, это обстоятельство имеет серьезные последствия для стабилизации.

Даже в аморфных полимерах распределение низкомолекулярных веществ неоднородно. Так, при распаде инициаторов (азобис(изобутиронитрила), перекиси бензоила, перекиси пальмитиновой кислоты, дициклогексилпероксидикарбоната) в полистироле, поливинилциклогексане, полиметилциклогексане при темпе-

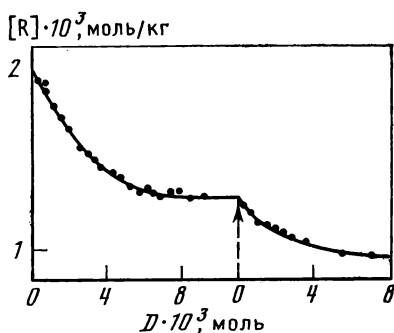
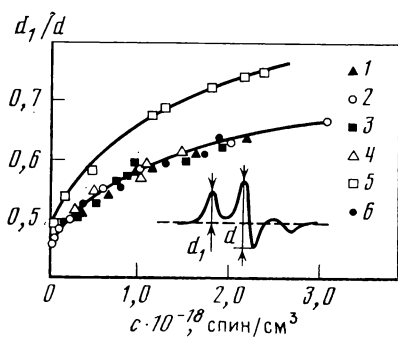


Рис. VII.2. Зависимость параметра d_1/d в спектре ЭПР от концентрации нитроксильного радикала при 77 К в вазелиновом масле (1), смеси спирта с эфиром (2), полидиметилсилоксане (3), атактическом (4) и изотактическом (5) полипропилене, полиоксипропилене (6)

Рис. VII.3. Зависимость концентрации нитроксильного радикала в полистироле $[R]$ от дозы D активных радикалов, генерированных инициатором

В точке, указанной стрелкой, опыт прерывался и затем снова возобновлялся при тех же условиях

ратурах ниже точки стеклования было обнаружено [5], что расходование нитроксильного радикала, который был введен в полимеры для акцептирования радикалов инициатора, происходило по законам полихронной кинетики.

На рис. VII.3 показана зависимость концентрации нитроксильного радикала от количества радикалов, генерированных инициатором. Оно измеряется величиной $D = k [I_0] [1 - \exp(-kt)] \delta dt$, где k — константа скорости распада инициатора; $[I_0]$ — его начальная концентрация; δ — эффективность иницирования, т. е. число радикалов, образовавшихся из каждой распавшейся молекулы инициатора. Ступенчатый вид зависимости означает, что расходование нитроксильного радикала быстро замедляется, но это замедление не связано с расходом инициатора. Единственной причиной такого явления может быть неравномерность распределения инициатора или акцептора радикалов: в одних областях, где локализован инициатор, акцептор расходуется быстро и полностью; в областях, где инициатор отсутствует, акцептор вообще не расходуется.

Аморфные области в полимерах сами по себе также неоднородны и различаются плотностью упаковки макромолекул. Идентификация структурной и динамической микрон неоднородности таких областей возможна с помощью спинового зонда: различным частотам вращения зондов соответствуют различные спектры ЭПР этих зондов. Примеры суперпозиции спектров ЭПР зондов, вращающихся с разными частотами, показаны на рис. VI.3. Из сопоставления экспериментальных спектров с теоретическими можно делать выводы о распределении областей полимера по их доступности и по их молекулярной подвижности.

ВРАЩАТЕЛЬНАЯ ДИНАМИКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Неоднородность в распределении ингибиторов может приводить к тому, что области сосредоточения ингибитора и локализации окислительных процессов пространственно разделены и тогда стабильность полимерного материала определяется тем, успеет ли диффузионный поток ингибитора из одной области в другую подавить цепной процесс окисления. Но даже при равномерном распределении ингибитора его трансляционная динамика, как будет показано далее, играет ключевую роль в стабилизации полимеров.

Далее, в твердых полимерах кинетика химических реакций связана с молекулярной подвижностью. Как было показано в гл. V, наиболее реалистичная физическая причина этого явления заключается в том, что лимитирующей стадией реакции является молекулярная организация активированного комплекса, в которой главная роль принадлежит вращательно-ориентационной динамике реагирующих частиц.

В этом разделе рассмотрена динамика низкомолекулярных частиц в твердых полимерах и обсуждены следующие наиболее важные вопросы: каковы механизмы вращательной и трансляционной диффузии; какова взаимосвязь вращения и трансляции; как динамика низкомолекулярных частиц связана с молекулярной динамикой полимера; каковы масштабы молекулярных движений полимерной цепи, которые управляют динамикой малых молекул; каковы энергия активации, амплитуда и анизотропия молекулярных движений.

Комплексное решение этих вопросов возможно лишь методом ЭПР для парамагнитных частиц — спиновых зондов, но закономерности в их динамике можно полностью переносить на динамику всех других низкомолекулярных частиц.

Частоты вращательных движений спиновых зондов определяются из анизотропного уширения линий ЭПР (см. гл. II). Главная задача заключается в установлении механизма вращательного движения и связи движения зонда с молекулярной динамикой твердых полимеров.

На рис. VII.4 показаны температурные зависимости времени вращательной диффузии τ спинового зонда, измеренные традиционной ЭПР-спектроскопией 3-сантиметрового диапазона. Их характерная особенность — излом при температуре стеклования T_g . Энергии активации вращения выше и ниже T_g сильно различаются: 1—2 ккал/моль ниже T_g и 5—20 ккал/моль выше T_g [6]. Эти особенности являются общими для всех полимеров и не зависят от спинового зонда.

Из этих результатов нельзя сделать вывод, что механизмы вращения частиц ниже и выше T_g различны. Если частоты вращения измерять новыми методами ЭПР-спектроскопии с переносом насыщения, то аномалии в частотах и в их температурных зависимостях вблизи T_g исчезают и энергии активации выше и ниже T_g

оказываются одинаковыми (рис. VII.5). Эти различия во вращательной динамике не связаны с различием в механизмах вращательного движения выше и ниже T_g . Причина их состоит в том, что ниже T_g в полимере появляется широкое распределение спиновых зондов по частотам вращения. Методы ЭПР-спектроскопии с переносом насыщения измеряют частоты всех движений, включая медленные (вплоть до 10^4 с^{-1}), поэтому измеренная экспериментально частота является усредненной по распределению. Традиционная ЭПР-спектроскопия чувствительна к высокочастотным движениям, и поэтому ниже T_g измеренные частоты характеризуют не все распределение, а лишь его высокочастотную часть. Различие во временах вращения зондов, измеренных этими двумя методами, характеризует ширину распределения зондов по частотам. Так, для нитроксила 1 (см. гл. II) в полистироле при 263 К ЭПР с переносом насыщения дает $\tau = 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, а традиционная ЭПР-спектроскопия дает $\tau = 1 \cdot 10^{-8} \text{ с}$, т. е. полуширина распределения зонда по частотам составляет не менее 2,5 порядков. При температурах выше T_g распределение резко сужается и оба метода дают тождественные результаты.

Аномалию в частотах вращения зондов в точке стеклования можно использовать для измерения T_g , особенно в тех случаях, когда обычные методы определения неприемлемы (например, для новых полимеров, полученных в малых количествах).

Частоты вращения зондов, измеренные традиционной ЭПР-спектроскопией, ниже T_g соответствуют движению зондов в струк-

Рис. VII.4. Температурная зависимость времени вращательной диффузии спинового зонда в полиметилметакрилате (1), полистироле (2), бутадиен-стирольном каучуке с 50% стирола (3) и в полиэтилене (4)

Стрелками указаны точки стеклования полимеров

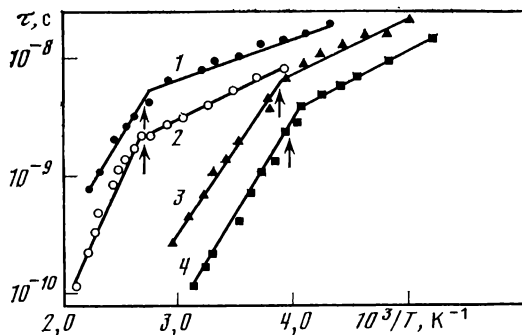
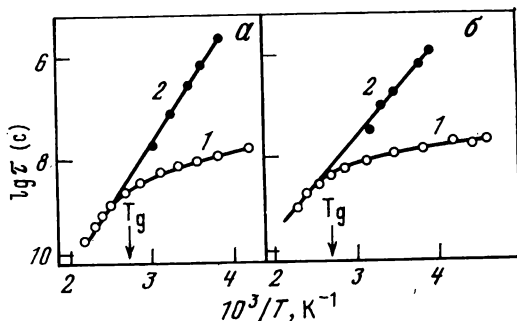


Рис. VII.5. Температурные зависимости времени вращения спинового зонда, измеренные традиционными методами ЭПР-спектроскопии (1) и методом переноса насыщения (2)

а — полистирол; б — полиметилметакрилат



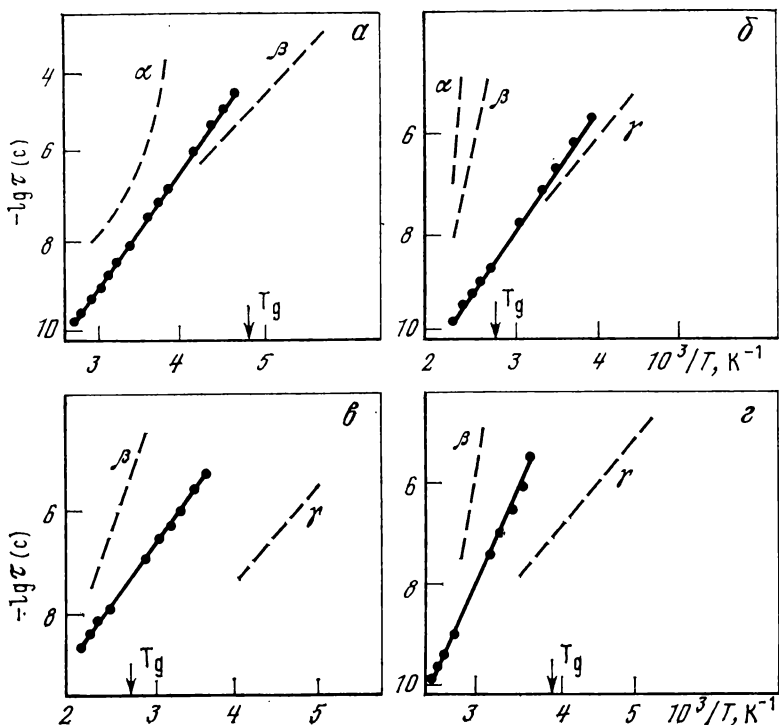


Рис. VII.6. Зависимости времени вращения спинного зонда (прямые с точками) и характеристических времен α -, β - и γ -релаксаций в натуральном каучуке (а), полистироле (б), полиметилметакрилате (в) и полиэтилене (г) от температуры

Стрелками указаны температуры стеклования

турных дефектах полимера (микропорах, дырках и т. д.). Об этом свидетельствуют высокие (10^8 — 10^9 с $^{-1}$) частоты вращения зонда ниже T_g и увеличение частоты вращения с увеличением пористости материала [7]. Частоты и энергии активации вращения зонда в стеклообразных полимерах такие же, как в цеолитах с диаметром каналов 8—10 Å [7].

На рис. VII.6 сопоставлены времена вращения зонда, измеренные ЭПР-спектроскопией с переносом насыщения, с характеристическими временами α -, β - и γ -релаксационных процессов, измеренными методами ЯМР, диэлектрической и механической релаксации. Близость частот вращения зонда и частот β - и γ -релаксации, а также близость энергий активации движения зонда и релаксационных процессов, измеренных методами ЯМР и диэлектрических потерь (табл. VII.2), однозначно показывают, что вращение зонда управляется маломасштабными молекулярными движениями полимерных сегментов, сравнимых по размерам с зондами.

Таблица VII.2. Энергии активации E (в ккал/моль) вращения зонда и реакции в полимерах

Полимер	Метод		
	зонда	ЯМР	диэлектрических потерь
Полипропилен атактический	18,7	17,0	—
Полипропилен изотактический	10,5	8,2	—
Натуральный каучук	8,5	10,5	—
Бутадиеновый каучук	5,8	6,5	—
Полиэтилен	10,4	8,0	—
Полиизобутилен	11,8	10,2	—
Полипропиленоксид	—	—	9,7
Полидиметилсилоксан	4,8	—	3,8
Полиэтиленоксид	—	—	7,2

Существенно знать, какова амплитуда вращательного движения и каков размер динамических флуктуаций свободного объема, необходимого для вращения.

Ориентационно-вращательное движение молекул сопровождается изменением угловой ориентации осей молекулы. Пусть за время τ_0 изменение угла составляет θ ; это изменение может достигаться либо путем непрерывного медленного вращения, либо путем однократного мгновенного скачкообразного поворота на угол θ . Это соответствует двум моделям молекулярного вращения: броуновской диффузии, когда переориентация оси молекулы совершается непрерывно и хаотически, и прерывистой, скачкообразной крупноамплитудной диффузии.

Анализ спектров ЭПР спиновых зондов позволяет различать экспериментально эти две модели движения [8]. Исследование различных зондов в разных полимерах [7] показало, что в тех полимерах, в которых зонд вращается быстро, вращение его происходит скачкообразно; если вращение зонда происходит медлен-

Таблица VII.3. Объем V спиновых зондов и активационный объем их вращения v^* в полимерах при 20° С

Радикал-зонд	V , см ³ /моль	Полимер	v^* , см ³ /моль	v^*/V
I	160	Полиэтилен	19	0,12
		Натуральный каучук	23	0,14
		СКН-26	39	0,24
III	210	Полиэтилен	23	0,11
		СКН-26	51	0,24
IV	232	Натуральный каучук	28,5	0,12

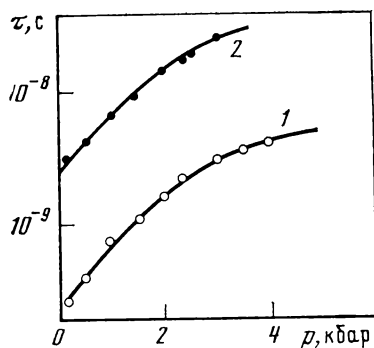


Рис. VII.7. Зависимость времени вращательной диффузии радикалов I (1) и IV (2) в натуральном каучуке от гидростатического давления при 120° С

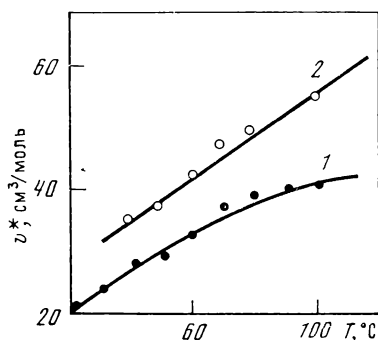


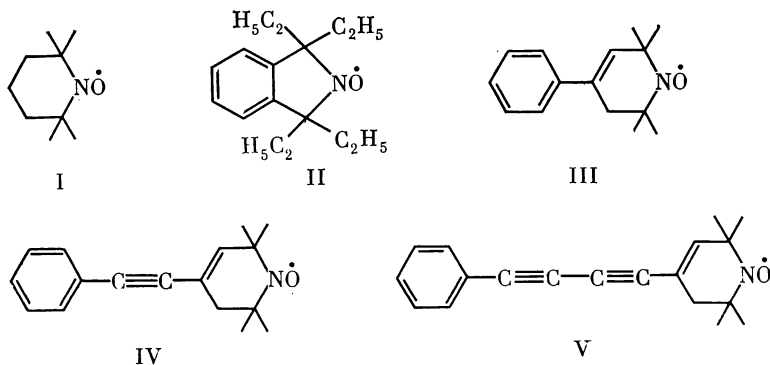
Рис. VII.8. Зависимость активационного объема v^* вращения радикалов I (1) и II (2) в натуральном каучуке от температуры

но, оно лучше описывается моделью непрерывной диффузии. Таким образом, оказывается, что амплитуда вращательных движений однозначно связана с частотой вращения.

Флуктуация свободного объема v^* , обеспечивающая вращение частицы, может быть найдена из зависимости времени вращения τ от внешнего гидростатического давления p , приложенного к полимерному образцу. Эта зависимость, описываемая уравнением

$$\tau = \tau^0 \exp(pv^*/RT), \quad (\text{VII.8})$$

была исследована для ряда спиновых зондов [9]:



Типичный вид зависимости $\tau(p)$ показан на рис. VII.7; значения v^* , найденные из начальных участков этой зависимости, приведены в табл. VII.3.

Свободный объем, необходимый для вращения частицы, составляет лишь небольшую часть (15—30%) объема самой части-

цы V и растет пропорционально объему частицы V , так что их отношение ($v^*/V \simeq 0,15 \div 0,30$) для данного полимера сохраняется почти постоянным.

С повышением температуры v^* увеличивается (рис. VII.8), т. е. вклад динамических флуктуаций свободного объема и сами флуктуации возрастают. Это согласуется с тем, что при повышении температуры в полимерах постепенно размораживаются молекулярные движения более крупного масштаба.

Сопоставим теперь абсолютные значения v^* . В жидкостях они малы и обычно не превышают $10\text{--}15 \text{ см}^3/\text{моль}$. В полимерах движущиеся элементы, перемещение которых создает флуктуации свободного объема, имеют значительно большие размеры и потому сами флуктуации значительно больше. Так, в поливинилхлориде и аморфном полиэтилене активационный объем для процессов β -релаксации составляет $20\text{--}40 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для крупномасштабных движений, ответственных за α -релаксацию, объемы активации близки к $300\text{--}500 \text{ см}^3/\text{моль}$ [9].

Объемы активации вращательной диффузии спиновых зондов в полимерах составляют $20\text{--}50 \text{ см}^3/\text{моль}$, т. е. близки к флуктуационным объемам, которые создаются β -релаксацией. Этот факт является независимым подтверждением того, что движение низкомолекулярных частиц в полимерах управляется теми же молекулярными движениями, которые ответственны за процессы β -релаксации. И β -релаксация, и вращательная диффузия низкомолекулярных частиц в полимерах управляются молекулярной динамикой одного и того же масштаба.

Энергетика вращательной диффузии складывается из двух составляющих: энергии образования дырки, т. е. флуктуации свободного объема, и кинетической энергии частицы, достаточной для преодоления активационного барьера вращения в дырке. Энергия активации E_p , измеренная при постоянном давлении, содержит оба эти вклада; энергия активации E_v , измеренная при постоянном объеме, не содержит первой составляющей и является истинным энергетическим барьером вращения.

В табл. VII.4 приведены энергии активации и предэкспоненциальные множители для вращения некоторых спиновых зондов [9].

Таблица VII.4. Активационные параметры вращения спиновых зондов в полиэтилене при постоянном давлении (E_p , v_p^0) и постоянном объеме (E_v , v_v^0)

Радикал-зонд	E_p , ккал/моль	v_p^0 , с ⁻¹	E_v , ккал/моль	v_v^0 , с ⁻¹
I	10	$1,2 \cdot 10^{18}$	4,5	$0,7 \cdot 10^{13}$
III	8,3	$0,8 \cdot 10^{15}$	2,7	$0,3 \cdot 10^{12}$
IV	8,4	$0,3 \cdot 10^{15}$	3,4	$1,0 \cdot 10^{11}$

Во всех случаях $E_p > E_v$, а $v_p^0 \gg v_v^0$. Предэкспоненциальный множитель v_v^0 , измеренный при постоянном объеме, имеет нормальные значения и близок к частоте ориентационных качаний молекул (10^{12} — 10^{13} с $^{-1}$) и к частоте свободного вращения классического ротатора с моментом энергии I :

$$v^0 = (9/2\pi) (kT/I)^{1/2}. \quad (\text{VII.9})$$

Связь между E_p и E_v определяется соотношением [10]

$$E_p = E_v + (\alpha/\beta) T v^*, \quad (\text{VII.10})$$

где α — изобарический коэффициент термического расширения полимера; β — изотермический коэффициент сжимаемости. Ясно, что по физическому смыслу второе слагаемое в уравнении (VII.10) есть энергия образования флуктуационной дырки объемом v^* , а член $(\alpha/\beta) T$ — плотность энергии образования свободного объема, т. е. энергия, необходимая для образования единичного свободного объема.

Отношение E_v/E_p определяет долю потенциального барьера вращения по отношению к полной энергии активации вращения. Для спиновых зондов в полиэтилене это соотношение составляет 0,3—0,4. Для вращения молекул в неассоциированных жидкостях (бензол, четыреххлористый углерод, гексан) $E_v/E_p \simeq 0,3 \div 0,4$. В ассоциированных жидкостях (спирты, вода) $E_v/E_p \simeq 0,5 \div 0,7$.

Для процессов релаксации, измеренных методом ЯМР, в полиизобутилене, полибутадиене, полиизопрене E_v/E_p равно 0,65—0,70, в поливинилхлориде — 0,70—0,80. Для процессов β -релаксации, измеренных диэлектрическими методами, в поливинилхлориде E_v/E_p составляет 0,80—0,90, а в полиэтилене — 0,95—0,97. Для процессов α -релаксации в поливинилхлориде E_v/E_p равно 0,70—0,75.

Отношение E_v/E_p для спиновых зондов совпадает с этим отношением для простых жидкостей и составляет 30—40%, т. е. главный вклад в энергию активации вращательной диффузии низкомолекулярных частиц дает энергия флуктуаций свободного объема. С этих позиций вращение малых молекул в полимере можно рассматривать как вращение их в «жидкости», составленной из кинетических элементов, обеспечивающих β -релаксацию.

По активационным параметрам молекулярных движений можно построить следующий ряд:

Вращение низкомолекулярных частиц в полимере

$$E_p \simeq 8 \div 15 \text{ ккал/моль}, \quad E_v \simeq 2 \div 5 \text{ ккал/моль},$$

$$v^* \simeq 20 \div 50 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Процессы β -релаксации

$$E_p \simeq 15 \div 25 \text{ ккал/моль}, \quad E_v \simeq 6 \div 8 \text{ ккал/моль},$$

$$v^* \simeq 20 \div 40 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Процессы α -релаксации

$$E_p \simeq 50 \div 120 \text{ ккал/моль}, \quad E_v \simeq 40 \div 50 \text{ ккал/моль},$$

$$v^* \simeq 300 \div 550 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Итак, для низкомолекулярных частиц главный вклад в энергетiku вращения дает энергия флуктуации свободного объема ($E_v/E_p < 0,5$). Напротив, для процессов β - и α -релаксации $E_v/E_p > 0,5$ и вклад потенциального барьера вращения в общую энергию активации является определяющим.

Важная характеристика молекулярного вращения — анизотропия вращения, т. е. различие в частотах вращения относительно разных молекулярных осей. Экспериментально анизотропия вращения измеряется по параметру ε , который связан с ширинами линий разных компонент спектра ЭПР нитроксильного радикала-зонда соотношением [11]

$$\varepsilon = \frac{T_2^{-1}(1) - T_2^{-1}(0)}{T_2^{-1}(-1) - T_2^{-1}(0)},$$

где $T_2^{-1}(m)$ — ширины линий, соответствующих проекциям спина ядра азота; $m = \pm 1$ и 0.

Параметр ε можно рассчитать также теоретически, если известны компоненты тензоров g и A (см. гл. II) для радикалов и их ориентация относительно главных осей тензора вращательной диффузии. Из сопоставления теоретических и экспериментальных значений ε можно найти анизотропию вращения.

Для нитроксильных радикалов II—V, в которых тензор вращательной диффузии аксиален и главные оси тензора СТВ и g -тензора совпадают с осями тензора вращательной диффузии, анизотропию вращения можно характеризовать отношением двух времен: τ_{\parallel} и τ_{\perp} . Первое определяет время вращательной диффузии длинной оси аксиально-симметричного ротора, второе — вокруг двух ортогональных ей осей.

Температурная зависимость величины $N = \tau_{\perp}/\tau_{\parallel}$ для вращения некоторых спиновых зондов в натуральном каучуке дана на рис. VII.9. Как и следовало ожидать, анизотропия вращения тем сильнее, чем более вытянут эллипсоид вращения зонда.

Более того, для частиц, форма которых близка к эллипсоиду вращения, анизотропия не зависит от температуры, т. е. энергии активации вращения вокруг разных молекулярных осей одинаковы. Для радикала-зонда I анизотропия сильно зависит от температуры ($E_{\parallel} = 9,8$ ккал/моль, $E_{\perp} = 20$ ккал/моль; $\tau_{\parallel}^0 = 1 \cdot 10^{-17}$ с, $\tau_{\perp}^0 = 8 \cdot 10^{-19}$ с). Ясно, что анизотропия вращения этой частицы определяется не ее формой (она близка к сферически-симметричной, и по этой причине следовало ожидать отсутствия анизотропии), а асимметрией межмолекулярного потенциала этой частицы в матрице полимера.

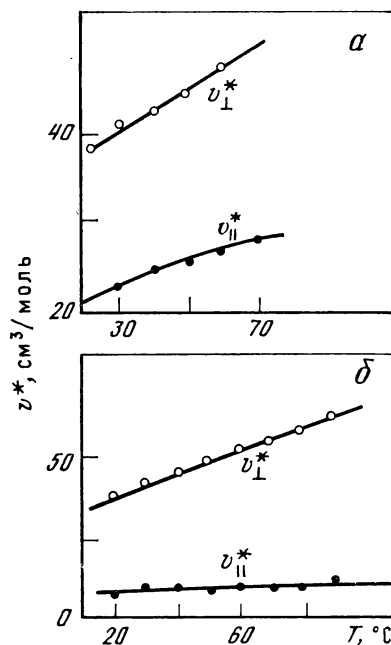
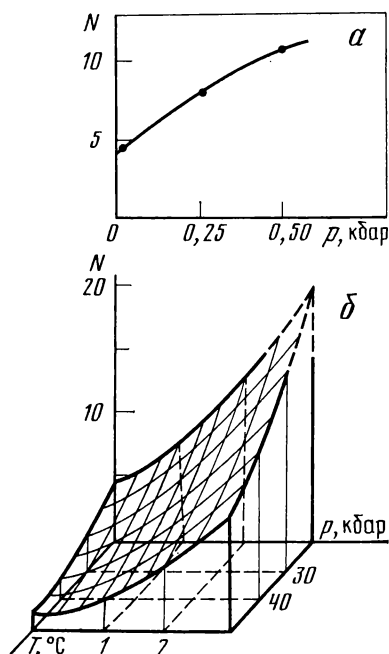
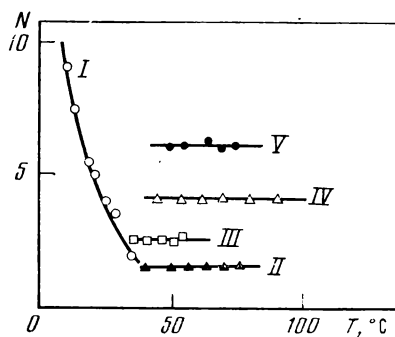
Анизотропия вращения зависит от внешнего гидростатического давления (рис. VII.10), она возрастает при увеличении давления. Измеренные из этой зависимости объемы активации v_{\parallel}^* и v_{\perp}^* приведены на рис. VII.11.

Всегда $v_{\perp}^* > v_{\parallel}^*$, и обе эти величины возрастают при увеличении температуры, причем v_{\perp}^* растет гораздо сильнее, чем v_{\parallel}^* . Други-

Рис. VII.9. Зависимость анизотропии вращения N радикалов-зондов I—V в натуральном каучуке от температуры

Рис. VII.10. Зависимость анизотропии вращения N радикала IV при 20° С от давления (а) и радикала I от давления и температуры (б) в натуральном каучуке

Рис. VII.11. Зависимость анизотропии объема активации для радикалов I (а) и IV (б) в натуральном каучуке от температуры



ми словами, для вращения вокруг длинной оси эллипсоида флуктуация свободного объема гораздо меньше, чем для вращения вокруг других осей, причем различие увеличивается с ростом температуры. Это означает, что вращение вокруг длинной оси эллипсоида управляется маломасштабной молекулярной динамикой, а вращение вокруг ортогональных осей — гораздо более крупномасштабной динамикой.

С помощью ЭПР-спектроскопии можно измерить анизотропию вращения зондов в полимерах ниже T_g [12]. Так, в натуральном каучуке ниже T_g анизотропия не зависит от температуры (как и выше T_g), однако величина анизотропии N для радикала V составляет 15 (выше T_g она равна 6, см. рис. VII.9). Таким образом, в точке стеклования анизотропия вращения изменяется скачком.

ТРАНСЛЯЦИОННАЯ ДИНАМИКА

Важной характеристикой молекулярной динамики в твердых полимерах является соотношение коэффициентов трансляционной и вращательной диффузии низкомолекулярных частиц. В жидкости, как известно, пропорциональность между этими коэффициентами следует из гидродинамической модели Стокса—Эйнштейна. В полимерах такое универсальное соотношение может не выполняться, хотя связь между вращением и трансляцией частиц в принципе должна существовать, поскольку оба процесса требуют динамических флуктуаций свободного объема.

При исследовании вращательной и трансляционной динамики спиновых зондов установлено, что коэффициенты диффузии связаны соотношением

$$D_{\text{тр}} = \alpha D_{\text{вр}}^{\beta}, \quad (\text{VII.11})$$

где α и β — постоянные величины, характерные для выбранной системы полимер—низкомолекулярное вещество [13]. Соотношение (VII.11) справедливо при всех температурах выше T_g ; из него следует, что

$$\alpha = D_{\text{тр}}^0 / (D_{\text{вр}}^0)^3, \quad \beta = E_{\text{тр}} / E_{\text{вр}},$$

где $D_{\text{тр}}^0$ и $D_{\text{вр}}^0$ — предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии; $E_{\text{тр}}$ и $E_{\text{вр}}$ — энергии активации.

В табл. VII.5 приведены активационные параметры и коэффициенты α и β для диффузии спинового зонда I в различных полимерах. Для полимеров, близких по структуре и молекулярной динамике, значения α и β оказываются близкими. Они слабо зависят даже от кристалличности, как это видно на примере полипропилена.

Соотношение (VII.11) оказывается полезным во многих отношениях. Во-первых, оно позволяет находить значения $D_{\text{тр}}$ в условиях, когда их нельзя измерить экспериментально. Измерив значения $D_{\text{вр}}$ (обычно это всегда удается сделать) и зная коэффициенты α и β , можно найти $D_{\text{тр}}$ для таких условий или режимов, когда прямые измерения $D_{\text{тр}}$ невозможны. Во-вторых, соотношение (VII.11) позволяет теоретически оценить эффективность инициирования в твердых полимерах (см. гл. VI). В-третьих, из уравнения (VII.11) можно оценить соотношение частот вращения и трансляции.

Соотношение (VII.11) позволяет оценить важную характеристику диффузионного процесса — усложнение пути диффузии в кристаллических полимерах. Кристаллиты непроницаемы для низкомолекулярных частиц, поэтому диффундирующие молекулы перемещаются лишь по аморфным областям полимера, обгибая кристаллиты. В результате частица проходит усложненный диффузионный путь, длина которого может превосходить длину прямого кратчайшего пути вдоль градиента концентрации.

Таблица VII.5. Энергии активации трансляции и вращения
и параметры α и β уравнения (VII.11)
для диффузии спинового зонда I в полимерах

Полимер	$E_{тр}$	$E_{вр}$	β	α
	ккал/моль			
Натуральный каучук	12,8	6,5	1,97	$2 \cdot 10^{-25}$
СКН-40	18,4	9,0	2,04	$5 \cdot 10^{-26}$
СКН-65	21,6	9,2	2,35	$6 \cdot 10^{-29}$
СКС-30	14,4	7,2	2,00	10^{-25}
СКС-59	17,7	8,7	2,03	$4 \cdot 10^{-26}$
Полиизобутилен	17,8	10,7	1,66	$6 \cdot 10^{-24}$
Бутилкаучук	12,3	8,0	1,54	10^{-22}
Полипропилен атактический	25,5	14,2	1,80	$2 \cdot 10^{-24}$
Полипропилен *				
$\alpha_{кр} = 46\%$	24,8	13,5	1,84	$2 \cdot 10^{-24}$
$\alpha_{кр} = 65\%$	16,7	9,8	1,70	10^{-23}
$\alpha_{кр} = 70\%$	16,1	9,1	1,77	10^{-24}
Полипропилен ориентированный **				
$\lambda = 4,5$	25,5	11,0	2,2	$5 \cdot 10^{-30}$
$\lambda = 7$	32	10,2	3,1	10^{-33}

* $\alpha_{кр}$ — степень кристалличности.

** λ — степень ориентации (деформации).

Макроскопическое усложнение пути диффузии приводит к увеличению времени диффузии при одном и том же расстоянии, преодолеваемой частицей. Это эквивалентно уменьшению коэффициента макроскопической диффузии при одном и том же коэффициенте микродиффузии.

Определим фактор усложнения пути диффузии γ следующим образом:

$$\gamma = D_{\text{микро}}/D_{\text{макро}}$$

Величина $D_{\text{микро}}$ определяется из соотношения (VII.11) через $D_{\text{вр}}$, а $D_{\text{макро}}$ определяется экспериментальными обычными диффузионными методами.

Зависимость γ от кристалличности для полипропилена показана на рис. VII.12. При степени кристалличности до 65% $\gamma \simeq 1$, при 70% γ возрастает до 2,5—2,7, т. е. усложнение пути диффузии заметно лишь при высокой степени кристалличности.

Отметим, что при увеличении кристалличности коэффициенты диффузии спинового зонда I резко уменьшаются. Так, $D_{\text{тр}}$ в полипропилене с кристалличностью 70% в 20 раз ниже, чем в атактическом полипропилене. Ясно, что главный вклад в уменьшение коэффициента диффузии вносит снижение молекулярной подвиж-

Рис. VII.12. Зависимость фактора усложнения пути диффузии нитроксильного радикала γ от степени кристалличности $\alpha_{кр}$ полипропилена при 20° С

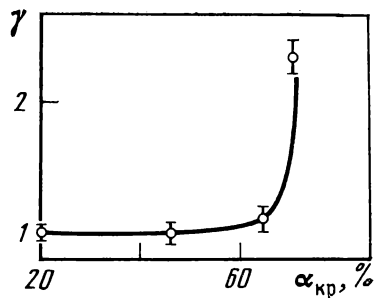
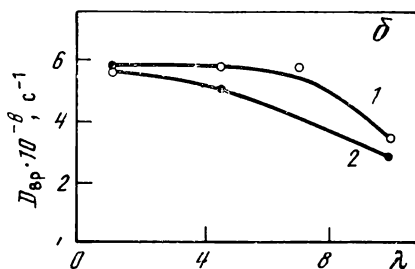
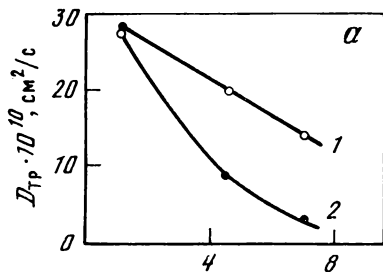


Рис. VII.13. Зависимость коэффициентов трансляционной (а) и вращательной (б) диффузии от степени деформации λ полипропилена

1 — до ориентационной деформации; 2 — после деформации



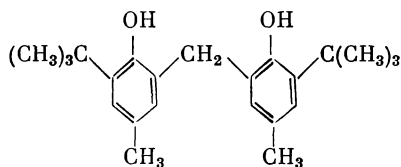
ности. Усложнение пути диффузии дает лишь небольшой вклад, около 10—15%.

Различие микро- и макродиффузии в твердых полимерах приводит к ряду следствий. Так, растворимость газов (в частности, кислорода) в полимерах, определяемая по проницаемости (т. е. по макродиффузии), оказывается заниженной по сравнению с истинной растворимостью почти на порядок. Очевидно, что это обстоятельство может сильно искажать кинетические результаты.

В деформированных полимерах динамика низкомолекулярных частиц имеет некоторые особенности. При увеличении степени деформации λ энергия активации вращения изменяется мало, а энергия активации трансляционной диффузии сильно возрастает (см. табл. VII.5). Абсолютные значения коэффициентов и вращательной, и трансляционной диффузии с ростом λ уменьшаются и особенно сильно — для трансляционной диффузии (рис. VII.13).

Другая особенность состоит в том, что вращательная динамика мало зависит от того, вводится зонд до деформации полимера или после нее. Напротив, трансляционная подвижность зонда после деформации резко замедляется (см. рис. VII.13) [14]. Ориентационная деформация полимера производит такие перестройки структуры, которые приводят к «захоронению» низкомолекулярных частиц в полимере. Этот эффект является важным резервом стабилизации полимерных материалов. Ориентируя полимер с введенным в него стабилизатором, можно резко снизить молекулярную подвижность последнего и уберечь его от улетучивания, вымывания, испарения и т. д.

Коэффициенты трансляционной диффузии ингибиторов окисления сопоставимы с коэффициентами диффузии спиновых зондов. Так, для диффузии в изотактическом полипропилене ингибитора.



$$D = 2,9 \cdot 10^8 \exp(-27\,400/RT) \text{ см}^2/\text{с} \text{ [15]}.$$

Диффузия ингибиторов, как и спиновых зондов, чувствительна к надмолекулярной структуре полимера. Так, коэффициент диффузии ионола при 75° С в пленках мелкосферолитного полипропилена ($4,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) почти вдвое ниже, чем в пленках крупносферолитного полипропилена ($8,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) [16]. Эти изменения коэффициента диффузии обусловлены изменением плотности аморфных областей, по которым происходит диффузия.

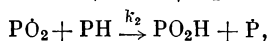
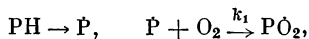
КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Предельные, или критические, явления представляют собой наиболее яркую и характерную особенность цепных разветвленных реакций. Она проявляется в резком изменении скорости реакции при определенных (критических) значениях внешних параметров (давления, температуры, размера образца, наличия добавок и др.). Происхождение явлений и их физический смысл были объяснены Н. Н. Семеновым в теории разветвленных реакций.

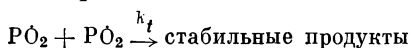
Окисление полимеров — цепной процесс с вырожденным разветвлением, в котором кинетические цепи ведут радикалы, а зарождение цепей и их размножение происходят при распаде молекул гидроперекиси. Возможны два кинетических режима этого процесса: стационарный, с постоянной скоростью окисления, и нестационарный, автоускоренный. Переход от одного режима к другому происходит резко, при определенных критических концентрациях добавок, уменьшающих длину кинетической цепи и подавляющих вырожденное разветвление [17].

Элементарные стадии цепного вырожденно-разветвленного окисления включают реакции:

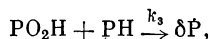
зарождения и продолжения цепей



их обрыва

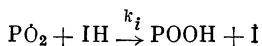


и вырожденного разветвления

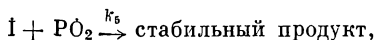


в результате которого каждая молекула гидроперекиси при распаде рождает δ новых кинетических цепей.

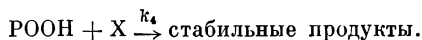
В присутствии ингибиторов эту совокупность основных элементарных реакций необходимо дополнить реакциями линейного обрыва цепей на ингибиторе ИН



и последующих превращений ингибиторного радикала



В присутствии добавок X, разрушающих гидроперекись без образования радикалов (по молекулярному или иному механизму), кинетическая схема ингибированного окисления дополняется реакцией



Изменение концентрации радикалов $\dot{\text{P}}$, $\dot{\text{PO}}_2$ и $\dot{\text{I}}$ в условиях квазистационарности определяется уравнениями

$$\frac{d[\dot{\text{P}}]}{dt} = w_0 + k_2[\text{PO}_2][\text{PH}] - k_1[\dot{\text{P}}][\text{O}_2] + \delta k_3[\text{POOH}] = 0, \quad (\text{VII.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{PO}_2]}{dt} = & k_1[\dot{\text{P}}][\text{O}_2] - k_2[\text{PO}_2][\text{PH}] - k_i[\text{PO}_2][\text{IH}] - k_5[\text{PO}_2][\dot{\text{I}}] - \\ & - k_t[\text{PO}_2]^2 = 0, \end{aligned} \quad (\text{VII.13})$$

$$\frac{d[\dot{\text{I}}]}{dt} = k_i[\text{PO}_2][\text{IH}] - k_5[\text{PO}_2][\dot{\text{I}}] - k_6[\dot{\text{I}}]^2 = 0. \quad (\text{VII.14})$$

Из последнего уравнения получаем

$$[\dot{\text{I}}] = \frac{k_i[\text{PO}_2][\text{IH}]}{k_5[\text{PO}_2] + k_6[\dot{\text{I}}]} = \frac{\alpha k_i[\text{IH}]}{k_5}, \quad (\text{VII.15})$$

где $\alpha = k_5[\text{PO}_2]/(k_5[\text{PO}_2] + k_6[\dot{\text{I}}])$ — вероятность обрыва цепи на радикале $\dot{\text{I}}$; $0 \leq \alpha \leq 1$.

Из первых двух уравнений получаем

$$w_0 + \delta k_3[\text{POOH}] - k_i[\text{PO}_2][\text{IH}] - k_5[\text{PO}_2][\dot{\text{I}}] - k_t[\text{PO}_2]^2 = 0,$$

или

$$w_i = m k_i[\text{PO}_2][\text{IH}] + k_t[\text{PO}_2]^2,$$

где $w_i = w_0 + \delta k_3[\text{POOH}]$; $m = (1 + \alpha)$ — число цепей, погибающих на одной молекуле ингибитора; $1 \leq m \leq 2$.

Таким образом,

$$[\text{PO}_2] = \frac{m k_i[\text{IH}]}{2 k_t} \left\{ \left(1 + \frac{4 k_t w_i}{m^2 k_i^2 [\text{IH}]^2} \right)^{1/2} - 1 \right\}. \quad (\text{VII.16})$$

При очень малых концентрациях ингибитора, когда $mk_i[\text{IH}] \ll \ll (k_i w_i)^{1/2}$, из уравнения (VII.16) имеем

$$[\text{PO}_2]_i = (w_i/k_i)^{1/2} = \left(\frac{w_0 + \delta k_3 [\text{POOH}]}{k_i} \right)^{1/2}, \quad (\text{VII.17})$$

т. е. ингибитор почти не влияет на концентрацию радикалов: она такая же, как и при окислении без ингибитора.

При таких концентрациях ингибитора, когда $mk_i [\text{IH}] \gg \gg (\omega_i k_i)^{1/2}$, имеем

$$[\text{PO}_2] = (w_0 + \delta k_3 [\text{POOH}])/mk_i [\text{IH}]. \quad (\text{VII.18})$$

В этом случае преобладает линейный обрыв цепей и концентрация радикалов в присутствии ингибитора уменьшается.

Условие $mk_i [\text{IH}] = (w_i k_i)^{1/2}$ означает, что скорости линейного и квадратичного обрыва кинетических цепей равны, т. е. половина цепей гибнет по линейному, половина — по квадратичному закону. Концентрация ингибитора, при которой выполняется это равенство, равна

$$[\text{IH}]_{1/2} = w_i^{1/2} k_i^{1/2} / mk_i \quad (\text{VII.19})$$

и является мерой эффективности ингибитора. Понятие эффективности ингибитора было введено впервые для жидкофазного окисления [18]. Эффективность χ определяется равенством

$$\chi = mk_i / (w_i k_i)^{1/2} \quad (\text{VII.20})$$

и, как легко видеть из сравнения с (VII.19), есть величина, обратная $[\text{IH}]_{1/2}$.

При линейном обрыве цепей изменение концентрации гидроперекиси подчиняется уравнению

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = (k_2 [\text{PH}] + k_i [\text{IH}]) \frac{w_0 + \delta k_3 [\text{POOH}]}{mk_i [\text{IH}]} - (k_3 [\text{PH}] + k_4 [\text{X}]) [\text{POOH}],$$

или

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = v' w_0 + \varphi [\text{POOH}], \quad (\text{VII.21})$$

где

$$v' = \frac{k_2 [\text{PH}]}{mk_i [\text{IH}]} + \frac{1}{m} = v + \frac{1}{m};$$

v' — длина цепи с учетом гидроперекиси, образующейся в акте обрыва; v — длина цепи, равная числу актов продолжения;

$$\varphi = \delta k_3 [\text{PH}] v' - (k_3 [\text{PH}] + k_4 [\text{X}]). \quad (\text{VII.22})$$

Из уравнений (VII.21) и (VII.22) получаем

$$[\text{POOH}] = \frac{v' w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1), \quad (\text{VII.23})$$

$$[\text{PO}_2] = \frac{w_0}{mk_i [\text{IH}]} + \frac{\delta k_3 v' w_0}{mk_i [\text{IH}] \varphi} (e^{\varphi t} - 1). \quad (\text{VII.24})$$

Легко видеть, что при $\varphi > 0$ концентрации разветвляющего агента — гидроперекиси — и перекисных радикалов нарастают во времени экспоненциально, процесс развивается нестационарно, с самоускорением. При $\varphi < 0$ концентрации $[\text{POOH}]$ и $[\text{PO}_2]$ уменьшаются, процесс развивается стационарно и, как правило, очень медленно, с малой скоростью.

За меру скорости принимается время, за которое поглощается определенное количество кислорода $\Delta[\text{O}_2]$; это время называют периодом индукции. Поскольку $\Delta[\text{O}_2]$ выбирается обычно произвольно, то период индукции тоже довольно произвольная величина, зависящая от условий эксперимента, чувствительности метода измерения давления кислорода и т. д.

Однако период индукции очень удобен в практической работе, легко измеряется и потому широко используется в практике старения и стабилизации полимеров. Измеренный при одинаковых условиях эксперимента или тестирования, он характеризует защитные свойства ингибиторов, стабилизирующих композиций и других добавок независимо от конкретного механизма действия этих добавок. Отметим, что период индукции можно измерять не только по поглощению кислорода, но и по другим параметрам (накоплению кислородсодержащих продуктов в полимере, числу распавшихся связей, уменьшению молекулярной массы, потере массы образца, снижению модуля упругости и т. д.).

Различие в периодах индукции двух режимов окисления — стационарного и нестационарного — составляет несколько порядков. Переход от одного режима к другому происходит резко, при критическом условии $\varphi = 0$.

Используя уравнение (VII.22), легко найти критическую концентрацию ингибитора $[\text{IH}]_{\text{кр}}$, при которой $\varphi = 0$:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 k_3 [\text{PH}]^2}{(m - \delta) k_3 k_i [\text{PH}] + m k_i k_4 [\text{X}]} \quad (\text{VII.25})$$

При $[\text{IH}] > [\text{IH}]_{\text{кр}}$ $\varphi < 0$ и процесс развивается стационарно.

При $[\text{IH}] < [\text{IH}]_{\text{кр}}$ $\varphi > 0$ и процесс нестационарен.

Когда второй компонент добавки отсутствует, т. е. $[\text{X}] = 0$, из уравнения (VII.25) получаем

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta}{m - \delta} \frac{k_2}{k_i} [\text{PH}]. \quad (\text{VII.26})$$

Для примера на рис. VII.14 показано, как зависит период индукции окисления от концентрации ингибитора. При малых $[\text{IH}]$ процесс развивается нестационарно, скорость окисления велика и периоды индукции малы. При больших $[\text{IH}]$ процесс стационарен, скорости малы и периоды индукции резко увеличиваются. Переход от одного режима к другому происходит при концентрации $[\text{IH}]_{\text{кр}}$, которой соответствует излом на зависимости τ от $[\text{IH}]$.

Присутствие второго компонента X в стабилизирующей композиции сильно влияет на период индукции (рис. VII.15). При

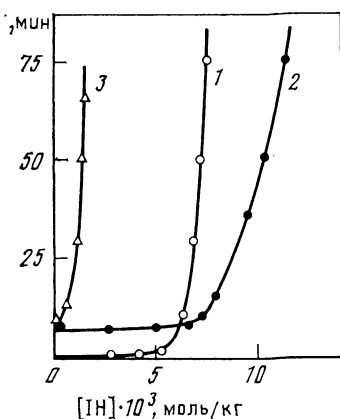


Рис. VII.14. Зависимость периода индукции окисления от концентрации ингибитора

1 — полиэтиленоксид + стабилизатор 2246, 145° С, 340 мм рт. ст.; 2 — полипропилен + + фенил-3-нафтиламин, 200° С, 300 мм рт. ст.; 3 — гексадекан + дифениламин, 170° С, 300 мм рт. ст.

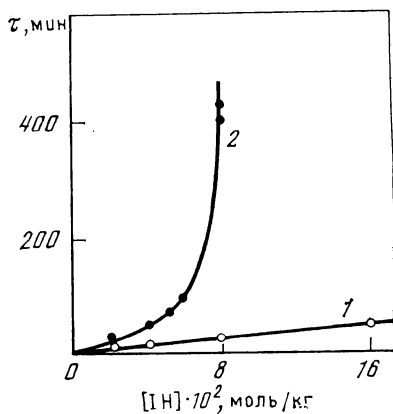


Рис. VII.15. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ионола без добавок (1) и в присутствии 0,12 моль/кг дидецилсульфида (2)

$T = 200^\circ \text{C}$, $p = 300$ мм рт. ст.

200° С и $p_{\text{O}_2} = 300$ мм рт. ст. замещенный фенол почти не тормозит окисление полипропилена; в исследованном интервале концентрации фенола меньше $[\text{IH}]_{\text{кр}}$, $\varphi > 0$, процесс нестационарен и периоды индукции малы. В присутствии второго компонента $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ для фенола резко уменьшается и на зависимости $\tau - [\text{IH}]$ появляется резкий излом, соответствующий переходу от нестационарного режима к стационарному при $[\text{IH}] > [\text{IH}]_{\text{кр}}$. Этот результат находится в качественном согласии с уравнением (VII.25).

Наилучшими ингибиторами являются те, для которых $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ наименьшее. Величина $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ зависит от констант скорости элементарных реакций продолжения и линейного обрыва цепей, а также от вероятности вырожденного разветвления δ и числа цепей m , обрываемых одной молекулой ингибитора. В присутствии второго компонента X $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ зависит также от констант скорости распада гидроперекиси и взаимодействия ее с добавкой X: первая реакция приводит к разветвлению, вторая подавляет вырожденное разветвление. Поэтому защитное действие ингибитора зависит от всей совокупности параметров, часть которых определяется химической структурой ингибитора или добавки (k_i , k_4 , m), а другая часть характеризует реакционную способность полимера (δ , k_2 , k_3).

Выражение для $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ можно получить гораздо проще. Изменение концентрации двух наиболее важных в окислении частиц — перекисных радикалов и гидроперекиси, ответственных за продолжение и разветвление кинетических цепей, описывается

системой уравнений

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -k_3[\text{POOH}][\text{PH}] - k_4[\text{POOH}][\text{X}] + k_2[\text{PH}][\text{P}\dot{\text{O}}_2] + \\ &+ k_i[\text{P}\dot{\text{O}}_2][\text{IH}], \\ \frac{d[\text{P}\dot{\text{O}}_2]}{dt} &= w_0 + \delta k_3[\text{POOH}][\text{PH}] - mk_i[\text{P}\dot{\text{O}}_2][\text{IH}].\end{aligned}\quad (\text{VII.27})$$

Эта система линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, известная в математике как нормальная система. Общее решение ее имеет вид

$$[\text{P}\dot{\text{O}}_2] = \sum_i A_i e^{\lambda_i t} + B, \quad [\text{POOH}] = \sum_i C_i e^{\lambda_i t} + D, \quad (\text{VII.28})$$

где λ_i — корни характеристического уравнения нормальной системы (VII.27):

$$\begin{vmatrix} -k_3[\text{PH}] - k_4[\text{X}] - \lambda & k_2[\text{PH}] + k_i[\text{IH}] \\ \delta k_3[\text{PH}] & -mk_i[\text{IH}] - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

$$\begin{aligned}\lambda^2 + (k_3[\text{PH}] + k_4[\text{X}] + mk_i[\text{IH}])\lambda + (mk_i k_3[\text{PH}][\text{IH}] + \\ + mk_i k_4[\text{X}][\text{PH}] - \delta k_3 k_i[\text{PH}]^2 - \delta k_3 k_i[\text{PH}][\text{IH}]) = 0.\end{aligned}\quad (\text{VII.29})$$

Для предсказания режима окисления достаточно знать лишь знаки корней λ_i . Коэффициент при λ в уравнении (VII.29) положителен. Так как он равен сумме корней, взятой с противоположным знаком (по теореме Виета), то отсюда следует, что либо оба корня отрицательны, либо они имеют разные знаки, но отрицательный корень по абсолютной величине больше положительного.

Окончательный выбор корней зависит от знака свободного члена в уравнении (VII.29):

$$mk_i k_3[\text{PH}] + mk_i k_4[\text{X}] - \delta k_3 k_i[\text{PH}][\text{IH}] - \delta k_2 k_3[\text{PH}]^2 = \omega.$$

По теореме Виета, произведение корней равно свободному члену. Если $\omega > 0$, оба корня отрицательны, концентрации $[\text{P}\dot{\text{O}}_2]$ и $[\text{POOH}]$ выражаются по формулам (VII.28) через экспоненты с отрицательными показателями, т. е. процесс протекает стационарно. Если $\omega < 0$, то корни имеют разные знаки, т. е. один из них положителен. Этого достаточно, чтобы концентрации $[\text{POOH}]$ и $[\text{P}\dot{\text{O}}_2]$ во времени нарастали экспоненциально, т. е. окисление протекало нестационарно. Граница между двумя режимами лежит при $\omega = 0$, откуда легко найти выражение для $[\text{IH}]_{\text{кр}}$, совпадающее с уравнением (VII.25).

Этот подход к анализу критических условий более простой и более общий; он позволяет быстро и просто анализировать любые кинетические схемы окисления (если их, конечно, можно свести к нормальным системам) и находить условия появления критических явлений.

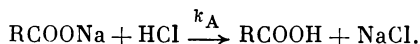
КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Второй тип критических явлений имеет место в автокаталитических процессах, когда один из продуктов реакции (например, хлористый водород при деструкции поливинилхлорида) является катализатором деструкции. Он либо удаляется из полимера (путем диффузии или акцептирования добавками), либо катализирует процесс. В зависимости от соотношения скоростей этих двух процессов — гибели катализатора и его размножения — деструкция полимера может происходить либо стационарно, с постоянной скоростью, либо нестационарно, автокаталитически. Переход от одного режима к другому — типичное критическое явление, чувствительное к размерам образца и концентрации добавок.

Изменение концентрации продукта-катализатора в образце полимера толщиной l и линейными размерами много больше l (например, в пленке) описывается уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = w_0 + kc - k_A c [A] + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (\text{VII.30})$$

Первый член определяет скорость зарождения w_0 , т. е. скорость спонтанного образования молекул катализатора; второй член есть скорость «размножения» катализатора, т. е. скорость автокаталитической генерации катализатора, k — константа скорости автокатализа. Третий член характеризует скорость гибели катализатора за счет акцептирования его какой-либо добавкой A с константой скорости k_A . Например, в поливинилхлориде в качестве добавок часто используют соли органических кислот, акцептирующие HCl по реакции



Четвертый член определяет скорость удаления катализатора за счет диффузии из образца, D — коэффициент диффузии.

Уравнение (VII.30) представим в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + w_0 - k_\Sigma c, \quad (\text{VII.31})$$

где $k_\Sigma = k - k_A [A]$, и примем для простоты, что $[A] = \text{const}$. Решение уравнения (VII.31) дает распределение концентрации катализатора по толщине образца и его изменение во времени:

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4w_0 \sin [(2n-1) \pi x / l]}{(2n-1) \{k_\Sigma - [(2n-1)^2 \pi^2 D / l^2]\}} \times \\ \times \left\{ \exp \left[k_\Sigma - \frac{(2n-1)^2 \pi^2 D}{l^2} \right] t - 1 \right\}. \quad (\text{VII.32})$$

Скорость реакции есть поток образовавшегося продукта из образца через поверхности $x = 0$ и $x = l$:

$$w = \frac{2D}{l} \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = \frac{8w_0 D}{l^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\pi^2 D}{l^2} (2n-1)^2 - k_{\Sigma} \right] t \right\}}{(\pi^2 D / l^2) (2n-1)^2 - k_{\Sigma}} \quad (\text{VII.33})$$

Здесь основной вклад дает член с $n = 1$.

Ясно, что имеется два режима протекания процесса в зависимости от соотношения величин $\pi^2 D / l^2$ и k_{Σ} . Границей режимов является условие

$$\pi^2 D / l^2 - k_{\Sigma} = \pi^2 D / l^2 - (k - k_A[A]) = 0, \quad (\text{VII.34})$$

которому соответствует критическая концентрация акцептора

$$[A]_{\text{кр}} = [k - (\pi^2 D / l^2)] / k_A. \quad (\text{VII.35})$$

При $[A] > [A]_{\text{кр}}$ процесс стационарен, при $[A] < [A]_{\text{кр}}$ скорость быстро возрастает и процесс протекает в нестационарном режиме.

Критическая концентрация акцептора зависит от констант скорости автокатализа и акцептирования, от коэффициента диффузии и размера образца. Константа скорости автокатализа, как правило, сильно зависит от температуры (сильнее, чем другие константы), поэтому при повышении температуры критическая концентрация акцептора должна расти.

Из условия (VII.34) следует также, что существует критический размер

$$l_{\text{кр}} = [\pi^2 D / (k - k_A[A])]^{1/2}, \quad (\text{VII.36})$$

выше которого процесс протекает нестационарно, а ниже — стационарно. При постоянной концентрации акцептора $l_{\text{кр}}$ тем выше, чем больше скорость диффузии и чем меньше скорость автокатализа. Физический смысл критического размера прост и ясен: при $l < l_{\text{кр}}$ скорость удаления продукта из образца больше, чем скорость его каталитического образования, процесс происходит стационарно и, как правило, медленно; при $l > l_{\text{кр}}$ ситуация обратная: в образце нарастает концентрация катализатора и автокаталитическая лавина быстро разрушает полимерный материал.

Здесь имеется почти полная аналогия с цепным воспламенением газов или цепным делением урана.

Роль акцепторов в каталитических реакциях такая же, как и роль поглотителей и замедлителей нейтронов в ядерных реакторах, а критический размер образца полимера имеет такой же смысл, как и критический размер куска делящегося урана.

Критические явления в автокаталитической деструкции поливинилхлорида были обнаружены в работах [19, 20], в которых разработана полная теория этих явлений, измерены критические концентрации акцепторов и критические размеры образца в различных условиях деструкции; из критических условий определены константы скоростей автокатализа и акцептирования хлористо-

го водорода, коэффициенты диффузии HCl в полимере и температурные зависимости этих параметров.

Критические явления автокаталитического типа наиболее ярко проявляются при деструкции поливинилхлорида. Однако их следует ожидать и в других полимерах. Например, при гидролитической деструкции поливинилацетата продукт гидролиза — уксусная кислота должна выступать в качестве катализатора. В зависимости от соотношения скоростей автокатализа и удаления кислоты из образца гидролитическая деструкция может происходить либо как стационарный, медленный процесс, либо как нестационарный, самоускоряющийся. В этом случае должны существовать критические размеры образца и критические концентрации акцептора уксусной кислоты, определяющие границу между двумя режимами деструкции.

При гидролитической или термической деструкции полиамидов, полиформальдегида в принципе можно ожидать подобных же явлений. Продукты деструкции и гидролиза (вода, аммиак, муравьиная кислота) могут катализировать процесс и делать его стационарным или нестационарным в зависимости от размеров образца и концентрации добавленных акцепторов.

Существование критических явлений имеет принципиальное значение для стабилизации полимерных материалов. Критическая концентрация добавок акцепторов и стабилизаторов зависит не только от свойств стабилизируемого материала и стабилизатора [через константы k , k_A и D в уравнении (VII.35)], но и от размеров изделия.

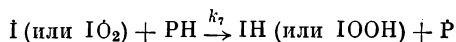
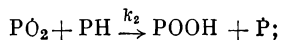
Одна и та же концентрация добавки может быть достаточной для стабилизации изделия одного размера, но недостаточной для надежной стабилизации другого изделия из того же материала, но другого размера. Поэтому в технологии производства и стабилизации изделий из полимерных материалов необходимо обязательно учитывать эти обстоятельства. Другими словами, необходимо знать (хотя бы приближенно) принципиальный механизм деструктивного разрушения материала, иметь хотя бы приближенные значения констант скоростей автокатализа и акцептирования и оценивать критические концентрации добавок для изделий разных размеров. С этих позиций приведенную здесь теорию критических явлений можно рассматривать как научную основу технологии стабилизации полимеров.

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Остановить цепной вырожденно-разветвленный процесс можно либо резким увеличением скорости обрыва кинетических цепей, т. е. уменьшением их длины, либо резким уменьшением скоростей зарождения и разветвления цепей путем разрушения инициаторов и разветвляющих продуктов.

Увеличение скорости обрыва кинетических цепей достигается введением ингибиторов — акцепторов свободных радикалов, ве-

дущих цепи окисления. Две характеристики ингибитора имеют первостепенное значение — его эффективность и сила. Первая определяется химической активностью молекулы ингибитора и ее способностью акцептировать радикалы. Сила ингибитора определяется химической активностью радикала ингибитора; она равна отношению констант скоростей k_7/k_2 двух реакций



и характеризует способность ингибитора к передаче цепи [18].

Чем ближе отношение к единице, тем слабее ингибитор; напротив, сильные ингибиторы не участвуют в передаче цепи и для них k_7/k_2 стремится к нулю. Сила ингибитора управляется химической структурой и реакционной способностью ингибиторного радикала и полимера и зависит от температуры. Энергии активации реакций продолжения и передачи цепи E_2 и E_7 различны. Как правило, $E_7 > E_2$, поэтому с повышением температуры k_7/k_2 растет и ингибиторы, сильные при низкой температуре, становятся слабыми при высокой. Ясно также, что один и тот же ингибитор может быть слабым для одного полимера и сильным — для другого.

Уменьшение скорости иницирования достигается обычно введением веществ, которые разрушают инициаторы (например, путем реакции с гидроперекисью без образования активных радикалов, или за счет комплексообразования следов ионов металлов, вызывающих каталитическое разложение гидроперекисей и других инициаторов, или путем дезактивации остатков катализаторов полимеризации и уничтожения слабых связей в полимере, которые часто являются иницирующими центрами).

Часто вещества первого типа называют ингибиторами, второго — стабилизаторами. Однако такая классификация условна и четкое разделение функций ингибиторов и стабилизаторов обычно отсутствует: ингибиторы, как было показано ранее (см. гл. V), влияют на иницирование и вырожденное разветвление, а большинство стабилизаторов участвует в обрыве цепей. Широко практикуется применение смесей двух веществ, одно из которых имеет ярко выраженную функцию ингибитора, другое является хорошим стабилизатором. Тормозящее действие такой смеси обычно значительно превосходит сумму тормозящих эффектов каждого из компонентов смеси, взятого в отдельности; этот эффект неаддитивности называют синергизмом.

Рассмотрим особенности ингибированного окисления твердых полимеров. Количественные данные по этому вопросу немногочисленны и весьма противоречивы.

В работе [21] исследована кинетика иницированного окисления изотактического полипропилена в присутствии 2,6-ди-*т*-*трет*-бутилфенолов, содержащих в пара-положении различные заместители X. Измерены кинетика поглощения кислорода, концентрация

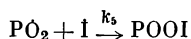
Таблица VII.6. Константы скорости k_i для фенолов в полипропилене ($k_{i, \text{тв}}$) и этилбензоле ($k_{i, \text{ж}}$) (80° С)

Номер п/п	Заместитель в формуле Фенола X	$k_i, \text{тв} \cdot 10^{-3}$	$k_i, \text{ж} \cdot 10^{-4}$	$k_i, \text{ж}/k_i, \text{тв}$
		кг/(моль · с)		
1	OCH ₃	8,1	20	25
2	OC(CH ₃) ₃	3,9	8,3	21
3	CH ₃	3,5	3,5	10
4	C ₆ H ₅	1,8	3,3	18
5	C(CH ₃) ₃	3,2	2,6	8
6	Cl	2,7	1,4	5
7	CHO	0,6	0,8	13
8	COCH ₃	0,5	0,4	8
9	COC ₆ H ₅	1,0	0,3	3
10	CN	0,6	0,3	5
11	CH(C ₆ H ₅)	1,3	—	—
12	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	1,0	—	—
13	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₁₅ H ₃₇	1,0	—	—

ингибитора и ингибиторных (феноксильных) радикалов. Константы скорости k_i для твердого полипропилена и этилбензола приведены в табл. VII.6.

Возникает вопрос: в каком режиме — кинетическом или диффузионном — протекает реакция обрыва цепей на ингибиторе в твердом полимере? Коэффициент диффузии иона в изотактическом полипропилене при 75° С равен $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с [16]. Константа скорости диффузионно-лимитируемой реакции, рассчитанная по уравнению Смолуховского $k = 4\pi rD$ при таком коэффициенте диффузии и $r \simeq 10$ Å, составляет $\sim 6 \cdot 10^6$ л/(моль · с). Это значительно (на 3—4 порядка) больше, чем измеренные экспериментально $k_{i, \text{тв}}$.

Далее, в работе [21] измерены константы скорости реакции



перекисных радикалов с феноксильными в изотактическом полипропилене, которая, без всякого сомнения, протекает в диффузионном режиме. Найдено, что для радикалов $\dot{\text{I}}$ всех фенолов, перечисленных в табл. VII.6, константы k_5 при 80° С равны 10^6 — 10^7 кг/(моль · с), т. е. близки к диффузионным.

Отношение $k_{i, \text{тв}}/k_5$ составляет 10^{-3} — 10^{-4} , т. е. константы k_i для твердого полипропилена на 3—4 порядка меньше диффузионных, и, следовательно, можно сделать вывод, что обрыв цепей в твердом полимере происходит в кинетическом режиме.

Однако ряд фактов не согласуется с этим выводом. Если обрыв цепей происходит в кинетическом режиме, то константы k_i должны, во-первых, совпадать с «жидкофазными» константами, и, во-вторых, должны зависеть от химического строения и реакционной

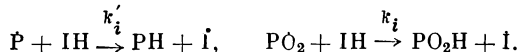
способности молекулы ингибитора. Как видно из табл. VI.7, «твердофазные» константы в среднем на порядок меньше «жидкофазных»; кроме того, k_i в полимере мало чувствительны к химической структуре ингибитора. Правда, зависимость $k_{i, \text{тв}}$ от σ -константы заместителя X для ряда фенолов в табл. VII.6 подчиняется соотношению Гаммета, однако параметр ρ этой зависимости равен $-0,8$ и гораздо меньше по абсолютной величине ($\rho = -1,3$) для $k_{i, \text{ж}}$ в этилбензоле.

Далее, для твердого полипропилена определены температурные зависимости отношения констант k_i/k_5 и найдены разности энергий активации $E_i - E_5$; они составляют $6-12$ ккал/моль. Но реакция с константой k_5 протекает в диффузионном режиме и энергия активации E_5 должна составлять $15-20$ ккал/моль (см. первые разделы этой главы). Тогда для E_i получаем величины $20-30$ ккал/моль, что совершенно неразумно для реакции, протекающей в кинетическом режиме. Таким образом, и абсолютные значения констант k_i , и энергии активации не имеют простой и физически ясной интерпретации.

Наиболее вероятно, что они не являются истинными и причина — существование спектра реакционной способности радикалов и молекул в твердом полимере (см. гл. V).

Одной из особенностей ингибированного окисления твердых полимеров является участие алкильных макрорадикалов в обрыве цепей.

В принципе относительная роль алкильных и перекисных макрорадикалов в обрыве цепей на ингибиторе определяется конкуренцией реакций



Отношение скоростей этих реакций равно

$$\frac{w_{\dot{P}}}{w_{\text{PO}_2}} = \frac{k'_i}{k_i} \frac{[\dot{P}]}{[\text{PO}_2]}, \quad (\text{VII.37})$$

отношение концентраций $[\dot{P}]/[\text{PO}_2]$ можно найти из условия

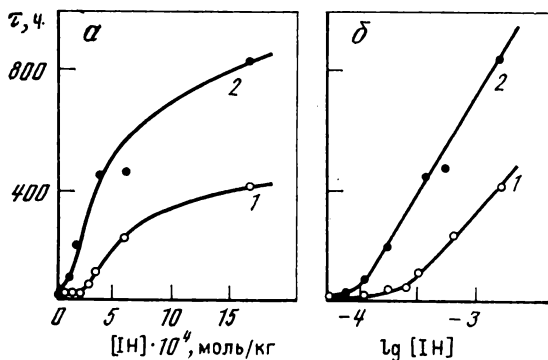
$$k_1 [\text{O}_2] [\dot{P}] \simeq k_2 [\text{PO}_2] [\text{PH}], \quad (\text{VII.38})$$

которое справедливо лишь при длинных цепях, однако им можно пользоваться для оценок относительных концентраций радикалов. Концентрация растворенного кислорода в полимере равна $[\text{O}_2] = \gamma p_{\text{O}_2}$, где p_{O_2} — давление в атмосферах, γ — коэффициент Генри.

Данные по растворимости кислорода в твердых полимерах довольно ограничены; коэффициент Генри зависит от физической структуры полимера и приблизительно на порядок меньше, чем для жидких углеводородов. Например, для полиэтилена при 25°C γ , по разным данным, находится в пределах $(0,8 \div 1,7) \cdot 10^{-3}$ моль/(л·атм). Примем, что $\gamma = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·атм), тогда, подставляя в уравнение (VII.38) значения констант k_1 и k_2 при $p_{\text{O}_2} = 1$ атм,

Рис. VII.16. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ингибитора (а) и ее логарифма (б)

1 — мелкосферолитный;
2 — крупносферолитный полимер, $T = 100^\circ \text{C}$,
 $p = 300 \text{ мм рт. ст.}$



получаем

$$[\dot{P}]/[PO_2] \simeq 10^{-2} \div 10^{-4}.$$

Очевидно, что обрыв кинетических цепей за счет реакции радикалов \dot{P} с ингибитором имеет значение для таких ингибиторов, для которых отношение

$$k_i/k_t \gtrsim 10^2 \div 10^4.$$

При окислении изотактического полипропилена (при 114°C) [22—24] в присутствии слабых ингибиторов — антрацена и *o*-динитрофенола — обрыв цепей происходит с участием макрорадикалов обоих типов — и алкильных, и перекисных. Доля цепей β , обрывающихся по реакции ингибитора с перекисными радикалами, для антрацена равна 0,44 при $p_{O_2} = 0,2 \text{ атм}$ и 0,78 при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$. Для *o*-динитрофенола при тех же давлениях кислорода β равны соответственно 0,23 и 0,66. Как и следовало ожидать, β растет с увеличением p_{O_2} , т. е. вклад алкильных радикалов в обрыв цепей заметен лишь при малых давлениях кислорода.

В присутствии *n*-бензохинона, не реагирующего с перекисными радикалами, обрыв цепей происходит только с участием алкильных радикалов, и поэтому при достаточных давлениях кислорода (порядка 1 атм) ингибирующая способность бензохинона очень низка.

При ингибированном автоокислении твердых полимеров наблюдаются критические явления. Особенность их состоит в том, что они зависят не только от химической структуры полимера и ингибитора (как это предсказывается теорией критических явлений), но и от физической структуры полимера как твердого тела (кристалличности, ориентации, надмолекулярной организации).

Для примера на рис. VII.16 показана зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена от концентрации ингибитора — фенола 12 (см. табл. VII.6): критические концентрации для полимеров с крупными и мелкими сферолитами значительно различаются.

Зависимость критических концентраций от физической структуры полимерного материала неудивительна, так как твердый

полимер является структурно-неоднородной системой, с неоднородным распределением ингибитора, локальные концентрации которого могут значительно отличаться от средних. Наблюдаемые различия в критических концентрациях могут быть обусловлены различиями в распределении ингибитора. По этой причине при ингибировании твердых полимеров нельзя пользоваться критическими концентрациями ингибиторов, измеренными при жидкофазном окислении или окислении в расплаве.

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ИНГИБИТОРА

Причины неоднородного распределения ингибитора многочисленны и разнообразны: структурно-физическая микронеоднородность твердого полимера, которая приводит к неоднородности в растворимости реагентов (кислорода, инициатора, ингибитора и т. д.); плохое смешение ингибитора с полимером; вымывание или испарение ингибитора из поверхностных слоев материала или каких-либо его участков; ускоренное расходование ингибитора в части полимерного образца или изделия, подвергнувшейся локальному перегреву, и т. д.

При неравномерном распределении ингибитора окисление может начаться в некоторых областях, «микрореакторах», не содержащих ингибитор или содержащих его в концентрации ниже критической. В таких незащищенных областях развиваются пространственно-локализованные нестационарные автоускоренные окислительные процессы. Диффузия активных центров (радикалов и разветвляющих агентов) из таких «микрореакторов» в другие области полимера иницирует их окисление и вовлекает весь материал в процесс окислительного разрушения. С другой стороны, диффузионное поступление ингибитора в «микрореактор» из областей полимерного материала, содержащих ингибитор, тормозит окисление и препятствует распространению окислительного процесса.

В зависимости от соотношения скоростей этих двух процессов — окисления в «микрореакторе» и диффузии ингибитора в «микрореактор» — цепной процесс может быть либо вообще потушен, либо зона быстрой реакции распространится по всему образцу и захватит новые области.

Ясно, что при неравномерном распределении ингибитора для описания кинетики окисления в микронеоднородных системах и распространения фронта окисления необходимо учитывать диффузию ингибитора и активных центров. Очевидно также, что здесь следует ожидать критических явлений, подобных тем, которые наблюдаются при термической деструкции поливинилхлорида.

Кинетические закономерности окисления полимеров с неоднородным распределением ингибитора рассмотрены в работах [25—28], где решена простейшая, модельная задача. В одномерном об-

разце достаточно большой длины x (например, в стержне) ингибитор распределен неравномерно: на участке от 0 до x^* концентрация его равна i_1 , а при $x > x^*$ она равна i_2 . («Одномерность» задачи упрощает расчеты и физический смысл результатов и не влияет] на общность полученных закономерностей.)

Кинетические уравнения для концентраций активных центров и ингибитора i имеют вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + w_0 + \varphi n - kin, \quad (\text{VII.39})$$

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} - kin. \quad (\text{VII.40})$$

В уравнении (VII.39) первый член определяет скорость распространения активных центров путем диффузии с коэффициентом D_n , второй — скорость их зарождения, третий — скорость их размножения (φ — фактор вырожденного разветвления), последний член — скорость гибели активных центров по реакции их с ингибитором.

Уравнение (VII.40) описывает изменение концентрации ингибитора за счет диффузии его вдоль x и расходования в реакции с активными центрами. Примем, что $i_1 < i_{кр}$, $i_2 > i_{кр}$, а начальная концентрация активных центров n_0 во всем образце одинакова и равна

$$n_0 = w_0 / (ki_2 - \varphi), \quad (\text{VII.41})$$

т. е. соответствует стационарной концентрации центров в области с высокой концентрацией ингибитора. Стационарная концентрация центров

$$n = w_0 / (ki - \varphi)$$

и имеет смысл при $i > \varphi/k$. При $i = \varphi/k$ знаменатель в уравнении (VII.41) обращается в нуль, n неограниченно растет и процесс становится нестационарным. Другими словами, концентрация ингибитора $i_{кр} = \varphi/k$ является критической и соответствует границе между двумя режимами реакции: стационарным и нестационарным.

Преобразуем систему уравнений (VII.39) и (VII.40):

$$\frac{\partial N}{\partial \tau} = \gamma \frac{\partial^2 N}{\partial X^2} + N(1 - I) + (I_2 - 1), \quad (\text{VII.42})$$

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 I}{\partial X^2} - AIN, \quad (\text{VII.43})$$

где N , I , X , τ — безразмерные параметры концентраций n и i , координаты x и времени t , определяемые из условий

$$dX = (\varphi/D_i)^{1/2} dx, \quad d\tau = \varphi dt, \quad N = n/n_0, \quad I = (k/\varphi) i, \\ \gamma = (D_n/D_i), \quad (\text{VII.44})$$

и следовательно,

$$I_{кр} = \frac{k}{\varphi} i_{кр} = 1, \quad A = \frac{k}{\varphi} n_0 = \frac{k w_0}{\varphi^2 (I^2 - 1)}. \quad (\text{VII.45})$$

Система нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных (VII.42), (VII.43) была решена путем численного интегрирования на ЭВМ при некоторых определенных значениях A , γ и распределениях безразмерной концентрации ингибитора. В расчетах было принято $A = 10^{-3}$, $\lambda = 1$, $I_1 = 0$, $I_2 = 10$, т. е. предполагалось, что коэффициенты диффузии ингибитора и активных центров равны и что на участке образца от $X_0 = 0$ до

$$X_1 = (\varphi/D_i)^{1/2} x^* \quad (\text{VII.46})$$

ингибитор отсутствует, а в остальной части его концентрация в 10 раз превышает критическую.

Два решения представлены на рис. VII.17 в виде кривых распределения концентраций ингибитора и активных центров вдоль координаты X образца при разных временах окисления. Наиболее ярким результатом является существование критического размера неингибированной части образца.

При $X_1 = 5,125$ ингибитор, диффундируя в эту часть образца (на рис. VII.17 она изображена слева), постепенно накапливается в ней до концентрации, превышающей критическую, а концентрация активных центров, бесконечно большая в начале процесса (пунктирные кривые 1, 2), начинает резко снижаться (пунктирные кривые 3, 4). В этом случае диффузия ингибитора успела подавить цепной разветвленный процесс, развившийся в неингибированной части образца, и перевести его в стационарный режим.

При несколько большем размере неингибированной части ($X_1 = 6,150$) ингибитор также диффундирует в левую часть, однако его концентрация, не достигая критической величины, начинает снижаться. Концентрация активных центров в левой части образца всегда бесконечно велика, процесс нестационарен, и его зона постепенно распространяется на правую часть образца. В этом случае диффузия ингибитора не смогла сдержать цепной лавины окисления. Возникает фронт реакции — узкая граница между областями быстрой и медленной реакций, перемещающаяся по образцу вправо. Варьируя значения X_1 , можно точно определить критическое значение этой величины ($X_{1,кр}$), отвечающее границе между двумя различными режимами процесса.

Итак, при неоднородном распределении ингибитора существует критический размер неингибированной области $X_{кр}$. Если размер X такого «микрореактора» больше $X_{кр}$, процесс всегда развивается нестационарно и фронт окисления, сформировавшийся в этом «микрореакторе», захватывает постепенно весь полимерный образец. Если $X < X_{кр}$, ингибитор не только способен сдержать этот фронт, но и подавляет его в самом «микрореакторе».

В уравнениях (VII.39) и (VII.40) не учитывается квадратичный обрыв цепи $k_i n^2$; позднее это обстоятельство было учтено [26].

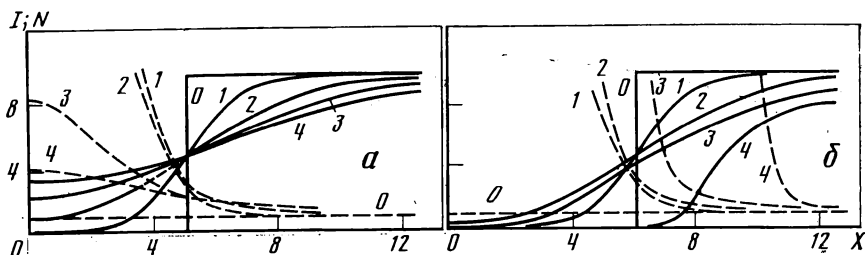
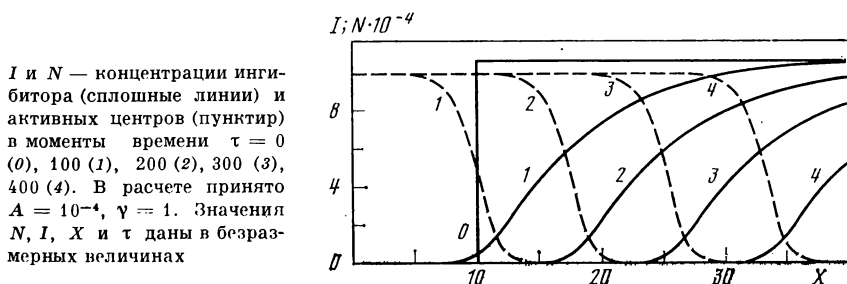


Рис. VII.17. Распределение концентраций ингибитора I (сплошные линии) и активных центров N (пунктир) при окислении полимера с неравномерным распределением ингибитора

a — $X_1 = 5,125$, $\tau = 0$ (0), 1 (1), 1,5 (2), 2,5 (3) и 17,5 (4); b — $X_1 = 6,150$, $\tau = 0$ (0), 1 (1), 5 (2), 10 (3) и 15 (4). $I_2 = 10$, $\gamma = 1$, $A = 10^{-3}$. Все величины безразмерные; в момент времени $\tau = 0$ ингибитор локализован в той части образца, которая изображена справа



I и N — концентрации ингибитора (сплошные линии) и активных центров (пунктир) в моменты времени $\tau = 0$ (0), 100 (1), 200 (2), 300 (3), 400 (4). В расчете принято $A = 10^{-4}$, $\gamma = 1$. Значения N , I , X и τ даны в безразмерных величинах

Рис. VII.18. Движение фронта реакции в одномерном образце

Уточненные решения подтвердили основной вывод прежних расчетов. Для примера на рис. VII.18 показаны результаты более точных расчетов для случая, когда размеры «микрореактора» превышают критический размер. Здесь еще более наглядно видно, как движется фронт нестационарной реакции вдоль полимерного образца.

Каковы критические размеры «микрореактора» и как они зависят от кинетических параметров процесса? Линейные размеры нетрудно найти из соотношения (VII.46):

$$x_{кр} = (D_i/\varphi)^{1/2} X_{кр}, \quad (\text{VII.47})$$

где $X_{кр}$ вычисляется путем решения системы уравнений (VII.42) и (VII.43) или уточненной системы с учетом квадратичного обрыва цепей. Величина $X_{кр}$ зависит от градиента концентрации ингибитора: чем выше концентрация ингибитора на границе «микрореактора», тем больше критические размеры «микрореактора».

И расчет, и эксперимент подтверждают это соображение: $X_{кр}$ сначала резко растет с увеличением I_2 , а затем достигает предела (рис. VII.19, а). Выше этого предела размер «микрореактора»

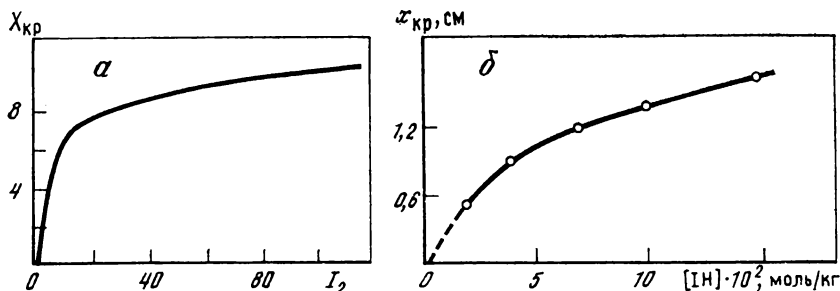


Рис. VII.19. Зависимость критического размера неингибированного участка полимера от концентрации ингибитора в зоне его локализации

α — теория; δ — эксперимент

уже настолько велик, что диффузия ингибитора не способна подавить нестационарный процесс, даже если ингибитора на границе «микрореактора» очень много.

Как следует из соотношения (VII.47), критический размер зависит от фактора разветвления ϕ : чем больше ϕ , тем интенсивнее происходит окисление и тем меньше должен быть размер «микрореактора», в котором ингибитор способен подавить цепную лавину.

Далее, критический размер зависит от коэффициента диффузии ингибитора: чем меньше коэффициент диффузии, тем меньше критический размер «микрореактора». Напротив, если коэффициент диффузии велик, то диффузионный поток ингибитора способен подавить нестационарный процесс даже в большом «микрореакторе».

Критический размер «микрореактора» зависит также от температуры, поскольку и D_i , и ϕ сильно зависят от нее. Если ϕ растет с температурой сильнее, чем D_i , то критический размер с повышением температуры уменьшается. Напротив, если зависимость D_i от температуры сильнее, чем ϕ , критический размер растет с повышением температуры. В этом случае диффузионный поток ингибитора нарастает сильнее, чем цепная лавина, и увеличением температуры можно перевести нестационарный процесс в стационарный. Такой необычный эффект можно ожидать в принципе для ингибиторов, диффундирующих в полимере с большой энергией активации.

Дадим теперь количественные оценки критических размеров «микрореакторов». Для условий окисления, заложенных в расчеты, $X_{кр} \simeq 10$; в полипропилене при 100°C $\phi \simeq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, и для обычных ингибиторов с $D_i \simeq 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ получаем из соотношения (VII.47) $x_{кр} \simeq 10^{-2} \text{ см}$. Если ингибитор имеет коэффициент диффузии $D_i \simeq 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, то $x_{кр} \simeq 10^{-5} \text{ см}$, т. е. неоднородность в распределении такого ингибитора в масштабе 1000 \AA может стать «микрореактором» и инициатором цепной лавины. В этом состоит принципиальный недостаток высокомолекулярных и привитых ингибиторов. Несмотря на такие ценные их свойства, как

нелетучесть и устойчивость к вымыванию, они могут оказаться непригодными в условиях переработки и эксплуатации полимерных материалов.

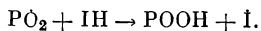
Кинетические закономерности окисления неоднородно ингибированных полимеров представляют также интерес с технологических позиций — они позволяют оценить пределы допустимой неравномерности распределения ингибитора. При переработке полимеров обычно стремятся достичь возможно более однородного распределения (иногда довольно дорогой ценой). В то же время критические размеры участков, лишенных ингибитора, при температурах переработки (180—210° С) довольно велики и составляют для полиолефинов 0,1—1 см. Другими словами, неоднородность распределения ингибитора даже в таких больших масштабах неопасна для полимерного материала и даже не очень тщательное смешение ингибитора с полимером достаточно для обеспечения стабильности материала. Однако для обычных ингибиторов, как правило, ϕ зависит от температуры сильнее, чем D_i , критический размер уменьшается с ростом температуры и требования к однородности распределения и технологии смешения ингибитора с полимером повышаются.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

С тех пор как было установлено, что с помощью малых добавок некоторых веществ можно затормозить или даже надолго остановить цепные процессы окисления полимеров, прошло более полувека. За это время в качестве тормозящих добавок испытано огромное количество соединений. Их номенклатура чрезвычайно широка и многообразна, обзорам ее посвящен ряд монографий (см., например, [29, 30]). Наша цель состоит в том, чтобы сформулировать основные принципы химических способов стабилизации и принципы действия ингибиторов и стабилизаторов разных типов, их достоинства, недостатки и условия эффективного действия.

Обрыв кинетических цепей

Ингибиторы, действующие по этому механизму, наиболее распространены. Принцип действия ингибиторов — обрыв кинетических цепей окисления за счет реакции радикалов RO_2 , ведущих цепи окисления, с молекулой ингибитора IH :



К ингибиторам этого типа относятся акцепторы перекисных макрорадикалов — фенолы, нафтолы, первичные и вторичные амины, аминофенолы, гидроксиламины и ряд других соединений со слабо связанным атомом водорода.

Достоинствами этих ингибиторов являются их высокая эффективность и сила. Они, как правило, резко уменьшают длину кинетических цепей и не участвуют в дальнейшей передаче це-

пей. Благодаря этому критические концентрации их малы, т. е. даже малые добавки их достаточны, чтобы перевести цепной процесс в медленный, стационарный. Наилучшими из ингибиторов этого типа являются пространственно-затрудненные фенолы [31] (типа 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, или ионола) и ароматические амины (типа N-фенил- β -нафтиламина).

Тем не менее ингибиторы этого типа имеют ряд недостатков, которые сильно ограничивают их защитное действие и условия эксплуатации материала. Наиболее серьезными из них являются следующие.

1. Ингибиторы окисляются молекулярным кислородом (например, по реакции $\text{IH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{I} + \text{HO}_2$). Более того, чем эффективнее ингибитор, т. е. чем больше константа скорости k_i , тем сильнее он окисляется. В результате появляется дополнительный канал бесполезного расходования ингибитора (часто он является основным, и тогда расход ингибитора подчиняется кинетическому уравнению не нулевого, а первого порядка). Но гораздо более нежелательным является то обстоятельство, что создается дополнительный источник инициирования за счет образования активных радикалов при окислении ингибитора. По этой причине нецелесообразно вводить ингибитор в больших концентрациях, так как иницирующая функция ингибитора может снизить его защитное действие.

2. В актах обрыва кинетических цепей рождаются молекулы гидроперекиси — продукта, разветвляющего цепи. Даже если концентрация ингибитора достаточно велика, чтобы уменьшить длину кинетической цепи до нуля, все равно образование разветвляющего продукта в актах обрыва цепей сильно снижает защитное действие ингибитора; это второй существенный недостаток ингибиторов данного типа.

3. Ингибиторы участвуют в вырожденном разветвлении цепей, реагируя с гидроперекисями и увеличивая выход радикалов и вероятность вырожденного разветвления. На это важное обстоятельство впервые обращено внимание в работе [32]; показано экспериментально, что критическая концентрация какого-либо одного ингибитора увеличивается при добавлении другого. Покажем, каковы следствия этого явления. Концентрация активных центров в присутствии двух ингибиторов определяется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + \varphi n - k'_i i_1 n - k''_i i_2 n,$$

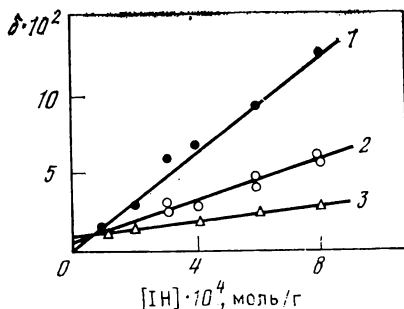
где φ — фактор разветвления; k'_i и k''_i — константы скорости обрыва цепей на ингибиторах 1 и 2. Критическая концентрация первого ингибитора в отсутствие второго ингибитора ($i_2 = 0$) равна

$$i_{1, \text{кр}} = \varphi / k'_i,$$

а в присутствии второго ингибитора

$$i_{1, \text{кр}} = \varphi / k'_i - (k'_i / k''_i) i_2.$$

Рис. VII.20. Зависимость вероятности выхода радикалов $\delta = [P] / \Delta [POOH]$ от концентрации ионола при распаде гидроперекиси полипропилена при 120° (1), 130° (2) и 140° С (3)



Экспериментально показано [32], что критическая концентрация одного ингибитора увеличивается в присутствии другого, т. е.

$$\frac{\partial i_{1, \text{кр}}}{\partial i_2} = \frac{1}{k'_i} \frac{\partial \Phi}{\partial i_2} - \frac{k'_i}{k''_i} > 0.$$

Так как $(k'_i/k''_i) > 0$, то

$$\frac{\partial \Phi}{\partial i_2} > 0,$$

т. е. ингибитор увеличивает вероятность вырожденного разветвления.

Прямые доказательства участия ингибитора в вырожденном разветвлении получены в работе [33]. Так, при 130°С выход радикалов при распаде гидроперекиси полипропилена в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/г ионола увеличивается в 5 раз (по отношению к выходу радикалов в отсутствие ингибитора). Зависимость вероятности выхода радикалов δ от концентрации ионола показана на рис. VII. 20. Причиной является прямое взаимодействие ингибитора с гидроперекисью, которое создает дополнительный источник радикалов. Энергия активации этого взаимодействия (13—17 ккал/моль) меньше, чем энергия активации термического распада гидроперекиси (25-27 ккал/моль). По этой причине относительный вклад дополнительного инициирования с участием ингибитора должен уменьшаться с повышением температуры.

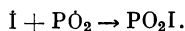
Экспериментальные результаты подтверждают этот прогноз: с повышением температуры вклад ингибитора в зарождение радикалов уменьшается (см. рис. VII. 20). Поскольку обычно концентрации ингибитора в полимере невелики, то вклад этой реакции в скорость распада гидроперекиси мал (и поэтому присутствие ингибитора не влияет на константы скорости распада), однако вклад ее в зарождение радикалов существен.

Экспериментальные работы подтверждают важную роль прямого взаимодействия ингибитора с гидроперекисью. Так, реакция гидроперекиси изотактического полипропилена с N-циклогексил-N'-фенил-n-фенилендиамином происходит с константой скорости $k = 1,3 \cdot 10^9 \exp(-13100/RT)$ л/(моль · с) [33], с N,N'-ди-

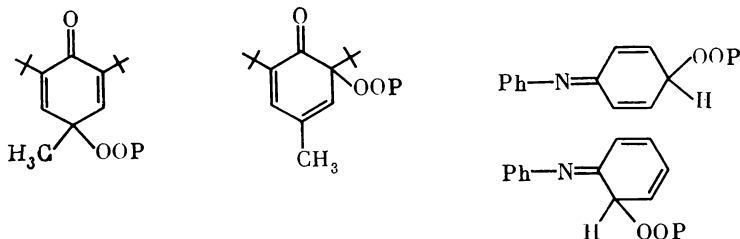
β -нафтил-*n*-фенилендиамином — с константой скорости $k = 7 \cdot 10^8 \exp(-18\,000/RT)$ л/(моль·с) [34]. При концентрациях ингибитора выше критической скорость обрыва кинетических цепей превосходит скорость их разветвления и окисление протекает в медленном, стационарном режиме. Однако, если концентрация ингибитора очень велика, может создаться ситуация, когда скорость разветвления с участием ингибитора будет превышать скорость обрыва и процесс окисления снова становится нестационарным. Концентрация ингибитора, при которой второй раз изменяется кинетический режим окисления, была обнаружена в работах [35, 36] и названа верхней критической концентрацией. По физическому смыслу это критическое явление напоминает второй предел воспламенения в цепных реакциях горения.

Наличие верхней критической концентрации ингибитора означает, что нет прямой связи между количеством введенного ингибитора и его защитным действием и что ингибитор в избыточных концентрациях даже дестабилизирует полимерный материал. Это обстоятельство чрезвычайно важно знать технологам по производству и эксплуатации полимерных материалов и изделий.

4. Разветвляющий продукт образуется не только в первом акте обрыва кинетической цепи, но и во втором акте — при взаимодействии ингибиторного радикала \dot{I} с перекисным:

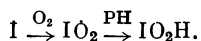


Присоединение перекисных макрорадикалов к ингибиторным рождает новые перекисные соединения типа хинолидных или иминильных перекисей:



(структурные формулы показаны на примере ионола и дифениламина).

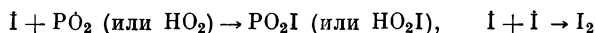
Перекиси ингибиторов могут образоваться также и по реакции с молекулярным кислородом:



Перекисные соединения $\text{PO}_2\dot{I}$ (и IO_2H) неустойчивы и вызывают разветвление кинетических цепей. Так, распад хинолидной перекиси 1,3,5-три-*трет*-бутилциклогексан-2,5-диен-4-она происходит мономолекулярно с константой скорости $3 \cdot 10^{13} \exp(-29500/RT) \text{ с}^{-1}$ [37]. Хинолидные перекиси являются эффективными инициатора-

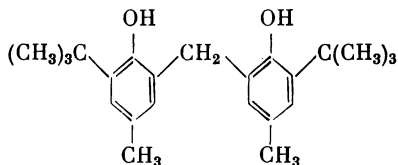
ми окисления углеводородов и полимерных веществ [38]. Участие перекисных соединений ингибитора в вырожденном разветвлении цепей ухудшает защитные свойства ингибитора.

Вероятность образования перекисей ингибитора зависит от химической структуры ингибиторного радикала и от режима окисления, а выход перекисей определяется соотношением скоростей двух конкурирующих реакций

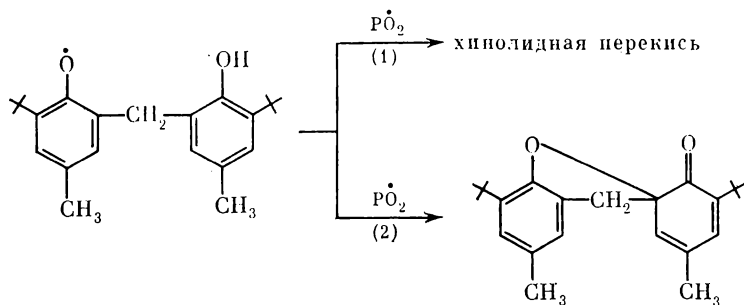


и изменяется в процессе окисления с глубиной его. При прочих равных условиях лучшие защитные свойства обнаруживает тот ингибитор, для которого вторая реакция преобладает. Возможно, что этой причиной объясняются хорошие защитные свойства бисфенолов по сравнению с монофенолами.

Известно, что бисфенолы типа



стабилизируют полимеры гораздо лучше, чем монофенолы (типа ионола), хотя константы скорости ингибирования k_i (и следовательно, эффективности) обоих типов ингибиторов близки между собой. Однако вторичные реакции ингибиторных радикалов моно- и бисфенолов различны:



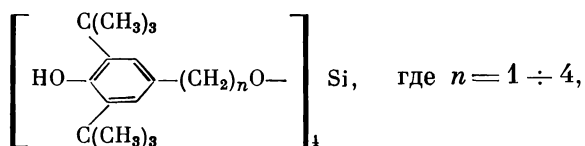
Для монофенола имеется лишь один путь превращения ингибиторного радикала в хинолидную перекись — путь (1); бисфенол может реагировать с двумя перекисными радикалами с последующей внутримолекулярной рекомбинацией — путь (2). Последняя реакция аналогична взаимодействию $\dot{I} + \dot{I}$; она резко снижает выход хинолидной перекиси, что значительно улучшает защитные свойства бисфенола как ингибитора.

5. Наконец, серьезными недостатками ингибиторов рассматриваемого типа являются их ограниченная растворимость в полимере, неоднородность распределения, летучесть, вымываемость

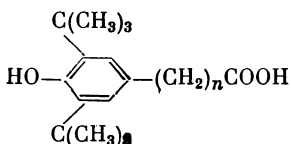
и «выпотевание» из полимерного материала, а также окрашивание его продуктами превращения ингибитора — хинолидными соединениями.

Несмотря на эти ограничения, ингибиторы, обрывающие кинетические цепи окисления, по-прежнему остаются наиболее распространенными. Создаются новые ингибиторы, в которых рассмотренные выше недостатки сводятся по возможности к минимуму.

В последние годы появились новые полифенольные ингибиторы — силанофенолы



и фенозаны — продукты конденсации кислоты



с многоатомными спиртами, такими, как глицерин, этиленгликоль, диэтиленгликоль, пентаэритрит и др. Новые ингибиторы нелетучи, невымываемы и не окрашивают полимерный материал; они обладают хорошими защитными свойствами и применяются для стабилизации каучуков, полиолефинов и других полимеров. Выход хинолидных перекисей из них мал; более того, во вторичных реакциях ингибиторных радикалов происходит частичная регенерация исходного ингибитора. Как будет показано далее, регенерация ингибиторов является важным резервом повышения их защитного действия.

Подавление вырожденного разветвления

Чтобы подавить разветвление кинетических цепей и уменьшить их число, необходимо разрушить разветвляющие продукты — гидроперекиси. Разрушающие добавки должны удовлетворять двум условиям: а) быстро реагировать с гидроперекисью; б) не производить при этом радикалов. К таким добавкам относятся сульфиды, дисульфиды, эфиры фосфористой кислоты (фосфиты). Сульфиды и дисульфиды реагируют с гидроперекисями, образуя последовательно сульфоксиды и сульфоны, а фосфиты окисляются до фосфатов; гидроперекись восстанавливается до спирта.

Эти реакции протекают быстро, с низкими энергиями активации; так, для реакции метилциклогексилсульфида с разными гидроперекисями они составляют 12—14 ккал/моль, для реакции три-*трет*-бутилфенилпирокатехинфосфита с гидроперекисью

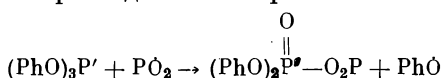
1,1-дифенилэтила $k = 2,4 \cdot 10^8 \exp(-14000/RT)$ л/(моль·с), для реакции трипропилфосфата с гидроперекисью *трет*-бутила $k = 1 \cdot 10^2 \exp(-5200/RT)$ л/(моль·с) [39].

Выход радикалов (т. е. вероятность разветвления) в этих реакциях был измерен по расходу акцепторов — нитрокислых радикалов [40]. Даже в жидкой фазе (бензол, гексан) он очень мал — не более 10^{-3} – 10^{-4} ; в полимерах он должен быть еще на 1–2 порядка меньше.

Химическая поляризация ядер фосфора ^{31}P , которая является однозначным доказательством радикальных стадий реакции, была обнаружена лишь в побочных продуктах реакции органических фосфитов с гидроперекисями; основной продукт реакции — фосфат — не поляризован [41]. И химическая поляризация ядер, и количественные измерения выходов радикалов свидетельствуют, что реакция фосфитов с гидроперекисями происходит по двум конкурирующим механизмам: радикальному и нерадикальному (молекулярному или ионному), причем радикальный путь, индуцирующий поляризацию ядер, составляет лишь незначительную долю (10^{-2} – 10^{-4}). Именно по этой причине и сульфиды, и фосфиты эффективно подавляют разветвление цепей.

Однако эти стабилизаторы часто выполняют и другую функцию — они обрывают цепи; но эта их функция выражена гораздо слабее, чем у типичных ингибиторов. Некоторые фосфиты и сульфиды имеют критические концентрации, хотя для большинства из них критические концентрации настолько велики, что обычно недостижимы; это означает, что константы k_i для этих стабилизаторов невелики.

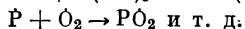
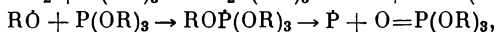
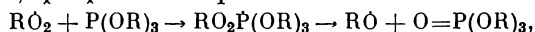
Обрыв цепей фосфитами происходит, по-видимому, в реакциях присоединения перекисных макрорадикалов



с образованием неактивных фенокислых радикалов (P' — атом фосфора, P — макрорадикал). По этой причине в обрыве цепей участвуют ароматические фосфиты, а не алифатические; последние могут участвовать лишь в передаче цепей, но не в обрыве, так как они образуют активные алкокислые радикалы вместо фенокислых.

По такому же механизму могут реагировать и сульфиды, и продукты их превращения. При этом из сульфидов наряду с сульфоксидами и сульфонами могут образовываться также сульфокислоты, индуцирующие кислотно-каталитическое разложение гидропероксидов.

Серьезным недостатком этого типа стабилизаторов является их бесполезное расходование в реакциях цепного самоокисления. Так, фосфиты быстро окисляются по схеме



По такому же механизму могут окисляться и сульфиды. Для предотвращения цепного окисления фосфитов и сульфидов необходимо добавлять ингибиторы, обрывающие цепи,— амины или фенолы.

Совместное действие обоих антиоксидантов дает замечательный результат: фенол (или амин) обрывает цепи окисления и полимера, и фосфита, предотвращая их окисление; фосфит уничтожает гидроперекись, подавляя разветвление цепей и сохраняя таким образом первый ингибитор. Взаимная защита двух стабилизаторов обеспечивает высокую стабильность полимерного материала (более подробно см. в разделе о синергизме).

Непрерывная генерация ингибитора

Сильные и эффективные ингибиторы окисляются молекулярным кислородом; это вредное явление, которое приводит к дополнительному расходованию ингибитора и иницированию окисления. Скорость окисления ингибитора пропорциональна его концентрации, и, чтобы избежать напрасного расходования ингибитора, необходимо снизить его начальную концентрацию. Это не всегда возможно, так как при этом срок службы ингибитора и его защитного действия также уменьшается.

Идеальным было бы такое положение, когда ингибитор непрерывно образовывался бы в процессе термоокислительного старения полимера, чтобы содержание его могло непрерывно возобновляться.

К числу таких непрерывных источников ингибиторов можно отнести ароматические фосфиты. Известно, что они легко гидролизуются, генерируя фенолы. Например, три-*трет*-бутилфенилпирокатехинфосфит при полном гидролизе дает фосфористую кислоту, три-*трет*-бутилфенол и пирокатехин. Последние два продукта — сильные и эффективные ингибиторы. Свидетельства в пользу того, что такой принцип стабилизации действительно реализуется, были получены в работе [42].

Источником сильных и эффективных ингибиторов могут быть также ароматические эфиры борной кислоты типа $(RO)_3B$. Известно, что они являются хорошими стабилизаторами [43] и легко гидролизуются. Если в процессе термоокислительного старения образуется вода (а это, как правило, происходит всегда), то генерация ингибитора может происходить непрерывно со скоростью образования воды. Более того, возможно саморегулирование процесса: чем интенсивнее идет окисление, тем больше образуется воды и тем больше скорость подачи ингибитора, подавляющего окисление. Замедление процесса уменьшает подачу ингибитора и тормозит его расходование.

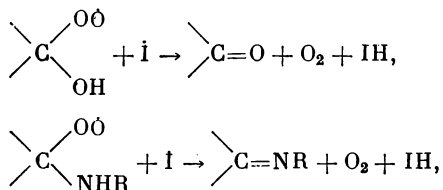
В принципе ингибитор может вырабатываться при окислении самого полимера; например, при окислении фенол-формальдегидных смол могут появляться фенолы или фенольные группы, ингибирующие окисление. Добавка таких смол к другим полимерным материалам может обеспечить стабилизацию этих материалов за счет генерации ингибитора смолами.

Принцип непрерывной генерации ингибитора заманчив и перспективен. К сожалению, в настоящее время можно назвать лишь немного систем, способных к генерации; поиски их — дело весьма актуальное.

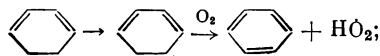
Регенерация ингибитора

Обрыв кинетических цепей по реакции перекисных макрорадикалов с ингибитором, как правило, сопровождается необратимой гибелью ингибитора. Большинство эффективных ингибиторов — фенолов и аминов — обрывает две цепи на каждую молекулу ингибитора, т. е. стехиометрический коэффициент ингибирования $f = 2$. Однако известны случаи, когда значение коэффициента намного превосходит эту величину, а ингибитор расходуется со скоростью, значительно меньше скорости зарождения цепей. Это означает, что ингибитор в системе восстанавливается, регенерируется.

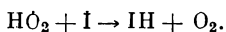
Примеры регенерации ингибиторов хорошо известны из жидкофазного окисления спиртов, алифатических аминов и циклогексадиена. Предполагается, что в первых двух случаях регенерация происходит по реакциям



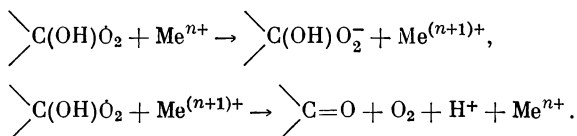
в которых перекисный радикал передает ингибиторному радикалу атом водорода группы OH или NH и далее распадается с выделением кислорода. В окислении циклогексадиена (и вероятно, других диенов) принимают участие гидроперекисные радикалы:



регенерация ингибитора происходит по реакции

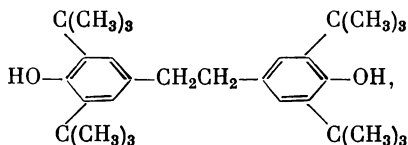


Регенерирующимися ингибиторами являются также соли металлов переменной валентности при окислении спиртов и алифатических аминов:

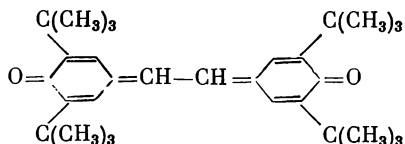


(Более подробно о механизмах регенерации ингибиторов в реакциях жидкофазного окисления см. в работе [44].)

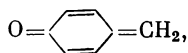
При термоокислительной деструкции полимеров условия для регенерации ингибиторов гораздо менее благоприятны. Однако и здесь регенерация — хотя бы частичная — происходит. Так, монол частично превращается во вторичный ингибитор — дифенол



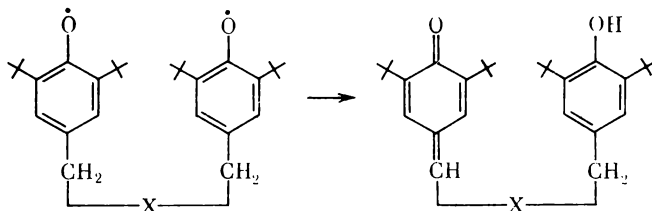
который участвует снова в обрыве цепей, превращаясь в конце концов в дихинон



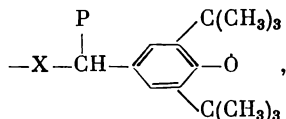
Вероятно, промежуточным нестабильным продуктом превращения радикалов ионола (и других феноксилов) является хинометан



который превращается во вторичный дифенол. Более надежно этот механизм доказан в случае фенозанов; внутримолекулярное диспропорционирование феноксилов по типу



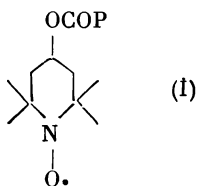
регенерирует фенол и дает хинолид; последний является акцептором алкильных макрорадикалов $\dot{\text{R}}$ и, присоединяя их, превращается в феноксильный макрорадикал



который снова участвует в диспропорционировании (внутри- или межмолекулярном) и регенерирует фенол. (Здесь X всюду обозначает цепочку, связывающую два фенольных кольца фенозана.)

Наиболее сильными акцепторами алкильных радикалов являются стабильные нитроксильные радикалы; они ингибируют окислительную деструкцию полимеров [43].

Кинетические закономерности ингибирования нитроксильным радикалом



и доказательства его регенерации были получены в работах [23, 24] при окислении твердого изотактического полипропилена, иницированном перекисью кумила ROOR. Регенерация является причиной многократного участия нитроксильного радикала в обрыве кинетических цепей. Прямыми опытами было показано, что нитроксильные радикалы акцептируют алкильные радикалы \dot{R} , образуя эфир гидроксиламина R_2NOP , который оказывается «пришитым» к макромолекулам. В присутствии кислорода за счет реакции R_2NOP либо с перекисными макрорадикалами, либо с гидроперекисью происходит регенерация нитроксильного радикала.

Иногда регенерация может стимулироваться специальными добавками. Например, при ингибировании окисления жиров гидрохиноном последний превращается в хинон [44, 45]. Добавка фосфорной или аскорбиновой кислоты регенерирует гидрохинон из хинона. Подобным же образом можно, вероятно, регенерировать фенолы или амины из хиноидных соединений — вторичных продуктов превращения фенольных и аминных ингибиторов. Во всяком случае, поиски новых путей и механизмов регенерации ингибиторов — одно из актуальных направлений в стабилизации полимерных материалов.

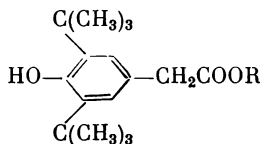
Модификация макромолекул и высокомолекулярные ингибиторы

Химическая модификация макромолекул известна уже давно как способ повышения химической стойкости полимерных материалов (например, защита концевых групп макромолекул) [46]. Можно использовать этот же принцип для стабилизации полимеров против термоокислительной деструкции и фотостарения.

Химическое присоединение ингибиторов к макромолекулам или добавка высокомолекулярных ингибиторов имеют важные технические преимущества — они обеспечивают нелетучесть и невымываемость ингибитора, а иногда улучшают совместимость его с полимером.

Имеется ряд примеров успешного применения привитых и высокомолекулярных ингибиторов. Так, 2,6-ди-*tert*-бутилфенол, привитый к макромолекулам полиэтилена, полипропилена и полиоксиметилена, показал хорошие защитные свойства, превос-

ходящие защитные свойства «мономерного» фенола в той же концентрации [47]. Защитные свойства фенола



(R — винильная группа), привитого к полипропилену путем фотолиза в присутствии бензофенона как сенсibilизатора, также оказались выше, чем у «мономерного» фенола [48].

Олигомерные полифенолы, полифосфиты и полиазометины эффективно защищали полиолефины против термоокислительной деструкции; все характеристики материала — удлинение при разрыве, пределы прочности и текучести, диэлектрические потери — сохранялись значительно дольше в присутствии полимерных стабилизаторов по сравнению с низкомолекулярными [49]. Однако при термоокислительной деструкции *цис*-полибутадиена-1,4 защитное действие олигомерного полифенола оказалось менее эффективным, чем его низкомолекулярного аналога — ионола [50].

Высокомолекулярные ингибиторы выгодно и целесообразно использовать при высоких температурах, т. е. в условиях, при которых низкомолекулярные ингибиторы не удается удержать в полимерном материале. При более низких температурах, в твердых и жестких полимерах, где молекулярные движения и диффузия замедлены, применение высокомолекулярных ингибиторов нецелесообразно по следующим причинам.

Во-первых, обрыв кинетических цепей в условиях замедленной диффузии лимитируется эстафетным перемещением свободной валентности и эстафетной миграцией перекисного радикала (см. гл. IV); это обстоятельство полностью обесценивает ингибитор и делает его бесполезным.

Во-вторых, имеется большая вероятность неоднородного распределения высокомолекулярного ингибитора; как было показано ранее (см. начало главы), неоднородность распределения даже в масштабе порядка 10^3 — 10^4 Å приводит к развитию окислительного процесса в «микрореакторах». Высокомолекулярный ингибитор не способен подавить этот процесс из-за своей малой диффузионной подвижности.

Те же соображения справедливы и для высокомолекулярных стабилизаторов (фосфитов, сульфитов), подавляющих разветвление. Общая тенденция заключается в том, что высокомолекулярные ингибиторы и стабилизаторы более выгодно использовать для высокотемпературной стабилизации и для полимеров с высокой молекулярной подвижностью (например, каучуков). Эти условия обеспечивают более надежную однородность распределения и максимально проявляют главное достоинство этих стабилизаторов — их нелетучесть.

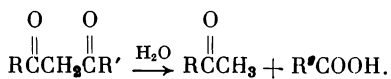
Акцептирование

Все известные химические принципы стабилизации полимерных материалов основаны на акцептировании активных продуктов деструкции — свободных радикалов или гидропероксидов. Их акцептирование обеспечивает уничтожение и самих активных радикальных центров, и их предшественников.

Однако самый простой способ стабилизации — акцептирование исходных реагентов, обеспечивающее их уничтожение задолго до того, как они индуцируют деструктивные процессы в полимерном материале.

Так, гидролитическую стабильность полиэфирных материалов можно обеспечить добавкой азометина $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$, который быстро гидролизуется водой. До тех пор пока в полимерном материале имеется это вещество, вода, диффундирующая в полимер или образующаяся при деструкции, расходуется на его гидролиз. Защитная функция азометина состоит в том, что он акцептирует и выводит из полимера молекулы воды, спасая таким образом полимерный материал от гидролиза. Изменяя количество вводимого азометина, можно регулировать длительность стабилизации.

Аналогичную роль могут выполнять β -дикетоны, акцептирующие воду в реакции



Акцептирование хлористого водорода — катализатора дегидрохлорирования поливинилхлорида — было рассмотрено выше. Этот же принцип пригоден для подавления каталитических процессов, индуцируемых уксусной кислотой (при деструкции поливинилацетата), аммиака (при деструкции полиамидов), муравьиной кислоты НСООН (при деструкции полиформальдегида) и т. д. Этот принцип особенно эффективен, когда необходимо обеспечить кратковременную стабильность полимерного материала в жестких условиях переработки или эксплуатации.

Требования к кратковременной стабилизации могут быть разнообразными, а ситуации — самыми различными. Поэтому невозможно дать рецепты и рекомендации на все случаи, однако сам принцип стабилизации полезен и его нужно умело использовать.

Этот же принцип предложено использовать для высокотемпературной стабилизации некоторых полимеров добавками солей металлов (типа карбоксилатов меди, железа и т. д.) [51—53]. При высокой температуре эти соли диссоциируют с образованием металла в высокодисперсном состоянии (на уровне отдельных атомов или кластеров из нескольких атомов). Такой металл является мощным акцептором молекулярного кислорода; окисление металла лишает полимер кислорода и предотвращает его окислительную деструкцию. Фактически окисление переводится

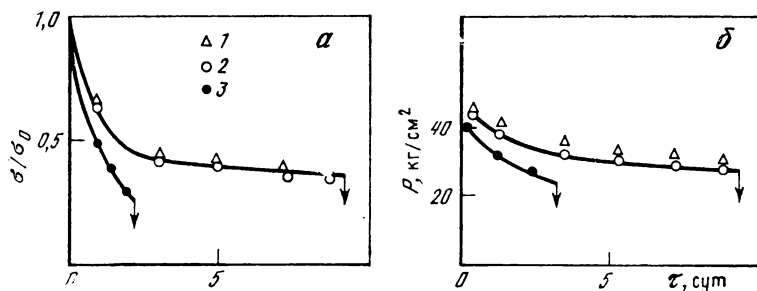


Рис. VII.21. Изменение относительного удлинения σ/σ_0 (а) и предельного растяжения P (б) при разрыве каучука на основе триметилциклополисилоксана при термической деструкции (350°C)

Содержание мелкодисперсных Fe (1), Cu (2), Fe_nO_m (3) 1% по весу. Стрелки указывают моменты разрушения образцов

в диффузионный режим, и стабильность полимера сохраняется до тех пор, пока происходит генерация высокодисперсного металла — акцептора кислорода. Другими словами, осуществляется конкуренция полимера и металла за кислород и до тех пор, пока эту конкуренцию выигрывает металл, стабильность полимера обеспечена.

Высокодисперсные металлы можно генерировать также из карбониллов и металлоценов (например, из цикlopentadiенила железа или дибензолхрома). Этот принцип может быть использован также для низкотемпературной стабилизации в условиях, когда диффузионное поступление кислорода в полимер происходит медленно и скорость диффузии гораздо медленнее скорости акцептирования.

Имеются убедительные примеры эффективности такого принципа стабилизации. На рис. VII.21 показана временная зависимость относительного удлинения до разрыва и разрывной нагрузки для пленок триметилциклополисилоксанового каучука, стабилизированного высокодисперсными металлами (Cu, Fe) и смешанным окислом железа Fe_nO_m . Даже в жестких условиях деструкции (400°C) стабильность металлсодержащих полимерных образцов в несколько раз превосходит стабильность образцов, содержащих окислы железа [52].

Время сохранения начальной прочности метилфенилсилоксанового каучука при 400°C в присутствии 1% CoO в 2,5 раза выше, чем то же время в отсутствие стабилизаторов; в присутствии 1% высокодисперсного железа время сохранения прочности при тех же условиях возрастает в 5 раз [54]. Имеются также удачные примеры стабилизации полиолефинов.

Время жизни стабилизированных полимерных материалов пропорционально квадрату толщины образцов и линейно растет с увеличением количества введенного акцептора [52]; эти факты убедительно показывают, что поглощение и обезвреживание кислорода акцептором осуществляются в диффузионном режиме

и защита полимера происходит до тех пор, пока не израсходуется весь акцептор.

По такому же принципу действуют антиозонанты, активно акцептирующие озон и убирающие его из полимера. В этом случае длительность стабилизации может быть значительной, так как концентрации озона обычно низки и добавка антиозонанта в полимере расходуется медленно.

Акцептирование кислорода металлами важно учитывать также при прогнозировании свойств металлополимерных электропроводящих композиций. Однако в этом случае создание окисной пленки на поверхности металла увеличивает электрическое сопротивление и ухудшает электрофизические параметры композита.

Необходимо также иметь в виду, что стабилизирующие эффекты высокодисперсных металлов проявляются лишь в условиях высокой скорости акцептирования кислорода. Если это условие не выполняется и создается избыток кислорода, металлы могут индуцировать обратный эффект, т. е. катализировать окислительную деструкцию полимерного материала.

Количественная теория акцептирования, позволяющая прогнозировать и стабильность полимера, и расход акцептора, и ухудшение электрофизических свойств металлополимерных композитов, аналогична кинетической теории превращения алкильных макрорадикалов в перекисные (см. гл. III) [55]. Для случая акцептирования эта теория модифицируется следующим образом. Пусть концентрация дисперсных частиц металла в полимере A , концентрация кислорода c , k — константа скорости акцептирования; она определяется микродиффузией кислорода к неподвижным частицам металла и включает также стехиометрический коэффициент, т. е. такое количество молекул O_2 , которое способна акцептировать одна частица металла.

Система кинетических уравнений для расходования акцептора и поглощения кислорода имеет следующий вид:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = kAc, \quad (VII.48)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -kAc + D\nabla^2 c. \quad (VII.49)$$

При $t = 0$ $A = A_0$, $c = 0$ в объеме полимера и $c = c_0 = K_p p$ на поверхности (K_p — константа Генри для кислорода, p — давление кислорода). Первое уравнение описывает кинетику микродиффузионной стадии (расход акцептора), второе включает также и макроскопическую диффузию кислорода из газовой фазы (второй член).

Решение системы уравнений (VII.48) и (VII.49) — точное компьютерное и приближенное аналитическое — позволяет сформулировать основные кинетические режимы акцептирования; они приведены в табл. VII.7 для случая, когда образец имеет форму цилиндра радиуса l (это не снижает общности результатов,

так как для образцов другой формы кинетические закономерности останутся неизменными с точностью до постоянных коэффициентов; учесть их можно в диффузионном члене (VII.49)).

В табл. VII.7 перечислены режимы, условия их реализации, критерии режимов, эффективное время реакции τ (т. е. время расходования акцептора в e раз) и кинетические признаки режима.

Акцептирование эффективно осуществляется в условиях первых двух режимов: в стационарном режиме скорость акцептирования велика и подчиняется закону сложения кинетических сопротивлений микро- и макродиффузионной стадий; в мембранном режиме формируется фронт движения кислорода, который перемещается с поверхности в объем полимера со скоростью, пропорциональной давлению кислорода и обратно пропорциональной начальной концентрации акцептора A_0 и квадрату размера образца. Эти признаки мембранного режима, как отмечалось выше, подтверждаются экспериментально при деструкции полисилоксанов в присутствии высокодисперсных металлов.

Два последних режима неблагоприятны для акцептирования, и их осуществление может индуцировать обратный эффект — понижение стабильности полимерного материала. Однако они благоприятны в других случаях, например для сохранности электрофизических свойств металлополимерных композитов.

СИНЕРГИЗМ: ПРИНЦИПЫ И МЕХАНИЗМЫ ЯВЛЕНИЯ

Синергизм — явление, состоящее в том, что защитное, стабилизирующее действие смеси двух веществ превышает простую сумму защитного действия индивидуальных компонентов. Синергизм — важный резерв повышения стабильности полимерных материалов; исследованию этого явления посвящено огромное количество работ, большинство из которых направлено на эмпирический поиск и подбор стабилизирующих композиций и смесей, способных дать синергический эффект. Наша цель — сформулировать основные принципы и механизмы явления, условия его появления и на этой основе обеспечить возможность прогноза синергизма и нахождения путей целенаправленного, неэмпирического или хотя бы полуэмпирического подбора синергических композиций.

Синергический эффект есть превышение периода индукции в присутствии смеси двух компонентов над периодом индукции в присутствии наиболее эффективного компонента, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Другими словами, синергизм — явление, при котором защитное действие смеси выше, чем защитное действие наиболее эффективного компонента в концентрации, равной суммарной концентрации смеси.

Это определение предложено Нейманом [43]; оно универсально и не зависит от того, в каком режиме — стационарном или нестационарном — протекает процесс, и не зависит от смены режимов.

Обсудим теперь основные принципы и механизмы синергизма.

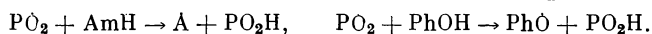
Таблица VII.7. Кинетические режимы акцептирования

Режим	Условия	Критерии	τ	Кинетические признаки режима
Стационарный	Большие A_0 , малые p	$A_0/K_p p > 10$	$\frac{1}{kK_p p} + \frac{0,63^{1/2} A_0}{aDK_p p}$	τ уменьшается пропорционально p , зависит от l и A_0
Мембранный	Большие l и A_0 , малые p	$kA_0 l^2/D > 100$; $A_0/K_p p > 10$	$\frac{0,63^{1/2} A_0}{aDK_p p}$	τ уменьшается пропорционально p и растет пропорционально A_0 и l^2 .
Кинетический	Малые l , A_0 и p	$kK_p p l^2/D < 0,4$; $kA_0 l^2/D < 1$	$\frac{1}{kK_p p}$	τ не зависит от l и A_0
Квазидиффузионный	Большие l и p , малые A_0	$kK_p p l^2/D > 10$; $A_0/K_p p < 0,1$	$l \left(\frac{4}{aDK_p p k} \right)^{1/2}$ $a \simeq 8$	τ не зависит от A_0 , растет с ростом l и уменьшается пропорционально $p^{1/2}$

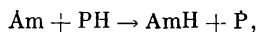
Регенерация ингибиторов

Непрерывное возобновление (регенерация) запаса ингибиторов в полимерном материале — один из важных принципов синергизма. Механизмы регенерации могут быть различными; наиболее эффективные из них будут рассмотрены ниже.

Механизм синергизма в смеси двух ингибиторов, каждый из которых участвует в обрыве кинетических цепей окисления, был обнаружен и подробно исследован в работах [56—61]. Сильные синергические эффекты наблюдаются в смеси аминов и фенолов, например в смеси неозона-D (AmH) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (PhOH). Каждый из этих ингибиторов обрывает кинетические цепи окисления по реакции с перекисными радикалами:

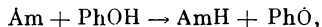


Константа скорости первой реакции равна $1,3 \cdot 10^5$ л/(моль·с), второй — $1 \cdot 10^4$ л/(моль·с), т. е. неозон-D на порядок эффективнее 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. Однако аминный радикал неозона активен в передаче кинетических цепей по реакции



и по этой причине неозон-D является слабым ингибитором. Феноксильный радикал гораздо менее активен в передаче цепей, и поэтому фенол является малоэффективным, но сильным ингибитором.

В присутствии обоих ингибиторов происходит обменная реакция



которая играет ключевую роль в синергизме аминов и фенолов. Она регенерирует эффективный ингибитор и предотвращает реакцию передачи цепи аминным радикалом, производя замену аминного радикала феноксильным. Другими словами, обменная реакция трансформирует неэффективный ингибитор (фенол) в эффективный (амин) и одновременно ликвидирует недостаток амина — участие в передаче цепей.

Регенерация эффективного ингибитора за счет неэффективного и одновременное превращение слабого ингибитора в сильный приводят к синергическому эффекту. Это следует из теоретического анализа кинетической схемы ингибированного окисления с линейным обрывом цепей на обоих ингибиторах, дополненной передачей цепи аминным радикалом и обменной реакцией. Результаты численного расчета схемы на ЭВМ и сопоставление их с экспериментом приведены на рис. VII.22 и VII.23. Теория предсказывает существование синергизма, и эксперимент подтверждает эти предсказания.

Отметим, что синергические эффекты наиболее значительны при высоких температурах, когда передача цепи аминным радикалом играет важную роль. При низких температурах эта реакция не существенна и синергический эффект исчезает — отсутствует максимум на диаграмме период индукции — состав (рис. VII.24),

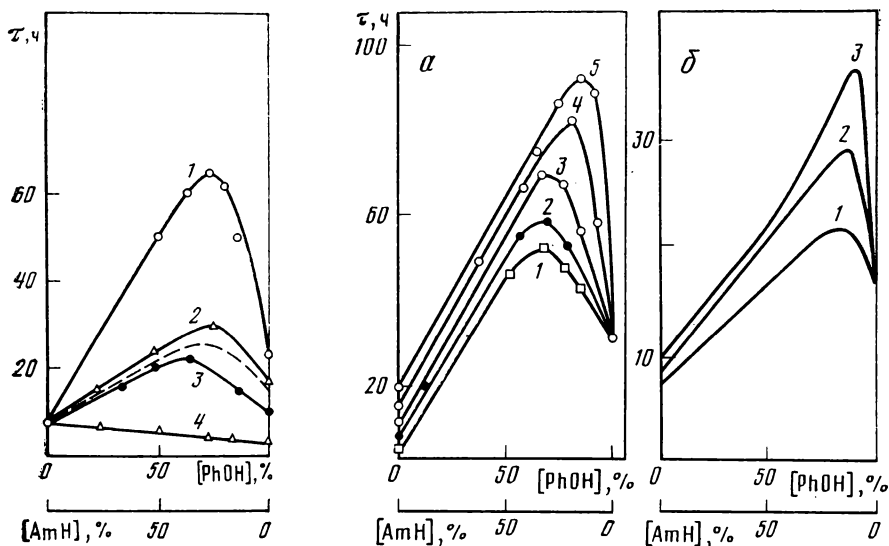


Рис. VII.22. Зависимость периода индукции окисления этилбензола при 120° С от состава смеси ингибиторов

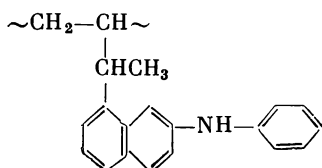
1 — AmN = фенил- β -нафтиламин; PhOH = 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2 — 2-метил-6-*трет*-бутилфенол; 3 — 2,6-дидиклогексилфенол; 4 — 4-*трет*-бутилфенол. Суммарная концентрация ингибиторов $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Пунктиром показана теоретическая зависимость, вычисленная с известными константами скоростей элементарных реакций

Рис. VII.23. Зависимость периода индукции окисления этилбензола при 120° С от состава смеси 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с α -нафтиламином (1), дифениламином (2), фенил- β -нафтиламином (3), α -нафтилфенил-*n*-фенилендиамином (4), N, N'-изопропилфенил-*n*-фенилендиамином (5) (а) и теоретические зависимости, рассчитанные с известными константами скоростей элементарных реакций и разными константами скорости обрыва кинетических цепей окисления на амине (1—3) (б) (суммарная концентрация ингибиторов $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

хотя улучшение стабилизирующих свойств смеси существенно за счет только регенерации эффективного ингибитора.

И расчеты, и эксперимент относятся к жидкофазному окислению этилбензола, однако рассмотренный механизм синергизма в принципе должен работать и в полимерах. Так, при ингибировании окисления полибутадиена смесью дифенил-*n*-фенилендиамина с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом наблюдался синергизм [50], который был объяснен регенерацией эффективного ингибитора — амина — за счет менее эффективного — фенола.

Синергический эффект наблюдался также в присутствии смеси высокомолекулярных ингибиторов — высокомолекулярного амина



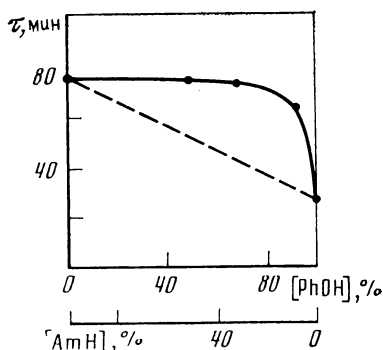


Рис. VII.24. Зависимость периода индукции окисления этилбензола, инициированного азо-*bis*(изобутилонитрилом), от состава смеси фенол- β -нафтил-амин с 2,6-ди-*tert*-бутилфенолом

$w_i = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с), $T = 70^\circ \text{C}$. Пунктирная прямая соответствует аддитивному действию обоих ингибиторов

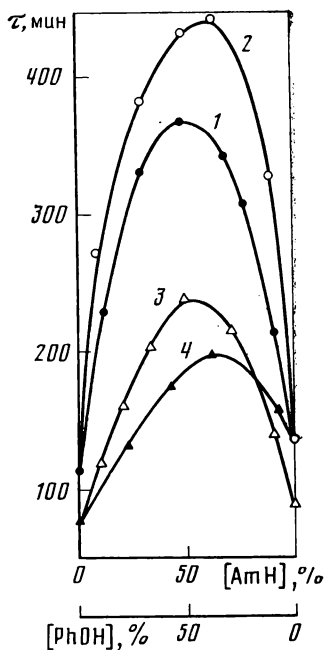
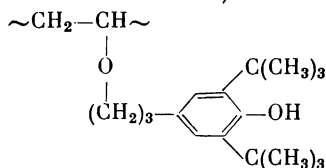


Рис. VII.25. Зависимость периода индукции окисления полибутадиена от состава смеси ингибиторов

1 — ионол + неозон-D; 2 — ионол + высокомолекулярный амин; 3 — высокомолекулярный фенол + неозон-D; 4 — высокомолекулярный фенол + высокомолекулярный амин. Суммарная концентрация ингибиторов $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, $T = 130^\circ \text{C}$, $p = 760$ мм рт. ст.

(аналога неозона-D) и высокомолекулярного фенола



(аналога ионола) [50] (рис. VII.25).

Высокомолекулярные ингибиторы получены путем химической прививки низкомолекулярных соединений к макромолекуле полибутадиена. Синергический эффект с их участием слабее, чем в присутствии смеси низкомолекулярных стабилизаторов такого же строения; причины более низкой эффективности высокомолекулярных стабилизаторов обсуждались ранее.

Сильный синергизм обнаружен при стабилизации полипропилена при 180°C смесями фенилзамещенных фенолов с сульфидами (дилаурил- или дистеарилтиодипропионатом) [62]. Установлено, что причиной синергизма является регенерация сильного ингибитора — фенола — за счет взаимодействия феноксильного радикала с сульфидами и продуктами их окисления — сульфоксидами, сульфонами и сульфокислотами.

Генерация ингибиторов

Защитное действие ингибиторов может быть особенно сильным, если в результате ингибирования образуется новый ингибитор. Примеры генерации ингибиторов особенно ярки в случае жидкофазного окисления. Так, при ингибировании окисления этилбензола и *m*-декана в присутствии ароматических аминов и небольших добавок солей меди наблюдается значительный эффект синергизма, который обусловлен тем, что в системе образуются комплексы меди с ароматическими аминами [63—65]. Они являются эффективными ингибиторами, так как реакционная способность амина как лиганда выше реакционной способности свободной, незакомплексованной молекулы амина. Другими словами, амин активируется в координационной сфере иона меди. Такую активацию можно рассматривать как генерацию нового эффективного ингибитора.

Более того, первично образующийся комплекс амина с ионом меди в результате дальнейших превращений генерирует новые ингибиторы, которые являются эффективными акцепторами перекисных радикалов и разрушают гидроперекись без образования радикалов [65]. По этой причине эффекты синергизма при окислении углеводородов в присутствии аминов и солей меди весьма значительны. Замечательно, что они тем больше, чем выше температура, поскольку при высоких температурах растет скорость генерации нового ингибитора [66].

При окислении этилбензола в присутствии ацетилацетоната никеля наблюдается самоторможение реакции [67]. Показано, что причиной его является образование ингибитора — фенола — при каталитическом распаде гидроперекиси этилбензола. Однако сам фенол слабо тормозит окисление; главной причиной торможения является активация фенола при его вхождении в координационную сферу иона никеля. И в этом случае синергизм в торможении окисления обусловлен генерацией ингибитора — фенола и его комплекса с ацетилацетонатом никеля.

Разрушение гидроперекисей фосфитами значительно ускоряется в присутствии ацетилацетонатов и диалкилдитиофосфатов ванадила и молибдена [68]; предполагается, что это ускорение вызвано комплексообразованием фосфита с металлом, а комплексы значительно активнее в реакции с гидроперекисью, чем исходный фосфит. И в этом случае синергизм в системе фосфит + ионы металла можно рассматривать как следствие генерации нового стабилизатора.

Рассмотренные выше механизмы генерации новых ингибиторов могут работать и при ингибированном окислении полимеров, особенно если полимеры содержат следы ионов переходных металлов (остатки катализаторов, случайные включения и т. д.). Но в принципе химические механизмы генерации ингибиторов могут быть очень разнообразными. Например, при взаимодействии двух ингибиторов может образоваться третий; из двух ингибиторных радикалов, рожденных из разных ингибиторов, может генериро-

ваться молекула нового, третьего ингибитора. Новые ингибиторы могут генерироваться при участии продуктов окисления. Так, вода может гидролизовать ароматические фосфиты и давать новые ингибиторы — фенолы; этот механизм уже обсуждался ранее (см. предыдущий раздел).

Обрыв цепей и подавление разветвления

Синергические эффекты должны быть особенно значительны, если один из компонентов смеси обрывает кинетические цепи, а другой разрушает гидроперекиси без образования радикалов, т. е. подавляет вырожденное разветвление кинетических цепей. Тогда совместное их присутствие обеспечивает одновременно малую длину и малое число кинетических цепей. В результате оба стабилизатора предохраняют друг друга от быстрого разрушения и совместно обеспечивают длительную защиту полимерного материала.

Эти качественные соображения имеют и теоретическую основу. Как следует из теории критических явлений, добавка вещества, подавляющего вырожденное разветвление, сильно снижает критическую концентрацию ингибитора [см. уравнение (VII.25)].

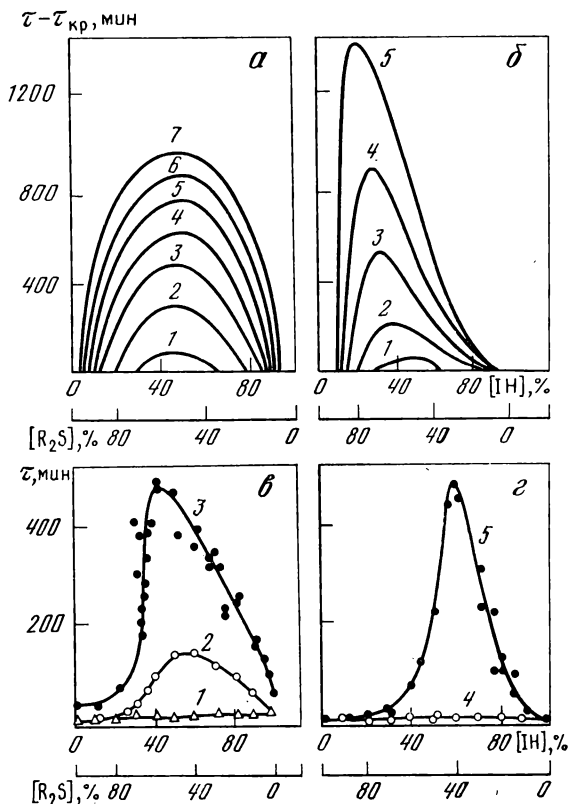


Рис. VII.26. Теоретические (*a, б*) и экспериментальные (*в, г*) зависимости периода индукции окисления полипропилена от состава смеси ингибитора (IH) ионола (*в*) или неозона-D (*г*) с дилаурилтиодипропионатом (R_2S)

Это означает, что, при критической концентрации ингибитора добавка второго компонента переводит окислительный процесс из нестационарного режима в стационарный и резко увеличивает период индукции.

Количественные расчеты кинетической схемы автоокисления в присутствии двух стабилизаторов, один из которых обрывает кинетические цепи, а другой подавляет вырожденное разветвление, подтверждают качественные выводы. Результаты опытов и расчетов приведены на рис. VII.26 [69]. Предполагалось, что за-

Рис. VII.27. Синергические эффекты в смесях ингибиторов окисления полипропилена при $T = 200^\circ \text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$

а: X — *n*-оксифенил- β -нафтиламин, Y — меркаптобензимидазол; суммарная концентрации 0,1 (1), 0,05 (2) и 0,025 моль/кг (3);
б: X — триметилдигидрохинолин (1), Y — меркаптобензимидазол (2) и их смесь (3) в суммарной концентрации 0,05 моль/кг;
в: X — 2,4,6-три-*tert*-бутилфенол (1), Y — дифенилизооктилфосфит (2) и их смесь (3) в суммарной концентрации 0,2 моль/кг;
г: X — дилаурилтиодипропионат, Y — стабилизатор 2246; суммарная концентрация 0,015 (1), 0,025 (2) и 0,05 моль/кг (3)

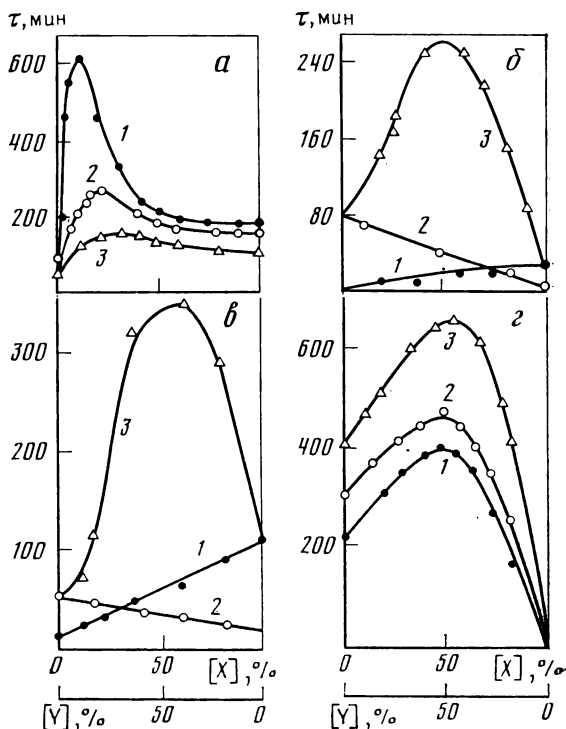
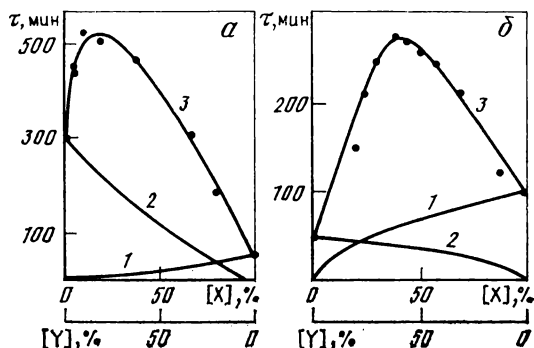
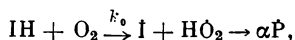


Рис. VII.28. Диаграммы период индукции — состав для ингибированного окисления полипропилена при $T = 200^\circ \text{C}$ и $p_{\text{O}_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$

а: X — тринилфосфит (1), Y — 2,2-ди-(6-*tert*-бутил-4-метилфенол)сульфид (2) и их смесь (3) в суммарной концентрации 0,05 моль/л;
б: X — оксифениламин (1), Y — тетраметилтиурамдисульфид (2) и их смесь (3) в суммарной концентрации 0,1 моль/кг



рождение радикалов происходит по реакции кислорода с ингибитором



где $\alpha = 1$; далее принималось, что вероятность вырожденного разветвления увеличивается в присутствии ингибитора по уравнению

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [IH],$$

где δ_0 — вероятность разветвления в отсутствие ингибитора, а $\delta_i = d\delta/d [IH]$. В остальном кинетическая схема совпадала с обычной схемой автоокисления.

Теоретически рассчитанные синергические эффекты правильно передают масштаб и качественный вид экспериментально наблюдаемых эффектов (см. рис. VII.26). Качественно правильно передаются форма и вид диаграмм период индукции—состав.

Наиболее яркие синергические эффекты наблюдались в смесях аминов или фенолов с сульфидами или фосфитами [70—73]; несколько примеров приведено на рис. VII.27, VII.28.

Положение и амплитуда максимума на диаграммах зависят от констант скоростей обрыва кинетических цепей и подавления вырожденного разветвления и их соотношения, а также от суммарной концентрации смеси.

Отметим, что для стабилизации полимерных материалов (особенно при высоких температурах) этот механизм синергизма наиболее эффективен.

Акцептирование алкильных и перекисных радикалов

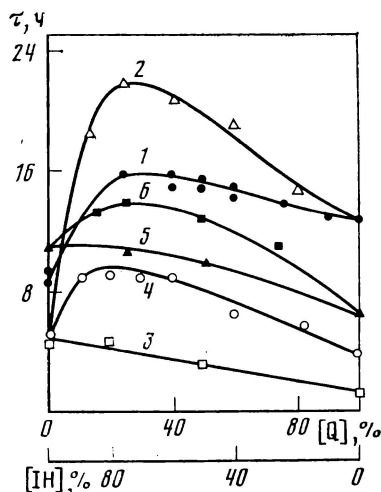
Если один из ингибиторов обрывает кинетические цепи окисления, акцептируя перекисные радикалы, а другой — алкильные радикалы, то их совместное действие значительно уменьшает длину кинетической цепи; кроме того, в актах цепей на алкильных радикалах не образуется гидроперекиси — разветвляющего агента. Последнее обстоятельство особенно важно, так как оно приводит к синергическому эффекту.

Действительно, синергизм наблюдался экспериментально при окислении этилбензола и нонена-1 в присутствии смесей, в которых один из компонентов — фенол или амин, а другой — нитроксильный радикал или хинон [61]. На рис. VII.29 показаны диаграммы период индукции—состав смеси; видно, что синергические эффекты значительны. Положение и амплитуда максимума на диаграммах должны определяться константами скорости акцептирования алкильных и перекисных радикалов; они должны зависеть также от суммарной концентрации смеси ингибиторов.

Высокая эффективность многих индивидуальных стабилизаторов и ингибиторов может быть также связана с синергическими эффектами. Вторым компонентом — синергистом — в этих слу-

Рис. VII.29. Зависимость периода индукции окисления нонена-1 (1—4) и этилбензола (5, 6), от состава смеси ингибиторов, реагирующих с радикалами $\text{PO}_2(\text{IH})$ и $\text{P}(\text{Q})$

1, 5 — неозон-D + нитроксильный радикал; 2 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол + нитроксильный радикал; 3, 6 — 2,6-ди-*трет*-бутилфенол + бензохинон; 4 — неозон-D + бензохинон. Суммарная концентрация ингибиторов в смеси $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $T = 60^\circ \text{C}$



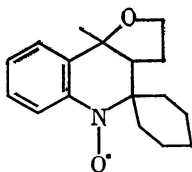
чаях могут быть продукты превращения исходного ингибитора. Так, нитроксильные радикалы являются хорошими стабилизаторами полимерных материалов; среди продуктов их превращения найдены амины и гидросиламины. Такая смесь обладает синергическими свойствами, так как нитроксильные радикалы акцептируют алкильные радикалы, а амины и гидросиламины — перекисные.

По этой же причине полифенолы (фенозаны) обладают высокой ингибирующей способностью (см. ранее). Продукты их превращения — метилехиноны — являются сильными акцепторами алкильных радикалов, и поэтому смеси фенолов с продуктами их превращения дают синергические эффекты, усиливающие защитные свойства исходного фенола.

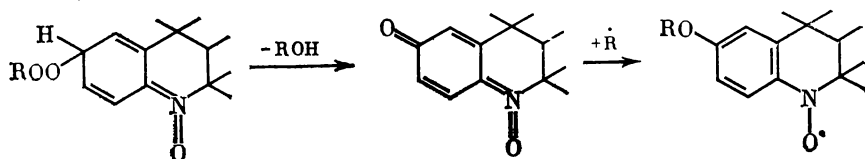
Отметим, что продукты превращения фенолов и аминов являются хинолидными соединениями, акцептирующими алкильные радикалы. Поэтому не исключено, что защитные свойства индивидуальных ингибиторов — фенолов и аминов — частично связаны с синергическими эффектами смесей исходных ингибиторов с продуктами их превращения.

С этой точки зрения представляют интерес соединения, молекулы которых могут служить одновременно акцепторами и алкильных, и перекисных радикалов. Они сочетают в себе «внутренний» синергизм и должны быть эффективными стабилизаторами.

Так, например, нитроксильный радикал



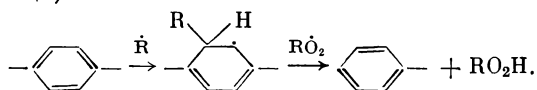
акцептирует алкильные (с образованием эфира R_2NOR) и перекисные радикалы, последние присоединяются к ароматическому кольцу в орто- или пара-положения. В конечном счете из этих продуктов образуются хиноидные соединения:



которые, в свою очередь, акцептируют алкильные радикалы и регенерируют нитрокислые радикалы. Последние снова присоединяют либо алкильные, либо перекисные радикалы, и цикл превращений повторяется до тех пор, пока орто- и пара-положения кольца не окажутся замещенными.

Внутренний синергизм и регенерация являются причиной высокой антиокислительной активности этого соединения в процессах жидкофазного окисления углеводородов [74].

Известно, что полимеры с ароматической системой сопряжения и термически обработанные ароматические полиядерные углеводороды являются хорошими высокотемпературными стабилизаторами [75]; механизм их действия и причины их высокой антиокислительной активности неизвестны. Возможно, однако, что эти стабилизаторы являются примером внутреннего синергизма благодаря их способности акцептировать и алкильные, и перекисные радикалы. Химизм акцептирования можно упрощенно представить следующим образом (на примере замещенного фенильного кольца):



Алкильный радикал присоединяется к сопряженной ароматической системе, переводя ароматическое сопряжение в диеновое; перекисный радикал диспропорционирует с диеновым радикалом, восстанавливая ароматическое сопряжение. Поскольку число сопряженных ароматических звеньев велико, «емкость» полимера с системой сопряжения по отношению к числу акцептируемых алкильных и перекисных радикалов велика. Большой запас внутреннего синергизма обеспечивает хорошие защитные свойства этих стабилизаторов.

* * *

Синергизм имеет принципиальное значение для долговременной стабилизации полимерных материалов. Главная проблема состоит не в теоретическом расчете синергических эффектов, а в поисках новых физических и химических механизмов синергиз-

ма и новых систем, композиций и смесей. При этом важно объединять или сочетать основные принципы синергизма, например регенерацию ингибитора сочетать с подавлением вырожденного разветвления, обрыв кинетических цепей на алкильных и перекисных радикалах объединять с регенерацией ингибиторов и т. д.

Наиболее перспективны поиски синергических смесей с генерацией ингибиторов в процессе старения полимерных материалов, поиски химических соединений или композиций, обладающих «внутренним» синергизмом. Не нашло пока в практике применение композиций из трех, четырех и более стабилизаторов и ингибиторов, совместное действие которых могло бы обеспечить синергизм, сочетающий разные механизмы. Здесь открываются большие резервы суперсинергических эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973. 408 с.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. // Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. С. 30—34.
3. Кокорин А. И., Замаев К. И., Григорян Г. Л. // Биофизика. 1972. Т. 17. С. 34—41.
4. Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А., Дубинский В. З. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. С. 1540—1544.
5. Карпухин О. Н., Похолок Т. В. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1969. Т. 11. С. 725—726.
6. Kovarskii A., Placek J., Szöcs F. // Polymer. 1978. Vol. 19. P. 1137—1141.
7. Kovarskii A., Wasserman A., Buchachenko A. // Molecular motion in polymers by ESR / Ed. R. Boyer, S. Keinath. Michigan: MMI press, 1979. P. 54—71.
8. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 312 с.
9. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спинные метки и зонды в физико-химии полимеров. М.: Наука, 1985. 244 с.
10. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 430 с.
11. Вассерман А. М., Кузнецов А. Н., Коварский А. Л., Бучаченко А. Л. // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12. С. 609—616.
12. Полуэктов О. Г., Дубинский А. А., Гринберг О. Я., Лебедев Я. С. // Химическая физика. 1982. № 11. С. 1480—1489.
13. Вассерман А. М., Барашкова И. И., Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 2083—2090.
14. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. // Там же. 1979. Т. 21. С. 1683—1687.
15. Тюленева Н. К., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 12. С. 2710—2713.
16. Miller V., Neiman M., Shlyapnikov Yu. // Intern. J. Appl. Radiat. and Isotop. 1962. Vol. 13. P. 281.
17. Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. // Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 319—355.
18. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. // Там же. 1958. Т. 27. С. 365—402.
19. Пудов В. С., Папко Р. А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1970. Т. 12. С. 218—222.
20. Пудов В. С. // Пластмассы. 1976. № 2. С. 18—22.
21. Беляков В. А., Шанина Е. Л., Рогинский В. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 12. С. 2685—2691.
22. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. С. 662—667; 1736—1741.

23. Шилов Ю. Б., Батталова Р. М., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. С. 388—389.
24. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. С. 2313—2316.
25. Ловачев Л. А., Каганова З. И., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 183. С. 379—381.
26. Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1338—1340.
27. Tuleneva N., Lovachev L., Shlyapnikov Yu. // Europ. Polym. J. 1974. Vol 10. P. 37—40.
28. Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 12. С. 2713—2718.
29. Гордон Г. Я. Стабилизация синтетических полимеров. М.: Химия, 1963. 460 с.
30. Фойт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 650 с.
31. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. // Пространственно затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 351 с.
32. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 148—150.
33. Пудов В. С., Нейман М. Б. // Нефтехимия. 1962. Т. 6. С. 918—923.
34. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 2008—2011.
35. Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1966. Т. 8. С. 769—770.
36. Shlyapnikov Yu. // Pure and Appl. Chem. 1980. Vol. 42. P. 337—341.
37. Roginskii V., Dubinskii V., Shlyapnikova I., Miller V. // Europ. Polym. J. 1977. Vol. 13. P. 1043—1051.
38. Дубинский В. З., Рогинский В. А., Миллер В. Б. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. С. 2567—2571.
39. Победимский Д. Г. // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 254—275.
40. Победимский Д. Г., Мукменева Н. А., Кирпичников П. А. // Там же. 1972. Т. 41. С. 1242—1259.
41. Першин А. Д., Победимский Д. Г., Курбатов В. А., Бучаченко А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 3. С. 581—586.
42. Хлопьянкина М. С., Карпухин О. Н., Бучаченко А. Л., Левин П. И. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. С. 49—52.
43. Нейман М. Б. // Старение и стабилизация полимеров. М.: Наука, 1964. С. 3.
44. Денисов Е. Т. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1090—1118.
45. Эмануэль Н. М., Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. М.: Пищепромиздат, 1961. 350 с.
46. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 255 с.
47. Kaplan M. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1973. Vol. 2. P. 357—359.
48. Evans B., Scott G. // Europ. Polym. J. 1974. Vol. 10. P. 453—457.
49. Хинькис С. С., Фролова Н. Б. // Пластмассы. 1972. № 7. С. 20—22.
50. Кирпичев В. П., Андреева Л. П., Якубчик А. И. // Вестн. ЛГУ. Физика, химия. 1974. № 16. С. 124—128.
51. Гладышев Г. П., Ершов Ю. А., Шустова О. А. Стабилизация термостойких полимеров. М.: Химия, 1979. 271 с.
52. Gladyshev G. P., Vasnetsova O. A. // Developments in polymer stabilization — 6/Ed. G. Scott. L.; N. Y.: Appl. Sci. Publ., 1983. Chap. 7. P. 295—312.
53. Разуваев Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1980. Т. 22. С. 494—497.
54. Gladyshev G. P. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. Vol. 14. P. 1753—1759.
55. Лебедев Я. С. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. С. 522—531.
56. Карпухина Г. В., Майзус Э. К., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. С. 110—113.

57. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. // Там же. 1968. Т. 182. С. 870—873.
58. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Мескина М. Я. // Кинетика и катализ. 1968. Т. 9. С. 245—249.
59. Мескина М. Я., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. С. 1124—1127.
60. Мескина М. Я., Карпухина Г. В., Майзус З. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 313—316.
61. Карпухина Г. В., Майзус З. К., Золотова Т. В. и др. // Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 708—715.
62. De Jonge C. R. H. I., Giezen E. A. Stabilization and degradation of polymers/Ed. D. L. Allava, W. L. Hawkins. Wash.: Amer. Chem. Soc. 1978. P. 399—413.
63. Ветчинкина В. Н., Майзус З. К., Скибида И. П., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 177. С. 625—628.
64. Ветчинкина В. Н., Скибида И. П., Майзус З. К. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. С. 135—137.
65. Ветчинкина В. Н., Скибида И. П., Майзус З. К. // Теория и практика жидкофазного окисления. М.: Наука, 1974. С. 219—230.
66. Ветчинкина В. Н., Скибида И. П., Майзус З. К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 1008—1013.
67. Матиенко Л. И., Майзус З. К. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 317—322.
68. Победимский Д. Г., Насыбуллин Ш. А., Кадырова В. Х., Кирпичников П. А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. С. 634—636.
69. Shlyarņikova I. A., Miller V. B., Shlyarņikov Yu. A. // Europ. Polym. J. 1977. Vol. 13. P. 331—335.
70. Хлопьянкина М. С., Луковников А. Ф., Левин П. И. // Высокомолекуляр. соединения. 1963. Т. 5. С. 195—200.
71. Левин П. И., Булгакова Т. А. // Там же. 1964. Т. 6. М. 700—705.
72. Левин П. И., Кирпичников П. А., Луковников А. Ф., Хлопьянкина М. С. // Там же. 1963. Т. 5. С. 1152—1155.
73. Шапиро А. Б., Лебедева Л. П., Сускина В. И., Левин П. И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1973. Т. 15. С. 2673—2680.
74. Касакина О. Т., Лобанова Т. В., Розынов Б. В., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 647—651.
75. Берлин А. А., Асеева Р. М., Зеленецкая Т. В., Межиковский С. М. // Высокомолекулярные соединения. М.: ИХФ АН СССР. 1970. С. 236—242.

VIII

ГЛАВА

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Разрушение полимерных материалов, индуцированное механическим напряжением и деформацией, — важнейшая проблема полимерного материаловедения. Во-первых, механодеструкция индуцирует процессы окислительного разрушения полимеров, во-вторых, она ответственна за механическую прочность и эксплуатационную надежность полимерных конструкционных материалов и изделий.

Механоиндуцированному разрушению полимерных материалов посвящено огромное количество книг (см., например, [1—6]). В этой главе мы ограничимся химической физикой явления, к которой относятся процессы молекулярного разрушения и образования субмикротрещин в полимерном материале. Более макроскопические процессы — образование и рост трещин, пластическая деформация, ползучесть — относятся к физике и механике твердого тела.

СТРУКТУРА И НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

При одноосной ориентационной деформации кристаллизующихся полимеров формируется надмолекулярная структура (рис. VIII.1), в которой основным элементом является фибрилла, состоящая из чередующихся кристаллов (ламелей) и аморфных прослоек. Диаметр фибриллы составляет в разных полимерах 50—400 Å и уменьшается с увеличением деформации. Связь между фибриллами осуществляется молекулярными цепями, проходящими из одной фибриллы в другую. Доказательства существования микрофибрилл получены электронной микроскопией.

Внутреннее строение фибрилл установлено методами дифракции рентгеновских лучей под малыми и большими углами. Малоугловая дифракция соответствует одномерной ориентированной вдоль оси деформации решетке чередующихся областей различной плотности с периодом чередования d (большой период). Он соответствует суммарной протяженности аморфного и кристаллического участков, причем размеры кристаллита определяются из дифракционной картины под большими углами и составляют около $2/3$ от большого периода.

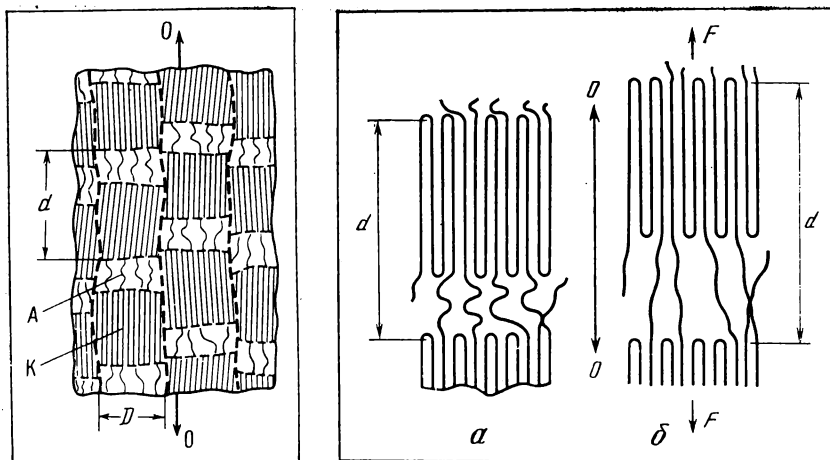


Рис. VIII.1. Схема строения ориентированного аморфно-кристаллического полимера

O—O — ось ориентации; штриховые линии — граница между фибриллами; D — диаметр фибриллы; d — большой период; A — аморфная фаза; K — кристалл-ламель

Рис. VIII.2. Схема организации большого периода d до ориентационной деформации (a) и после нее (б)

O—O — ось деформации

Схема молекулярной организации большого периода показана на рис. VIII.2. Полимерный кристалл ориентирован своей плоскостью перпендикулярно длинной оси фибриллы, между кристаллами имеется аморфный слой, составленный участками макромолекул, проходящих из одного кристалла в другой. Элементы этой структуры обладают различной деформируемостью. На рис. VIII.3 показана зависимость деформации большого периода (ϵ_d), деформации кристалла (ϵ_K) и аморфного слоя (ϵ_a) от полной (макроскопической) деформации ϵ для капрона [4]. Замечательным свойством этой зависимости является совпадение ϵ_d и ϵ ; это означает, что макроскопическая деформация определяется практически полностью деформацией большого периода, т. е. микромеханика полимера определяется микромеханикой этого структурного элемента.

Деформация кристаллов составляет лишь $\sim 10\%$ от деформации большого периода; это означает, что практически вся деформация большого периода и макроскопическая деформация определяются деформацией аморфных слоев.

Это важный физический результат, справедливый почти для всех аморфно-кристаллических полимеров [2,4]. Он означает, что аморфные слои фибрилл являются микрореакторами, в которых происходят молекулярная деформация, удлинение и разрыв химических связей, образование и размножение молекулярных дефектов, т. е. осуществляются процессы, предшествующие рождению субмикротрещины.

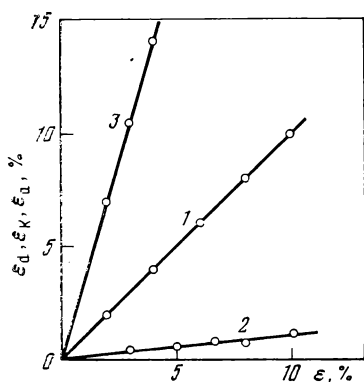


Рис. VIII.3. Зависимость деформации большого периода ε_d (1), кристалла ε_k (2) и аморфных слоев ε_a (3) от макроскопической деформации ориентированного капрона

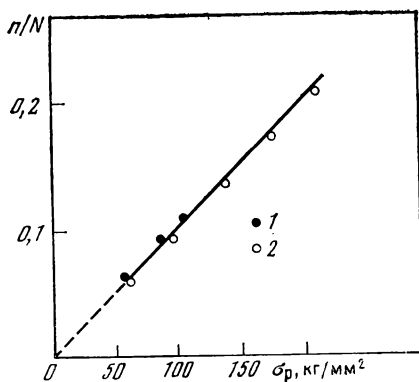


Рис. VIII.4. Соотношение между прочностью σ_p и долей напряженных молекулярных цепей n/N в нейлоне-6 (1) и в поливиниловом спирте (2)

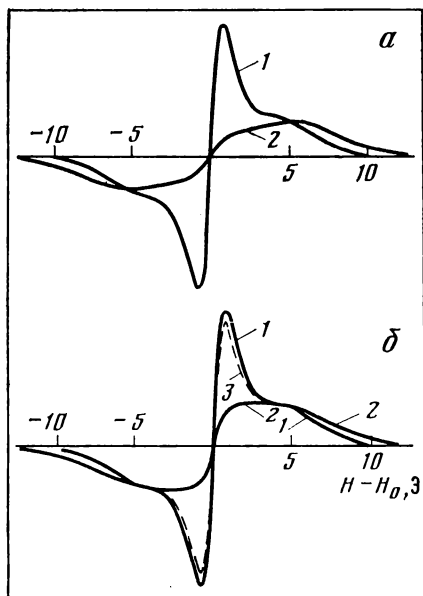


Рис. VIII.5. Спектры ЯМР недеформированного капрона (а) при 130° (1) и 27° С (2) и механически деформированного капрона (б) при 130° С до нагружения (1), при нагружении с $\sigma = 36 \text{ кг/мм}^2$ (2) и после снятия нагружения (3)

Высокая деформируемость аморфных слоев частично объясняется их низкой плотностью, которая составляет 60—70 % от плотности полимерных кристаллов. Однако это обстоятельство не может объяснить низкий модуль упругости аморфных слоев. Для этого нужно принять, что лишь часть проходных цепей аморфного слоя несет нагрузку, а другая часть не участвует в этом процессе. Долю механически «активных» цепей в аморфном слое можно оценить по механическим свойствам (в частности, по деформации разрыва и прочности). В отличие от кристаллов, где все молекулы выпрямлены и упорядочены, в аморфном слое участки проходных цепей организованы беспорядочно: они отличаются длиной, ориентацией, местами входа и выхода из соседних крис-

таллов, конформациями (см. рис. VIII.2). При деформации короткие цепи выпрямляются в первую очередь и несут основную нагрузку и перенапряжения. Если плотность цепей в кристалле на единицу сечения равна N , а плотность нагруженных, т. е. механически активных цепей в аморфном слое, равна n , то локальная нагрузка на этих цепях в N/n раз превосходит среднюю.

Доля механически активных цепей зависит от нагрузки (рис. VIII.4) и даже при 100 кг/мм^2 составляет около 10% [4] (более подробно см. далее). В отличие от аморфных слоев деформация кристалла определяется только средним напряжением, а модуль упругости кристаллов близок к теоретическому пределу. Другими словами, напряжение на кристалле равно среднему напряжению, т. е. кристалл является микродинамометром для измерения истинных напряжений на структурных элементах большого периода [4].

Механическая деформация аморфных слоев сопровождается изменением молекулярной динамики. Для примера на рис. VIII.5 показаны спектры ЯМР протонов недеформированного капрона при двух температурах (рис. VIII. 5, а) и спектры ЯМР деформированного капрона (рис. VIII. 5, б). При 130°C в спектре ЯМР имеется две линии: широкая, принадлежащая протонам кристаллов, и узкая от протонов аморфных слоев, в которых высокая молекулярная подвижность усредняет дипольное магнитное взаимодействие протонов и обеспечивает сужение линии ЯМР. При понижении температуры на $\sim 100^\circ$ молекулярное движение в аморфных слоях сильно замедляется и неусредненное дипольное взаимодействие протонов уширяет линию ЯМР протонов аморфных слоев. Механическая деформация аморфных слоев индуцирует такое же снижение молекулярной подвижности, как и 100 -градусное понижение температуры. Очевидно, что происходит механически индуцированное «замерзание» полимерного вещества в аморфных слоях — механическое стеклование. Причина этого явления состоит в том, что под нагрузкой происходит выпрямление молекул, их натяжение, уменьшение конформационного набора; в результате их молекулярная подвижность снижается до уровня подвижности в кристаллах. Такие изменения характерны для всех полимеров и обнаруживаются также по снижению частоты вращения спиновых зондов, введенных в аморфную фазу полимеров.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДЕФЕКТЫ И СУБМИКРОТРЕЩИНЫ

Разрывы напряженных связей создают молекулярные дефекты в полимерном материале. Для диагностики этих событий широко используются классические физические методы: масс-спектрометрия, электронный парамагнитный резонанс, колебательная спектроскопия. Они детектируют макрорадикалы, вновь образовавшиеся концевые группы разорванных макромолекул, низкомолекулярные продукты механодеструкции.

Новые возможности в детектировании молекулярных дефек-

тов открывает позитронная техника. Физическая идея ее состоит в следующем. Позитрон, попадая в полимерный материал, за время 10^{-12} — 10^{-11} с тормозится до тепловых скоростей и частично захватывает электрон, образуя атом позитрония в пара-состоянии (синглетный позитроний с антипараллельными спинами партнеров) или орто-состоянии (триплетный позитроний с параллельными спинами партнеров). Аннигиляция и позитрона, и позитрония сопровождается эмиссией γ -квантов, а характеристические времена аннигиляции являются источниками информации о молекулярных дефектах и их размерах. Самое короткое время аннигиляции (0,3—0,5 нс) характерно для делокализованных, движущихся в полимере позитронов и атомов пара-позитрония. Атомы орто-позитрония локализуются в микропустотах молекулярных масштабов, и скорость их аннигиляции зависит от плотности атомных ядер в местах локализации: чем меньше плотности ядер и больше размер микропустот, тем больше характеристическое время аннигиляции. Обычно экспериментально наблюдается спектр времен, соответствующий спектру молекулярных дефектов.

Для определения эффективных размеров элементарных свободных объемов (молекулярных дефектов) из времен аннигиляции обычно представляют этот объем как сферическую потенциальную яму глубиной U_0 и радиусом R [7—9]. Существуют теоретические модели и теории, устанавливающие соответствие между временем аннигиляции τ и радиусом R сферического дефекта.

Связь этих величин получается решением уравнения Шредингера для частицы с точечной массой $2m_e$ в поле с потенциалом

$$U = \begin{cases} -i\hbar\Gamma_{in}/2 & \text{при } r \leq R, \\ U_0 - i\hbar\Gamma_{ex}/2 & \text{при } r > R, \end{cases}$$

где $\Gamma_{ex} = 1/\tau_{ex}$, $\Gamma_{in} = 1/\tau_{in}$, τ_{ex} и τ_{in} — времена жизни орто-позитрония вне сферы и внутри ее (т. е. вне дефекта и в дефекте). Есть определенный произвол и неоднозначность в приближениях теоретических моделей и в выборе потенциала U_0 (обычно считают $U_0 \simeq 0,7 \div 1,0$ эВ), однако качественные закономерности вполне надежны и подтверждаются экспериментом. Так, в пористых полимерных смолах экспериментально установлено линейное соотношение между временем аннигиляции (в области 20—100 нс) и радиусом пор (в интервале 20—100 Å) [10].

Обычно в полимерах, помимо короткоживущей компоненты (0,3—0,5 нс) аннигиляции, обнаруживаются еще две компоненты: $\tau_2 \simeq 0,9 \div 1,2$ нс и $\tau_3 \simeq 2 \div 3$ нс. Первую из них связывают с аннигиляцией орто-позитрония в малых дефектах, локализованных в упорядоченных областях полимера, вторую относят к аннигиляции в крупных дефектах в неупорядоченных, аморфных частях полимерного материала. Так, в эпоксидных смолах с помощью позитронной техники идентифицированы дефекты радиуса 3,0—3,2 Å и более крупные дефекты — радиуса 3,5—5,0 Å [11]. При окислительной деструкции полиметилпентена обнаружено

образование и накопление мелких ($\sim 30 \text{ \AA}^3$) дефектов в кристаллической фазе и более крупных дефектов ($\sim 200 \text{ \AA}^3$) в аморфной фазе [12]. Интенсивности компонент τ_2 и τ_3 являются количественной мерой числа дефектов.

Позитронная диагностика молекулярных дефектов имеет хорошие перспективы в полимерном материаловедении, особенно в исследовании процессов термоокислительной и механодеструкции полимеров.

Высокая концентрация молекулярных дефектов и их размножение в деформированных и напряженных аморфных слоях приводят к нарушению сплошности полимерного материала и образованию субмикротрещин. Субмикротрещины — пролог макроскопического разрушения материала. Их форма и размеры исследованы методами малоуглового рентгеновского рассеяния и его угловой зависимости [4].

Протяженность субмикротрещин в некоторых полимерах приведена в табл. VIII.1. Поперечные размеры, измеренные в направлении, перпендикулярном оси нагружения (L_{\perp}), превышают размеры в продольном направлении (L_{\parallel}), т. е. субмикротрещины имеют форму диска. Размеры их не зависят от приложенного напряжения и деформации, однако форма субмикротрещин (отношение L_{\parallel}/L_{\perp}) однозначно связана с деформацией разрыва. Это важный результат, свидетельствующий о том, что локальная микродеформация, обеспечивающая образование субмикротрещины, является разрывной уже тогда, когда макродеформация еще далека от разрывной величины. Это означает сильную неравномерность распределения деформирующих нагрузок в полимерном материале.

Таблица VIII.1. Размеры субмикротрещин в напряженных полимерах

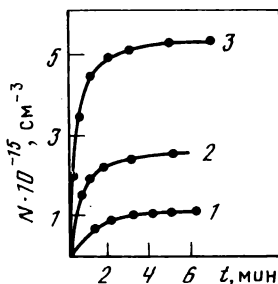
Полимер	L_{\parallel} , Å	L_{\perp} , Å	Диаметр фибрилл, мкм
Капрон деформированный	50	90	90
Капрон отожженный	90	240	240
Полиэтилен	150	170	150
Полипропилен	200	320	320
Полиметилметакрилат	800	1700	—

Продольные размеры субмикротрещин зависят от температуры (они растут с ростом температуры) и от пластификации полимера. Поперечные размеры постоянны и совпадают с поперечными размерами фибрилл (см. табл. VIII.1). Равенство D и L_{\perp} означает, что субмикротрещина локализована в аморфном слое фибриллы, и это обстоятельство объясняет независимость поперечных размеров от температуры и все другие свойства субмикротрещин. Более того, оказывается, что продольные размеры аморфных слоев и продольные размеры субмикротрещины также

совпадают (табл. VIII.1), и это означает, что субмикротрещина занимает практически весь объем аморфного слоя.

Измеряя плотность напряженных полимеров, размеры и количество субмикротрещин, можно определить плотность вещества в самой субмикротрещине. Оказалось, что эта плотность гораздо ниже плотности полимера и практически близка к нулю, т. е. в первом приближении субмикротрещина является пустой микроемкостью — сферически-симметричным эллипсоидом размерами L_{\parallel} и L_{\perp} порядка нескольких десятков или сотен ангстрем.

Рис. VIII.6. Кинетика накопления субмикротрещин в капроне при механическом напряжении 12,5 (1), 14,0 (2) и 15,5 кг/мм² (3)



Сопоставляя количество субмикротрещин и аморфных слоев, можно измерить долю аморфных слоев, трансформировавшихся в микропустоты, т. е. найти долю активных микрореакторов, в которых образуются и размножаются молекулярные дефекты. Количество субмикротрещин составляет, как правило, несколько процентов от числа аморфных слоев. Типичная кинетика образования субмикротрещин показана на рис. VIII.6 [4]. Такая зависимость с насыщением означает, что при механическом напряжении полимера в начальный момент времени создается ансамбль активных микрореакторов, в которых происходят химические превращения и которые релаксируют в субмикротрещины.

Субмикротрещины после снятия механической нагрузки уменьшают продольные размеры, сжимаясь в узкие щели, но в них не происходит реставрация исходного полимерного материала, т. е. субмикротрещина является элементарным макроскопическим и необратимым структурным дефектом, ответственным за разрушение полимерного материала.

Действительно, для многих полимеров было показано, что существуют предельные, предразрывные концентрации субмикротрещин, характеристичные для каждого полимерного материала и не зависящие от условий и режимов механического напряжения. Они составляют величину 10^{12} — 10^{17} см⁻³, при этих концентрациях среднее расстояние между центрами субмикротрещин становится сравнимым с размерами самих субмикротрещин. При смещениях или деформациях микрофибрилл может происходить перекрывание, стыковка и объединение субмикротрещин в крупные трещины, рост которых разрушает материал; эти процессы уже выходят за рамки химической физики молекулярного разрушения.

В аморфных полимерах первичными макроскопическими дефектами также являются субмикротрещины, образующиеся на границах глобул. Их свойства в принципе такие же, как и в кристаллизующихся полимерах; они имеют такую же форму, но размеры их на порядок больше и достигают 2—4 тыс. ангстрем.

Помимо малоуглового рентгеновского рассеяния, имеются и другие методы диагностики субмикротрещин. В частности, в работе [13] был предложен метод спинового зонда, основанный на анализе ширины и формы линии ЭПР нитроксильных радикалов, введенных в полимер. Для радикалов, сосредоточенных в микропустотах, характерно обменное взаимодействие неспаренных электронов, анализ которого можно использовать для диагностики субмикротрещин.

Молекулярными дефектами в напряженных полимерах являются также макрорадикалы, прочность связей в которых намного ниже прочности связей в макромолекулах. По этой причине макроскопическая прочность полимеров линейно падает с ростом концентрации макрорадикалов, генерированных радиоллизом полимеров [14]. Методом ЭПР было показано, что при деформации облученного полиэтилена в макрорадикалах $\sim \text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$ константа сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с β -протонами линейно уменьшается с ростом напряжения σ [15]:

$$A_\beta(\sigma) = A_\beta(0)(1 - b\sigma),$$

где $A_\beta(0)$ — константа сверхтонкого взаимодействия в ненапряженном полимере (при $\sigma = 0$). Из анализа возможных вкладов в уменьшение A_β был сделан вывод, что основной причиной является удлинение связи $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$, которое приводит к уменьшению сверхсопряжения и снижению спиновой плотности на группе $\beta\text{-CH}_2$ в напряженном макрорадикале.

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Наука о прочности — одна из самых древних, однако реалистические физические теории прочности появились лишь в этом веке. Гриффит сформулировал энергетическую теорию [16], в которой прочность была определена как напряжение, при котором выполняется условие равенства двух энергий: энергии, затрачиваемой на образование новой поверхности растущей трещины, и упругой энергии, высвобождающейся при росте трещины. В этой теории разрушение трактуется как критическое событие, наступающее при критическом напряжении.

Такая трактовка неудовлетворительна и не подтверждается опытом, из которого известно, что образование и накопление молекулярных и надмолекулярных дефектов происходят задолго до момента разрушения, и, следовательно, разрушение развивается во времени и не является критическим событием. Введение временного масштаба процесса разрушения привело к созданию кинетической теории прочности, истоки которой относятся к

работам Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе, выполненным в 40—50-х годах. Временные зависимости были введены А. П. Александровым для описания релаксационных свойств в вязкоупругой деформации жидких и твердых тел (например, известное уравнение Александрова—Гуревича, представляющее собой обобщенное уравнение Максвелла).

Наиболее четкое и ясное физическое выражение и развитие этих идей было дано С. Н. Журковым, который является основателем кинетической теории прочности.

В этой теории разрушение рассматривается как временной процесс накопления молекулярных и надмолекулярных дефектов, а долговечность механически напряженного тела (т. е. время от момента напряжения до момента макроскопического разрушения) определяется как фундаментальный параметр прочности и отражает усредненную скорость процесса разрушения на всех уровнях (молекулярном, надмолекулярном и макроскопическом).

Фундаментальной формой кинетической теории прочности является уравнение (широко известное как уравнение Журкова)

$$\tau = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/kT], \quad (\text{VIII.1})$$

где τ — долговечность при температуре T и нагрузке σ ; τ_0 , U_0 и γ являются параметрами уравнения, которые в первом приближении имеют простой физический смысл. В основе кинетической теории лежит идея о распаде напряженной химической связи как тепловом, больцмановском процессе, активированном механическим напряжением σ . Тогда U_0 есть энергия активации процесса (она должна быть равна энергии разрываемой химической связи), τ_0 — период колебаний химических связанных атомов (величина порядка 10^{-12} — 10^{-13} с); если σ — напряжение на молекуле, то $\gamma\sigma$ — механически индуцированное снижение энергии разрываемой связи, а γ — коэффициент «преобразования» механического напряжения в энергию. Тогда τ есть время ожидания распада молекулы, т. е. время ожидания энергетической флуктуации $U_0 - \gamma\sigma$ на данной связи.

Пока речь идет об изолированной напряженной молекуле, уравнение (VIII.1) является строгим и параметры его имеют точный физический смысл. Фактически уравнение (VIII.1) описывает кинетику образования одного молекулярного дефекта (разрыва химической связи).

Однако экспериментально было показано на огромном числе твердых тел различной химической природы (металлы, ионные кристаллы, полимеры и т. д.), что уравнение (VIII.1) хорошо описывает также макроскопическое разрушение, при котором деформируется и напрягается огромное число химических связей с неравномерным распределением нагрузки на эти связи, а разрывы связей распределены и во времени, и в пространстве. Один из примеров показан на рис. VIII.7, откуда следует, что долговечность капрона под нагрузкой отлично описывается уравнением (VIII.1) [4]. Многочисленные убедительные и надежные доказа-

тельности выполнимости уравнения (VIII.1) собраны в прекрасной книге Регеля, Слущера и Томашевского [2].

«Макроскопическая» выполнимость уравнения (VIII.1), справедливой для изолированной молекулы, является первым парадоксом кинетической теории прочности. Частично разрешение его можно найти, приняв, что коэффициент γ включает в себя также усредненную связь между общей нагрузкой σ и локальной нагрузкой σ^* , действующей на разрываемую молекулу. Однако при этом оказывается, что значение τ_0 равно 10^{-12} — 10^{-13} с и совпадает с каноническим периодом колебаний атомов.

Другой парадокс состоит в том, что уравнение (VIII.1) блестяще описывает кинетику накопления субмикротрещин. Один из примеров показан на рис. VIII.8; очевидно, что скорость образования субмикротрещин dN/dt как функция σ подчиняется экспоненциальному закону (VIII.1). Зависимости dN/dt от σ и от температуры описываются уравнением

$$\left(\frac{dN}{dt}\right) = \left(\frac{dN}{dt}\right)_0 \exp \left[-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right], \quad (\text{VIII.2})$$

которое почти идентично уравнению (VIII.1); пример таких зависимостей дан на рис. VIII.9.

Более того, предэкспоненциальные множители в обоих уравнениях имеют общее происхождение, что нетрудно доказать. Если субмикротрещины образуются термофлуктуационным путем (т. е. разрыв сплошности твердого тела происходит по такому же закону, как и разрыв индивидуальной молекулы), то время образования субмикротрещины должно определяться временем ожидания энергетической флуктуации $U_0 - \gamma\sigma$:

$$\tau_{\text{фл}} = \tau_0 \exp [(U_0 - \gamma\sigma)/kT], \quad (\text{VIII.3})$$

где τ_0 — по-прежнему период колебаний атомов ($\sim 10^{-13}$ с). Скорость образования субмикротрещин пропорциональна концентрации микрореакторов, в которых рождаются трещины; последняя равна либо концентрации аморфных слоев ($N_{\text{ам}} \simeq 10^{17} \text{ см}^{-3}$), либо предельной концентрации субмикротрещины ($N_{\text{тр}} \simeq 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Тогда

$$dN = \frac{N_{\text{тр}}}{\tau_{\text{фл}}} dt \quad \text{или} \quad dN = \frac{N_{\text{ам}}}{\tau_{\text{фл}}} dt.$$

Подставляя сюда $\tau_{\text{фл}}$ из уравнения (VIII.3), получаем

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{\text{тр}}}{\tau_0} \exp \left[-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right],$$

или

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N_{\text{ам}}}{\tau_0} \exp \left[-\frac{U_0 - \gamma\sigma}{kT} \right].$$

Предэкспоненциальные множители в этих выражениях равны 10^{29} и $10^{30} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что совпадает с экспериментальным значением предэкспоненты $(dN/dt)_0 \simeq 10^{30} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. VIII.9). В этом

Рис. VIII.7. Зависимость долго-
вечности τ капрона от нагрузки σ
при температурах -180 (1),
 -120 (2), -75 (3), 20 (4) и 80°C
(5)

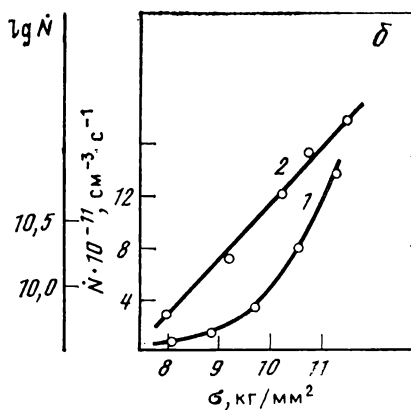
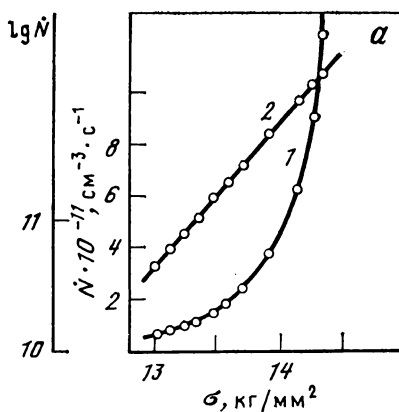
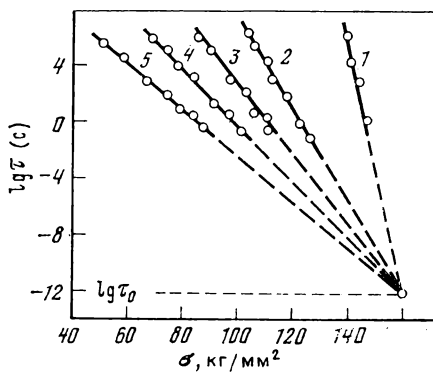


Рис. VIII.8. Зависимость ско-
рости накопления субмикротре-
щин \dot{N} и ее логарифма от нагрузки
в капроне (а) и полипропилене (б)

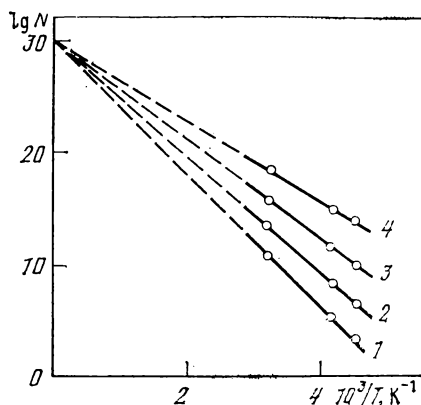


Рис. VIII.9. Температурная за-
висимость скорости образования
субмикротрещин \dot{N} при $\sigma = 22$
(1), 19 (2), 16 (3) и 13 кг/мм² (4)

состоит еще один парадокс кинетической теории прочности: индивидуальная субмикротрещина, образование которой сопровождается разрывом многих сотен и тысяч макромолекул, рождается по точно такому же кинетическому закону, по которому рвется индивидуальная макромолекула.

Разрешение этого парадокса можно найти, если предположить, что образование субмикротрещины лимитируется распадом первой, наиболее напряженной химической связи в микрореакторе. Распад ее перераспределяет (увеличивает) нагрузки на других молекулах и индуцирует их последующий распад. Другими словами, распад первой молекулы индуцирует быстрый, взрывной каскад распадов последующих сотен и тысяч молекулярных цепей в микрореакторе. Кроме того, образующиеся концевые макрорадикалы атакуют макромолекулы, рождая серединные макрорадикалы, последующий распад которых энергетически облегчен (для цепочки углеродных атомов приблизительно на 40 ккал/моль). Весь процесс рождения субмикротрещины развивается как необратимый и почти мгновенный взрыв микро-реактора без взаимодействия между радикалами в микрореакторе. Это взаимодействие (рекомбинация, диспропорционирование) может включаться после того, как основной процесс — взрыв микро-реактора — оказывается завершенным.

Однако при таком механизме рождения субмикротрещин энергия активации U_0 должна быть равна энергии связи (порядка 60—80 ккал/моль). В действительности и для макроскопической долговечности (уравнение (VIII.1)), и для скорости образования субмикротрещин (уравнение (VIII.2)) величина U_0 гораздо меньше и составляет приблизительно половину энергии химической связи. Эта закономерность была подтверждена на большом числе примеров и является достаточно общей [2]. Ее можно объяснить, предположив, что аморфный слой, в котором рождается субмикротрещина, является не «взрывным», «мономолекулярным» микрореактором, как было принято выше, а обычным микрореактором, в котором развивается цепной радикальный процесс с иницированием (распад макромолекул), передачей кинетических цепей (превращение концевых макрорадикалов в серединные) и обрывом их (рекомбинация или диспропорционирование макрорадикалов). Другими словами, процесс в микрореакторе воспроизводит кинетические закономерности термической деструкции полимеров, для которой суммарная энергия активации, как известно, равна

$$E = (1/2)E_{\text{ин}} + E_{\text{прод}} - (1/2)E_{\text{обр}},$$

где $E_{\text{ин}}$, $E_{\text{прод}}$ и $E_{\text{обр}}$ — энергии активации элементарных реакций иницирования, продолжения и обрыва соответственно. В процессах термодеструкции $E_{\text{ин}} \gg E_{\text{прод}}$, $E_{\text{обр}}$, а $E_{\text{ин}}$ равна энергии разрыва химических связей. Тогда $E \approx (1/2)E_{\text{ин}}$, т. е. экспериментально измеренная энергия активации U_0 близка к половине энергии связи.

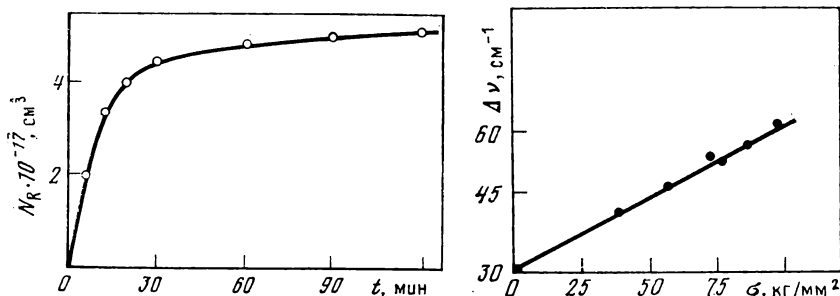


Рис. VIII.10. Кинетика накопления макрорадикалов в капроне при 20°C и $\sigma = 71 \text{ кг/мм}^2$

Рис. VIII.11. Смещение низкочастотного максимума полосы 930 см^{-1} в поликапроамиде при механической деформации ($T = 150 \text{ K}$)

В пользу представления о микромеханике разрушения как о цепном радикальном процессе, локализованном в аморфном слое, свидетельствуют также масс-спектрометрические измерения состава летучих продуктов механической и термической деструкции. Для большого числа полимеров было показано, что качественный состав продуктов и количественные соотношения между ними одинаковы для обоих видов деструкции [17,18].

Итак, представление о цепном радикальном процессе в микро-реакторе снимает парадокс, касающийся U_0 . Однако при этом появляется другая трудность: при таком механизме τ_0 не должно быть постоянным и тем более не должно совпадать с периодом атомных колебаний: $\tau_0 \simeq 10^{-12} \div 10^{-13} \text{ с}$. Кроме того, пластическая деформация и ползучесть полимерного материала под нагрузкой должны приводить к перераспределению средних и локальных нагрузок, т. е. коэффициент γ должен непрерывно изменяться под нагрузкой, хотя эксперимент обнаруживает его постоянство. Эти трудности заставляют более детально анализировать химическую физику микрореактора.

Для большого числа полимеров методом ЭПР была измерена кинетика образования макрорадикалов (типичная картина показана на рис. VIII.10). В подавляющем большинстве случаев фиксируются срединные макрорадикалы, что свидетельствует о трансформации первичных (концевых) радикалов во вторичные. Методом инфракрасной спектроскопии было исследовано образование концевых молекулярных групп, а масс-спектрометрически — образование летучих продуктов [4]. Кинетические закономерности всех этих процессов оказались тождественными и подобны закономерностям образования субмикротрещин. В табл. VIII.2 сопоставлена концентрация радикалов, разорванных связей (равная 1/2 концентрации концевых групп) и субмикротрещин для некоторых полимеров [4]. Концентрации радикалов близки к концентрациям субмикротрещин, а концентрация разорванных связей на три порядка выше. Это означает, что в микрореакторе

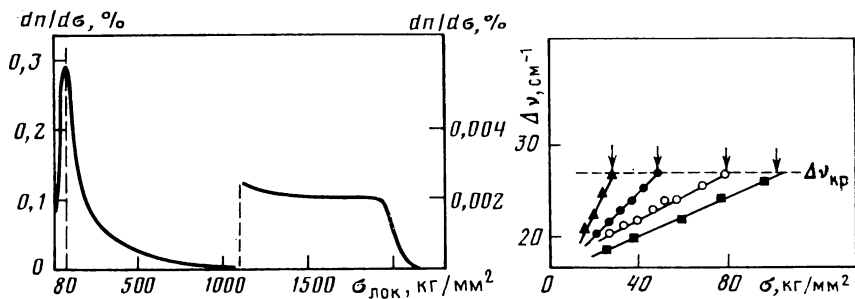


Рис. VIII.12. Распределение химических связей по локальным напряжениям в нагруженном капроне

Рис. VIII.13. Смещение низкочастотного максимума полосы 975 см^{-1} в полипропилене как функция нагрузки

Стрелки указывают моменты разрушения при достижении критического смещения частоты $\Delta\nu_{кр}$

при рождении субмикротрещины развивается цепной процесс с длиной кинетической цепи $\sim 10^3$.

Замечательная особенность процесса состоит в том, что все скорости — образования радикалов, концевых групп, летучих продуктов, субмикротрещин — зависят экспоненциально от T и σ и описываются общим уравнением (VIII.1) с идентичными параметрами: U_0 , γ и τ_0 . Это означает, что микрореактор и развивающиеся в нем процессы являются главным, ключевым элементом в разрушении полимеров, а первым, стартовым событием является распад первой напряженной связи в микрореакторе.

Механически напряженные химические связи обнаруживаются в колебательных спектрах по длинноволновой полосе, величина смещения которой от основной полосы линейно зависит от напряжения [2,19] (пример показан на рис. VIII.11). Из анализа положения длинноволновых полос было найдено распределение химических связей по напряжениям на этих связях и определены локальные напряжения $\sigma_{лок}$; пример распределения показан на рис. VIII.12 [2,19]. Около 80 % всех связей несут среднюю нагрузку

Таблица VIII.2. Концентрации субмикротрещин, радикалов и разорванных химических связей в напряженных полимерах

Полимер	Концентрации, $\text{см}^{-3} \cdot 10^{-15}$		
	субмикротрещин $N_{тр}$	радикалов \dot{P}	разорванных связей $N_{св}$
Полиэтилен	6	5	$9,9 \cdot 10^3$
Полипропилен	1	—	$2,5 \cdot 10^3$
Поликапролактан	50	30	—

ку σ , и лишь 20 % оказываются перегруженными; из них очень малая часть перегружена сильно — в 20—30 раз, но именно эти связи инициируют цепные процессы в микрореакторе.

В механически напряженных молекулах межатомные связи деформированы и удлинены, но эти деформации распределены неравномерно по всем связям, а флуктуируют по молекулярной цепи. Такие флуктуации отрицательной атомной плотности, мигрирующие вдоль цепи, можно рассматривать как квазичастицы, которым дали название «дилатон» [20,21]; теория дилатона развита Журковым [21]¹. Дилатон является ловушкой акустических фононов и после достаточной энергетической накачки распадается с разрывом макромолекулы. Фактически это соответствует термофлуктуационной картине распада напряженной связи.

Измерение локальных напряжений привело к ряду новых результатов, среди которых особого внимания заслуживают два.

Во-первых, макроскопическое разрушение происходит лишь в условиях, когда длинноволновые сдвиги полос достигают критического значения. Так, для полипропилена критическим сдвигом является величина 28 см^{-1} (рис. VIII.13) [19]; это означает, что разрушение обязательно происходит все время, пока существуют связи с критической перегрузкой, обеспечивающей критический сдвиг $\Delta\nu_{\text{кр}}$.

Во-вторых, если в уравнении (VIII.1) для долговечности использовать не средние нагрузки σ , а $\sigma_{\text{лок}}$, то значения U_0 возрастают и приближаются к истинным энергиям связи (например, для полипропилена [2]).

Оба эти результата свидетельствуют в пользу «взрывного» микрореактора; в нем старт превращений дает разрыв первой напряженной молекулы, на которой локальная нагрузка достигла критической. Затем развивается цепной процесс без обрыва кинетических цепей, заканчивающийся рождением субмикротрещины. Тогда лимитирующей стадией является мономолекулярный распад первой молекулы и к нему полностью и строго применимо уравнение (VIII.1).

К этому заключению, однако, следует относиться с большой осторожностью; требуется еще значительная экспериментальная работа, в частности по определению $\sigma_{\text{лок}}$, с целью поисков новых доказательств. В целом же задача долговечности материала является сложной и многофакторной; по этой причине уравнение (VIII.1) часто не выполняется или выполняется, но с аномальными параметрами U_0 , γ и τ_0 . Положение осложняется еще и тем, что образование субмикротрещины сопровождается локальным разогревом микрореактора (иногда на сотни градусов), индуцирующим вторичные реакции деструкции.

¹ Отметим, что дилатоны могут существовать и без внешней нагрузки — за счет чисто тепловых флуктуаций или за счет внутренних напряжений; по этой причине длинноволновый сдвиг частоты не равен нулю при $\sigma = 0$ (см. рис. VIII.11).

Не исключено даже, что в принципе долговечность как мера усредненной скорости разрушения вообще не может быть описана аналитическим выражением с простым физическим смыслом параметров. Это можно сделать при условии, что в сложном процессе разрушения существует одна лимитирующая стадия. Если таких стадий несколько, то физически строгое описание процесса простым уравнением типа (VIII.1) вряд ли осуществимо. Тогда это уравнение остается как удачная эмпирическая находка, полезная в практике материаловедения. В настоящее время представляется более обоснованной первая точка зрения, и это открывает перспективы создания надежного молекулярного механизма разрушения и разработки принципов повышения прочности полимерных материалов, которая еще весьма далека от теоретического предела.

ПРИНЦИПЫ ПОДАВЛЕНИЯ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ

Теперь сформулируем химические и структурно-физические¹ принципы стабилизации и повышения долговечности полимерных материалов в условиях механодеструкции.

1. При исследовании термодеструкции полимеров было установлено [18], что имеются две стадии этого процесса. На первой стадии, при небольших степенях превращения деструкция происходит с низкой энергией активации E_1 , а при более глубоких превращениях деструкция протекает с энергией активации E_2 , причем $E_2 > E_1$ (табл. VIII.3). Например, деструкция поливинилтолуола, полученного радикальной полимеризацией, вначале происходит с энергией активации 26 ккал/моль, а после 11%-го превращения (по потере массы образца) энергия активации резко повышается (рис. VIII.14).

Таблица VIII.3. Сравнение энергий активации механо- и термодеструкции полимеров

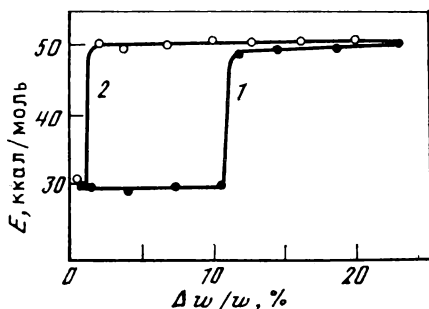
Полимер	U_0 , ккал/моль	E_1 , ккал/моль	E_2 , ккал/моль
Полиэтилен	25	25	57
Полипропилен	29	26	70
Полиметилметакрилат	31	35	51
	7 *	8 *	—
Полистирол	33	35	56
Полистирол **	30	31	48
Поливинилтолуол	25	26	51
Поливинилтолуол **	28	28	45
Поликапроамид	45	—	43

* При одновременном фотооблучении.

** Полимер получен анионной полимеризацией.

Рис. VIII.1^а. Зависимость энергии активации термодеструкции полимера от степени превращения (потери массы образца) $\Delta w/w$

- 1 — поливинилтолуол радикальной полимеризации;
2 — поливинилтолуол анионной полимеризации



То обстоятельство, что значения E_1 малы, означает, что в первой стадии деструкции разрываются слабые связи или дефектные места макромолекул. И лишь только после их полного расходования в деструкцию включаются нормальные, прочные связи С—С (с энергией 60—80 ккал/моль) и энергия активации деструкции резко повышается (см. табл. VIII.3).

Механодеструкция полимеров происходит с энергией активации $U_0 \simeq E_1$. Если бы в полимере отсутствовали слабые связи или дефектные макромолекулы, механодеструкция происходила бы с энергией активации $U_0 \simeq E_2$ и долговечность полимера под нагрузкой увеличилась бы на много порядков. Таким образом, создание полимеров с идеальной, бездефектной структурой макромолекул является крупным резервом повышения стабильности и долговечности полимерных материалов под нагрузкой.

Это химический принцип стабилизации, так как создание бездефектных макромолекул является проблемой полимерной химии. Количество слабых связей и дефектов в макромолекулах определяется химическим способом синтеза макромолекул. Так, в «радикальном» поливинилтолуоле около 11% полимера распадается с участием слабых связей (см. рис. VIII.14); в поливинилтолуоле, полученном анионной полимеризацией, структура макромолекул гораздо более совершенна, количество слабых связей и дефектов значительно меньше, и поэтому лишь около 1% полимера разлагается с низкой энергией активации (см. рис. VIII.14). Однако даже небольшого количества дефектов достаточно, чтобы энергия активации механодеструкции была низкой: $U_0 \simeq E_1$ (см. табл. VIII.3).

Аналогично поведение полистирола: в «радикальном» полистироле переход от первой стадии деструкции (с энергией активации E_1) ко второй (с энергией активации E_2) происходит при глубине превращения 12% (по потере массы); в полимере, полученном анионной полимеризацией, этот переход смещается к $\Delta w/w = 1\%$. Искусственное создание дефектов, например окислением полимера или фотолизом (как в случае полиметилметакрилата, см. табл. VIII.3), приводит вообще к исчезновению второй стадии деструкции; в этом случае весь полимер распадается с низкой энергией активации. Глубина превращения, при которой происходит

изменение энергии активации от E_1 к E_2 , является мерой количества слабых связей и дефектов макромолекул.

Если полимер состоит только из бездефектных макромолекул, то деструкция его происходит с самого начала с высокой энергией активации E_2 ; пример такой ситуации удалось реализовать в поликапроамиде (см. табл. VIII.3). В этом случае механодеструкция также происходит с высокой энергией активации, $U_0 \simeq E_2$, что обеспечивает высокую долговечность материала.

Создание полимеров с бездефектными макромолекулами — задача чрезвычайно трудная для синтетической макромолекулярной химии, и поэтому вряд ли удастся реализовать в широких масштабах этот принцип стабилизации.

2. Второй принцип стабилизации состоит в том, чтобы подавить цепной процесс разрушения, подавить цепные радикальные реакции. Переход от цепного механизма разрушения к нецепному должен на несколько порядков повысить долговечность материала.

Классический способ подавления цепных процессов состоит в использовании добавки акцепторов радикалов. Яркий пример увеличения долговечности полимеров в присутствии радикальных акцепторов дан в работе [22], в которой исследована механодеструкция нитроцеллюлозы в присутствии стабильного нитроксильного радикала. Добавка этого ингибитора в количестве 0,3 мас. % увеличивает долговечность на 1—2 порядка (рис. VIII.15); кроме того, в несколько раз увеличиваются разрывные деформации и почти на 2 порядка уменьшается скорость ползучести материала. Таким образом, ингибирование цепных процессов механодеструкции резко улучшает все механические свойства полимерного материала.

Наибольший эффект в стабилизации достигается в области средних значений нагрузок σ (см. рис. VIII.15). При малых нагрузках долговечность полимера достаточно велика даже без ингибитора, и при этом большая часть ингибитора удаляется из полимера за счет улетучивания. Поэтому при малых σ ингибитор малоэффективен. При больших σ он совсем неэффективен, но уже по другой причине: когда σ велико, время разрушения мало, цепная лавина в «микрореакторах» развивается очень быстро, ингибитор не успевает диффундировать к месту образования радикалов и перехватывать их. Время жизни активных макро-радикалов в этих условиях меньше времени их акцептирования ингибитором.

Эти результаты в принципе были подтверждены в работе [23], в которой исследована долговечность и скорость ползучести полипропилена в присутствии нитроксильных радикалов. Введение в полимер нитроксидов увеличивает долговечность и снижает скорость ползучести; показано также, что при заданной концентрации ингибитора существует напряжение, выше которого ингибитор не действует. Однако это критическое напряжение зависит от концентрации ингибитора: оно тем выше, чем больше концентрация ингибитора.

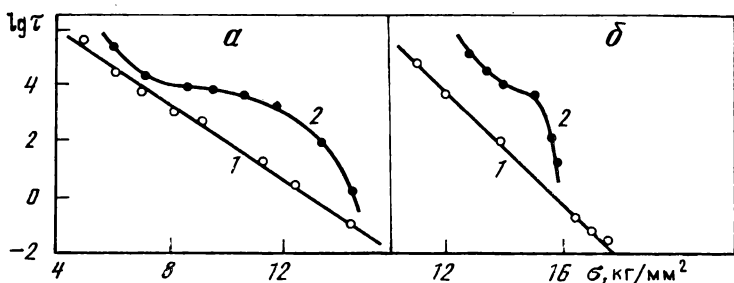


Рис. VIII.15. Зависимость логарифма долговечности $\lg \tau$ от нагрузки σ для нитроцеллюлозы при 70 (а) и -15°C (б)

1 — без добавки; 2 — с добавкой акцептора

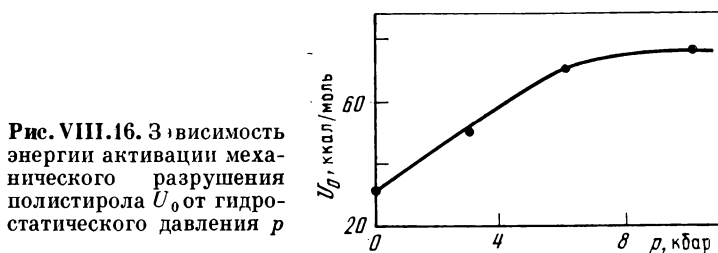


Рис. VIII.16. Зависимость энергии активации механического разрушения полистирола U_0 от гидростатического давления p

Очевидно, что перспективы этого принципа стабилизации сильно ограничены из-за того, что ингибитор должен удовлетворять слишком противоречивым требованиям. С одной стороны, он должен обладать низкой молекулярной подвижностью, чтобы не улетучиваться из материала, с другой — его диффузионная подвижность должна быть настолько высокой, чтобы обеспечить быструю диффузию к местам образования макрорадикалов и их быстрое акцептирование. Вероятно, найти универсальный ингибитор, удовлетворяющий этим требованиям и работоспособный при всех значениях σ , вряд ли возможно. Однако для каждой области σ можно в принципе подобрать соответствующий эффективный ингибитор, причем чем выше σ , тем более подвижным должен быть ингибитор. В частности, можно предсказать, что при больших σ эффективным ингибитором механодеструкции полимеров должна быть окись азота.

Отметим, что экспериментальное обнаружение стабилизации полимеров добавками радикальных акцепторов является также экспериментальным подтверждением идеи о радикально-цепном механизме механодеструкции полимерных материалов.

3. Третий, структурно-физический принцип стабилизации в условиях механодеструкции также следует из представления о разрушении полимеров под нагрузкой как радикально-цепном процессе. Идея принципа состоит в том, чтобы предотвратить цепные реакции в микрореакторе путем структурно-физической модификации полимера.

Подавить цепной процесс и перевести его в нецепной можно путем снижения молекулярной подвижности. В этом случае резко снижается скорость диффузионной и эстафетной миграции валентности (см. гл. III—V).

Это предсказание было подтверждено экспериментально при исследовании долговечности полистирола под нагрузкой в условиях гидростатического сжатия полимера [24]. Снижение молекулярной подвижности при сжатии резко увеличивает долговечность полимера; например, при 18°C и $\sigma = 10\text{ кгс/мм}^2$ изменение внешнего давления от 1 до 6000 бар увеличивает долговечность полимера τ на 10 порядков. Главной причиной повышения долговечности является увеличение U_0 от 31 до 72 ккал/моль при повышении давления от 1 до 6000 бар (рис. VIII.16).

Снижение молекулярной подвижности и, следовательно, увеличение долговечности полимеров можно индуцировать не только внешним гидростатическим давлением (этот способ слишком непрактичен и имеет, по-видимому, лишь теоретическое значение), но и другими структурно-физическими воздействиями (например, предварительной ориентационной деформацией, замораживанием неравновесных, напряженных надмолекулярных структур в процессах переработки полимеров и формирования полимерных изделий, нитей и т. д.). Примеры повышения прочности, долговечности и термоокислительной стабильности полимерных материалов при их деформации даны в гл. IX.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разрушение твердых полимеров/Под ред. Б. Роузена. М.: Химия, 1971. 527 с.
2. Регель В. Р., Слущер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. 1974. 560 с.
3. Разрушение/Под ред. Г. Либовица. М.: Машиностроение, 1977. 463 с.
4. Тамуж В. П., Куксенко В. С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1978. 294 с.
5. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964. 360 с.
6. Степанов В. А., Песчанская Н. Н., Шпейсман В. В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 245 с.
7. Бучихин А. П., Гольданский В. И., Татур А. О., Шанторович В. П. // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 1137—1143.
8. Brandt W., Berko S., Walker W. // Phys. Rev. 1960. Vol. 120. P. 1289—1295.
9. Варисов А. З., Кузнецов Ю. Н., Прокопьев Е. П., Филиппов А. И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1892—1928.
10. Venkateswaran K., Cheng K., Jean Y. // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 2465—2469.
11. Буленков В. А., Жердев Ю. В., Лапин В. В. и др. // Хим. физика. 1983. № 1. С. 126—128.
12. Ясина Л. Л., Онищук В. А., Пудов В. С., Шанторович В. П. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1982. Т. 24. С. 2579—2584.
13. Коварский А. Л., Сапрыгин В. Н. // Механика композиционных материалов. 1979. № 2. С. 351—353.
14. Нарзулаев Б. Б., Квачадзе Н. Г., Томашевский Э. Е. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. С. 429—435.

15. Квачадзе Н. Г., Савицкий А. В., Томашевский Э. Е. // Там же. 1984. Т. 26. С. 282—284.
16. Griffith A. A. // Philos. Trans. Roy. Soc. London A. 1921. Vol. 221. P. 163—171.
17. Амелин А. В., Глаголева Ю. А., Подольский А. Ф. и др. // Физика твердого тела. 1971. Т. 13. С. 2726—2731.
18. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин А. В. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 16—32.
19. Веттегрень В. И., Кусов А. А. // Физика твердого тела. 1982. Т. 24. С. 1598—1605.
20. Кусов А. А. // Там же. 1979. Т. 21. С. 3095—3099.
21. Журков С. Н. // Там же. 1983. Т. 25. С. 3119—3123.
22. Мальчевский В. А., Закревский В. А. // Механика полимеров. 1978. № 2. С. 342—344.
23. Rogov Ю. Н., Деюн Е. В., Анисин В. А., Смирнов Л. П., Манелис Г. Б. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270. С. 637—642.
24. Петров А. И., Бетехтин В. И., Закревский В. А. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 788—792.

IX

ГЛАВА

ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Эффективность химической стабилизации зависит от двух главных условий: во-первых, необходимо, чтобы скорости обрыва кинетических цепей и подавления разветвления были велики; во-вторых, необходимо однородное распределение химических добавок.

Оба эти условия лучше выполняются для полимеров в состоянии с высокой молекулярной подвижностью (в расплаве, вязкотекучем, высокоэластическом или сильно пластифицированном состоянии и т. д.). Но они плохо выполняются (или совсем не выполняются) для твердых полимеров в условиях сильно ограниченной молекулярной подвижности (ниже температуры стеклования).

В твердых полимерах лимитирующей стадией обрыва и подавления разветвления кинетических цепей становится взаимная диффузия реагентов — инициаторов, стабилизаторов, макрорадикалов и разветвляющих агентов. Для предотвращения окислительной деструкции твердого полимера необходимо, чтобы молекулы ингибиторов или стабилизаторов двигались и находили макрорадикалы и молекулы гидроперекиси, обрывая кинетические цепи и подавляя разветвление. Если диффузия сильно замедлена, создается очень неблагоприятная ситуация, когда свободные радикалы перемещаются в твердом полимере по эстафетному механизму в поисках неподвижных молекул ингибитора, оставляя за собой цепочку молекул гидроперекисей, размножающих кинетические цепи.

В условиях замедленной диффузии особенно ярко проявляется неоднородность распределения химических добавок и ее катастрофические последствия. Как было показано в гл. VII, в условиях медленной диффузии ингибитор неспособен подавить лавину цепного окисления, образовавшуюся в некотором объеме полимера — микрореакторе.

Таким образом, при стабилизации твердых полимеров принципы химической стабилизации часто оказываются малоэффективными или даже совсем неэффективными. Однако в этих условиях обнаруживаются новые резервы стабилизации. Как было показано ранее (см. гл. V), в твердых полимерах химическая реакционная способность управляется молекулярной физикой

полимерного вещества. Физические принципы управления реакционной способностью открывают пути структурно-физической стабилизации полимеров.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

При воздействии механических напряжений на полимерный материал происходит его ориентационная деформация, изменение физической структуры и релаксационных свойств. Эти изменения на молекулярном уровне рассмотрены в гл.VIII; здесь будет обсуждено влияние их на термоокислительную стабильность полимеров.

При ориентационной деформации полимерных материалов молекулярные перестройки происходят в первую очередь путем изменения углов внутреннего вращения и сопровождаются уменьшением концентрации равновесных, свернутых конформаций и увеличением доли вытянутых, неравновесных конформаций. Следствием этих перестроек является снижение молекулярной подвижности и увеличение жесткости полимерного материала.

В принципе деформация полимера не должна вызывать механического напряжения и деформации химических связей до тех пор, пока не будет исчерпан весь «запас» свернутых конфигураций. Лишь после того, как все они преобразуются в неравновесные, вытянутые конформации, должна происходить деформация химических связей и их механодеструкция, которая сопровождается появлением субмикротрещин, а затем и разрывом полимерного образца (см. гл.VIII). Однако такая ситуация никогда не реализуется по двум причинам.

Во-первых, имеется широкое распределение проходных деформируемых цепей по их длинам. Короткие цепи полностью исчерпывают свой «запас» свернутых конформаций и предельно вытягиваются уже при малых деформациях. При больших деформациях они испытывают механические напряжения на химических связях и рвутся, хотя резерв свернутых конформаций длинных проходных цепей еще далеко не исчерпан.

Во-вторых, так как при деформации снижается молекулярная подвижность и увеличивается жесткость, то скорость релаксационных переходов от свернутых конформаций к вытянутым замедляется. В условиях медленной конформационной динамики механическая нагрузка не может релаксировать на конформациях и деформирует химические связи. Так, разрушение полиэтилена происходит при $\lambda = 14$, когда количество поворотных изомеров в свернутых конформациях уменьшается лишь на 35% и конформационный «запас» макромолекул еще далеко не исчерпан.

Влияние структуры и молекулярной динамики ориентационно-деформированных полимеров на их термоокислительную стабильность исследовано в серии работ [1—8].

Окислительная деструкция деформированного изотактического полипропилена обнаруживает ряд замечательных особенностей.

1. При увеличении степени деформации λ полимерных пленок резко возрастают периоды индукции окисления τ (рис. IX.1); зависимость τ от λ является экспоненциальной:

$$\tau = \tau_0 \exp(a\lambda), \quad (\text{IX.1})$$

где τ_0 и a зависят от давления кислорода. Поглощение кислорода описывается кинетическим законом

$$[\text{O}_2] = \Phi^2(t - \tau)^2, \quad (\text{IX.2})$$

т. е. после периода индукции τ окисление ориентированного полимера остается цепным вырожденно-разветвленным процессом с квадратичным обрывом кинетических цепей (см. гл. VI). Этот закон начинает выполняться после поглощения кислорода в количестве $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (независимо от значений λ).

Ориентация влияет также на начальные скорости окисления, т. е. параметр Φ зависит от λ , но не влияет на более глубокие стадии: максимальные скорости окисления совсем не зависят от λ . После отжига различия в τ исчезают (см. рис. IX.1).

2. Необычно поведение молекулярно-массового распределения (рис. IX.2): при термоокислительной деструкции изотропных пленок полипропилена распределение смещается в сторону снижения молекулярной массы, а при окислении деформированных пленок распределение сдвигается в сторону увеличения молекулярной массы. Это означает, что при окислении изотропных образцов в периоде индукции преобладает деструкция макромолекул, при окислении деформированных — сшивка.

3. Третья особенность окисления деформированных полимеров — резкое снижение выхода гидропероксида — главного разветвляющего реагента. На рис. IX.3 показана кинетика образования гидропероксида при окислении полипропилена; пунктирная линия соединяет точки, соответствующие концентрации гидропероксида к моменту поглощения одинакового количества кислорода (0,5 молей на 1 кг полимера). Видно, что выход гидропероксида α (по отношению к количеству поглощенного кислорода) резко падает с увеличением λ :

$$\alpha = \alpha_0 \exp(-b\lambda). \quad (\text{IX.3})$$

Это означает, что в деформированном полимере поглощенный кислород превращается не в гидропероксиды (как при окислении большинства изотропных, недеформированных полимеров), а в другие продукты (спирты, кетоны, эфиры и др.).

Этот эффект не связан с влиянием деформации на стабильность гидропероксида: константы скорости термического распада гидропероксида в полипропилене одинаковы для изотропного и деформированного образцов [9]. Более того, даже при 20° С, когда гидропероксид устойчив, выход его при радиационно-индуцированном окислении резко падает с ростом λ (как и при автоокислении) [6].

Рис. IX.1. Кинетика поглощения кислорода деформированными (а) и отожженными (б) пленками полипропилена и трансформация кинетических кривых в терминах уравнения (IX.2) при степенях деформации $\lambda = 0$ (1), 4,5 (2), 9 (3) и 12 (4)

$T = 130^\circ \text{C}$,
 $P_{O_2} = 600 \text{ мм рт. ст.}$

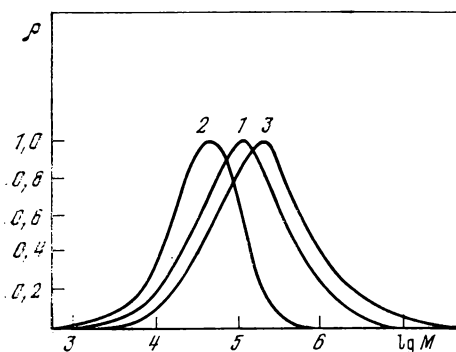
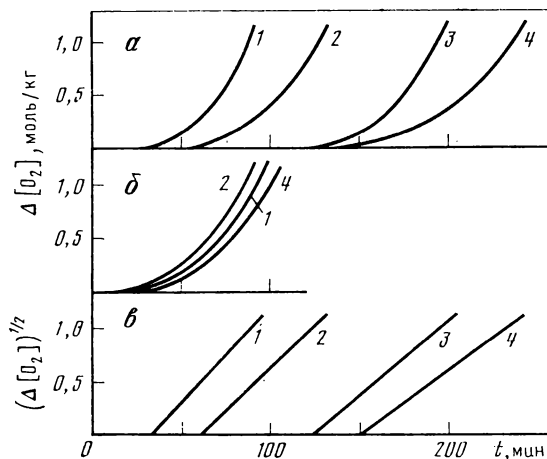


Рис. IX.2. Молекулярно-массовое распределение исходного полипропилена (1) и окисленного изотропного (2) и деформированного при $\lambda = 9$ (3) полипропилена

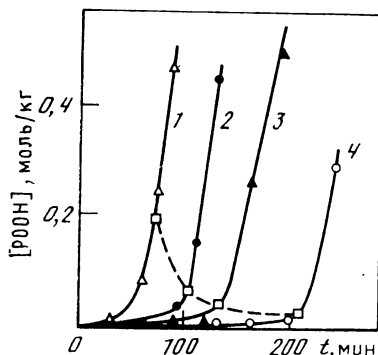


Рис. IX.3. Кинетика образования гидропероксида в полипропилене при степени деформации $\lambda = 0$ (1), 4,5 (2), 7 (3), 9 (4)

Пунктиром соединены точки, соответствующие концентрации гидропероксида в момент поглощения одинакового количества кислорода (0,5 моль/кг)

При деформации кристалличность полимера мало изменяется, а при отжиге даже возрастает. Поскольку окисление локализовано в аморфной фазе, следовало ожидать, что при отжиге период индукции должен увеличиваться, а скорость окисления — уменьшаться пропорционально степени кристалличности. Оба эти предсказания не подтверждаются, и, следовательно, повышение термоокислительной стабильности деформированного полипропилена не связано с изменением кристалличности.

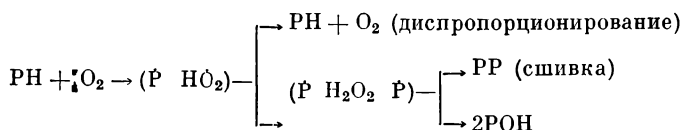
Оно не связано также с растворимостью и диффузией кислорода. Растворимость кислорода в деформированных полимерах па-

дает в 3—5 раз, а коэффициент диффузии снижается значительно. Так, в полипропилене при $\lambda = 10$ коэффициент диффузии падает на порядок [10]. Это снижает на порядок константу скорости реакции $\dot{P} + O_2 \rightarrow PO_2\cdot$, но не делает ее лимитирующей: скорость ее даже в сильно ориентированных полимерах много больше скорости реакции $PO_2\cdot + PH \rightarrow PO_2H + \dot{P}$; последняя остается лимитирующей даже в сильно ориентированных полимерах.

Кинетика окисления деформированного полипропилена была измерена в условиях внешнего инициирования [7]. Параметр $k_p/k_t^{1/2}$, характеризующий окисляемость полимера (см. гл. VI), мало зависит от деформации. Так, при 20° С он уменьшается всего лишь в 1,5 раза при изменении λ от 0 до 12. Отсюда однозначно следует, что главная причина повышения термоокислительной стабильности деформированного полипропилена — резкое уменьшение выхода разветвляющего реагента (гидропероксида), т. е. снижение α .

Этот вывод согласуется с экспериментальными наблюдениями. В самом деле, в периоде индукции отсутствует зарождение цепей; после периода индукции происходит поглощение кислорода, но гидропероксид почти не образуется, т. е. кинетические цепи отсутствуют. Это означает, что кислород поглощается лишь в актах инициирования, но выход радикалов из клетки ничтожно мал и поглощение кислорода в цепной реакции пренебрежимо мало. В актах инициирования преобладает внутриклеточное взаимодействие радикалов, обеспечивающее их рекомбинацию, сшивку и сдвиг молекулярно-массового распределения к большим массам (см. рис. IX.2).

Природа внутриклеточных реакций однозначно не установлена; можно лишь предполагать следующие возможности:



Эта схема объясняет низкие значения α , образование сшивок и спиртовых групп в начальные периоды окисления деформированных полимеров, хотя ее нельзя считать доказанной.

Другой причиной снижения α в полипропилене иногда считают цепной распад гидропероксида, образующегося путем передачи валентности вдоль макромолекулы:

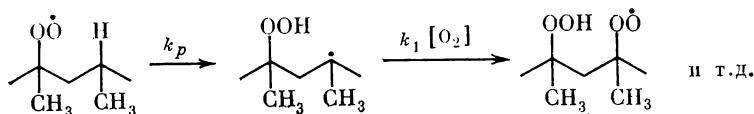
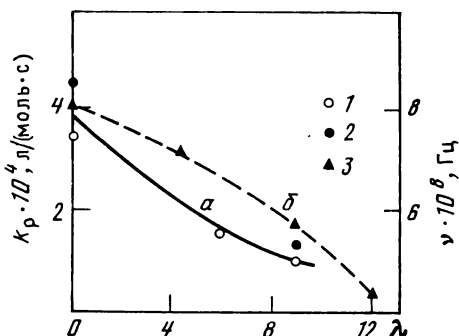
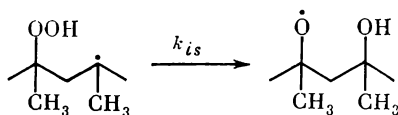


Рис. IX.4. Зависимость константы скорости продолжения цепи k_p (а) и частоты вращения ν спинного зонда (б) в полипропилене от степени его деформации λ

1 — константы, полученные методом ЭПР; 2, 3 — константы, полученные методом фотохимического последствия



Алкильный макрорадикал с гидроперекисной группой в β -положении может изомеризоваться по реакции



Алкоксильный макрорадикал передает дальше кинетическую цепь, и конечный результат состоит в том, что кинетические цепи развиваются, но выход гидропероксида и скорость разветвления оказываются низкими.

Это объяснение вряд ли справедливо, так как участие алкоксильных радикалов в процессе должно сопровождаться деструкцией макромолекул. Более того, чем выше вклад алкоксильных радикалов и ниже α , тем больше должен быть вклад деструкции. Этот прогноз противоречит экспериментальному наблюдению: чем ниже α , тем выше вклад сшивок.

Другой причиной повышения термоокислительной стабильности деформированного полипропилена является снижение константы скорости продолжения кинетических цепей k_p . На рис. IX.4 показано, как уменьшается величина k_p с увеличением степени деформации λ [7]. Очевидно, что уменьшение k_p коррелирует с уменьшением частоты вращения спинного зонда; причины такой корреляции были рассмотрены в гл. V.

Таким образом, оба эффекта — резкое снижение выхода радикалов при иницировании и замедление скорости передачи валентности — приводят к подавлению цепного окислительного процесса и снижению выхода разветвляющего реагента. Ориентационная деформация действует подобно веществам, разрушающим гидропероксид без образования радикалов, т. е. является способом «стабилизации без стабилизатора».

Такие же закономерности наблюдаются при окислении ориентационно-деформированных полиэтилена, полиметилпентена, полиамида [8, 11, 12]: с ростом λ экспоненциально увеличивается период индукции и падает выход гидропероксида. Некоторые

отличия наблюдаются лишь для полиметилпентена: в этом полимере при деформации зависимость τ (λ) слабее, чем для других полимеров, а k_p не зависит от λ . Причина этих аномалий в том, что окисление полиметилпентена происходит с участием боковых групп (см. гл. VI), реакционная способность которых мало зависит от деформации главной цепи. Этот факт позволяет сделать важное обобщение, касающееся прогноза стабильности деформированных полимеров: ориентационная деформация более эффективно обеспечивает термоокислительную стабильность таких полимеров, в которых окисление затрагивает основную цепь макромолекулы. Если окисление развивается предпочтительно в боковых группах, эффективность структурной стабилизации значительно снижается.

Структурно-физическая модификация полимерных материалов путем их ориентационной деформации является, по-видимому, общим принципом стабилизации твердых полимеров. Это направление исследований перспективно для теории и практики стабилизации и, как показано дальше, содержит значительные резервы в сохранении механических свойств полимерных материалов.

ПРОЧНОСТЬ ОРИЕНТАЦИОННО-ДЕФОРМИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ориентационная деформация обеспечивает не только повышение термоокислительной стабильности полимерного материала, но и сохранение его механической прочности. Прочность ориентированных полимеров зависит от концентрации вытянутых проходных цепей, несущих нагрузку, и поэтому она возрастает при увеличении степени ориентации (см. рис. V.3). Долговечность и прочность ориентированного полипропилена значительно больше, чем неориентированного, и это различие тем сильнее, чем выше степень ориентации.

Кинетика падения прочности характеризует кинетику разрывов макромолекул в вытянутых конформациях. На рис. V.4 показана зависимость относительной прочности (сохранившейся доли исходной прочности) от степени деформации для образцов полипропилена, поглотивших одинаковое количество кислорода (0,5 моль/кг). При одной и той же концентрации поглощенного кислорода в образцах сохраняется тем большая доля исходной прочности, чем выше степень вытяжки, т. е. чем выше конформационная жесткость системы.

Изотропный полимер при длительности окисления 72 мин (соответствующей поглощению 0,5 моля O_2 на 1 кг полимера) полностью теряет свои прочностные свойства; ориентированный полимер с $\lambda = 12$ после 4 ч окисления при той же концентрации поглощенного кислорода сохраняет еще 35 % исходной прочности. Это значит, что конформационно-напряженные макромолекулы химически более инертны и лучше сопротивляются окислительной деструкции. Этот результат согласуется с тем фактом, что в ориен-

тированном полимере, как было показано в предыдущем разделе, константа скорости продолжения кинетической цепи k_p уменьшается.

Ориентированный полиэтилен также сохраняет механическую прочность значительно дольше, чем неориентированный, и сохраняющаяся доля исходной прочности растет с увеличением степени ориентации [11].

Таким образом, снижение молекулярной подвижности при ориентационной деформации сопровождается уменьшением химической реакционной способности макромолекул, повышением термоокислительной стабильности и относительной прочности полимерных материалов. В принципе стабильность и прочность должны возрастать независимо от того, какое физическое воздействие ограничивает молекулярную подвижность. Так, долговечность полимера под нагрузкой значительно увеличивается в условиях гидростатического сжатия [13]. В этом случае замедляется передача кинетической цепи от концевого радикала на напряженные макромолекулы; в результате цепной процесс разрушения оказывается заторможенным и долговечность полимерного материала растет (см. гл. V, VIII).

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

Влияние физической структуры на термоокислительную стабильность полимеров различно и зависит от того, в каком режиме происходит окисление — кинетическом или диффузионном.

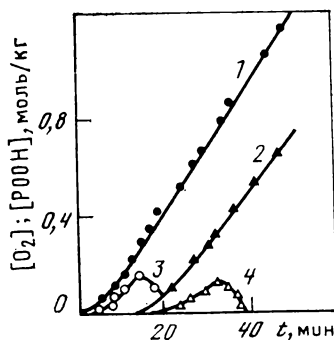
В кинетическом режиме стабильность крупносферолитных материалов выше, чем мелкосферолитных. На рис. IX.5 показана кинетика окисления полипропилена разной надмолекулярной структуры [14—16]. Период индукции значительно больше для крупносферолитного полимера с диаметром сферолитов 350—500 мкм; другие характеристики окисления — выход гидроперекиси и максимальные скорости — почти одинаковы.

Такие же эффекты наблюдаются в полиметилпентене и в полиамидах [17]: крупносферолитные, хорошо закристаллизованные полимеры значительно устойчивее к окислению, чем мелкосферолитные. Различие в периодах индукции окисления растет при понижении температуры и давления кислорода.

Кинетические различия в окислении крупно- и мелкосферолитных полимерных структур полностью совпадают с различиями в окислении ориентированных и неориентированных полимеров. Известно, что в крупносферолитных образцах макромолекулы, проходящие из одного кристаллита в другой, напряжены значительно сильнее, чем в мелкосферолитных. Это означает, что влияние надмолекулярной структуры и ориентационной деформации на окислительную стабильность полимеров имеет общую физическую причину.

В диффузионном режиме, где окисление лимитируется диффузией кислорода, наблюдается противоположный эффект: мелко-

Рис. IX.5. Кинетика поглощения кислорода (1, 2) и изменения концентрации гидропероксида (3, 4) при окислении полипропилена мелко- (1, 3) и крупносферолитной (2, 4) структуры



сферолитные плотноупакованные структуры значительно устойчивее к окислению, чем крупносферолитные. Плотная моноклинная α -модификация полиамида более стабильна, чем γ -модификация, имеющая менее плотную упаковку и потому более проницаемая для кислорода [18]. Мелкосферолитные полипропилен и полиметилпентен также устойчивее к диффузионному окислению, чем крупносферолитные [19].

Важную роль в формировании надмолекулярной организации полимера из расплава играют добавки, регулирующие кристаллизацию. Ингибиторы и стабилизаторы, добавленные в расплав полимера, являются зародышами сферолитов и влияют на характер надмолекулярной структуры; таким образом, они влияют на стабильность полимера не только по химическим механизмам, но и по физическим причинам, воздействуя на физическую структуру полимера.

Возможность регулирования физической структуры полимера путем введения в него зародышеобразователей, являющихся одновременно химическими стабилизаторами полимера, вскрывает новые резервы стабилизации [20—22]. Антиоксиданты, выполняя свою химическую функцию защиты, оказываются также и зародышеобразующим веществом. Естественно, что такие пленки обладают повышенным сопротивлением термостарению, когда окисление происходит в диффузионном режиме [21].

При введении неозона-D в поликапрамид в количестве 0,5% уменьшаются длина и поперечный размер структурных элементов, составляющих фибриллы; сферолиты имеют более плотную структуру, плотность полимера и его кристалличность повышаются [22]. Повышение стабильности полимера в присутствии стабилизатора является результатом как его химического действия (обрыв кинетических цепей окисления и подавление вырожденного разветвления), так и физического эффекта (образование плотной мелкосферолитной структуры).

Это новое и безусловно перспективное направление одновременной химической и структурно-физической стабилизации полимеров пока еще мало разработано. Оно имеет и другие преимущества. Так, введение в полимер искусственных зародышеобразователей приводит к созданию в нем более мелкой и однородной над-

молекулярной структуры. Кроме того, такие добавки значительно ускоряют процесс кристаллизации, что также очень важно для практических целей.

Большая однородность и меньшие размеры кристаллических образований во многих случаях приводят к улучшению механических свойств. Например, введение в полиэтилен высокодисперсных частиц различных веществ приводит к заметному изменению механических свойств (к росту в 2—3 раза напряжения рекристаллизации, прочности и деформируемости). Кроме того, изменение физической структуры полимера введением зародышеобразователей повышает стабильность формы механически напряженных изделий, ударную вязкость и износостойкость [23, 24].

Таким образом, регулирование молекулярной динамики в твердых полимерах путем направленного изменения и регулирования физической структуры является эффективным способом повышения термоокислительной, фото- и радиационно-химической стабильности полимерных материалов. Это новое перспективное направление исследований имеет и теоретическое, и практическое значение.

Как отмечалось ранее (см. гл. V), фундаментальной теоретической проблемой является установление связи между химической кинетикой и реакционной способностью, с одной стороны, и физической структурой полимера и релаксационными свойствами его — с другой. Прикладной аспект этой проблемы связан с технологией переработки полимеров и их структурно-физической стабилизацией. Здесь химическая физика тесно смыкается с химической технологией синтеза и переработки полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 2521—2527.
2. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М. // Там же. 1976. Т. 18. С. 2045—2049.
3. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С. // Там же. 1977. Т. 19. С. 2211—2216.
4. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С. // Там же. 1978. Т. 20. С. 1432—1437.
5. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. // Там же. 1977. Т. 19. С. 1534—1540.
6. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутин М. С. // Там же. 1978. Т. 20. С. 1652—1659.
7. Македонов Ю. Р., Марголин А. Л., Шибряева Л. С., Рапопорт Н. Я. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1976. Т. 18. С. 316—321.
8. Рапопорт Н. Я., Шибряева Л. С. // Там же. 1983. Т. 25. С. 831—839.
9. Рапопорт Н. Я. // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 13. С. 3.
10. Якимченко О. Е., Анисопян К. Э., Рапопорт Н. Я. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1981. Т. 23. С. 703—707.
11. Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Шибряева Л. С. // Там же. С. 393—399.
12. Лисицын А. П., Ефремов В. Я., Михайлов Н. В. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1974. Т. 16. С. 123—125.
13. Петров А. И., Бетехтин В. И., Закревский В. А. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 788—792.

14. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1975. Т. 17. С. 1243—1250.
15. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1974. Т. 16. С. 91—94.
16. Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. С. 1552—1556.
17. Зубов Ю. А., Иванкин Д. Я., Маркова Г. С., Каргин В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1964. Т. 6. С. 406—411.
18. Мачюлис А. Н. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. С. 70—74.
19. Соголова Т. И. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1974. Т. 16. С. 77—81.
20. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Константинопольская М. Б. и др. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. С. 632—634.
21. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К., Коршунова Н. И. // Там же. 1969. Т. 189. С. 1045—1047.
22. Ермолина А. В., Абрамова И. М., Левантовский И. И., Коварская Б. М. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1968. Т. 10. С. 770—772.
23. Соголова Т. И. // Механика полимеров. 1965. Т. 1. С. 5—12.
24. Соголова Т. И. // Там же. 1966. Т. 5. С. 643—650.

Х

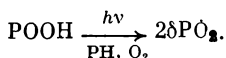
ГЛАВА

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗРУШЕНИЕ И ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Многие проблемы фоторазрушения и фотостабилизации полимеров сводятся к проблемам термоокислительной деструкции, инициированной светом. Однако имеется также ряд специфических проблем фоторазрушения, относящихся к фотофизике. Исчерпывающий анализ проблем фотодеструкции и фотостабилизации полимерных материалов дан в отличных монографиях [1, 2]. В этой главе с позиций химической физики будут рассмотрены лишь некоторые итоги и последние достижения в этой области.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ И ФОТООКИСЛЕНИЕ

Фотоокисление является наиболее разрушительным процессом. Для большинства полимеров оно происходит как цепной процесс с вырожденным разветвлением кинетических цепей гидропероксидами и с квадратичным обрывом цепей с участием перекисных макрорадикалов. Первая особенность фотоокисления — фотоиндуцированное инициирование и разветвление кинетических цепей за счет фотораспада гидропероксида:



Эта реакция обеспечивает инициирование и разветвление цепей (с вероятностью образования радикалов 2δ на каждую фотодиссоциированную молекулу ROOH); она же является главной реакцией распада ROOH и накопления продуктов фотоокисления — кетонов.

Вторая особенность фотоокисления — последующее участие образующихся кетонов в фотохимическом инициировании кинетических цепей окисления. Фактические кетоны являются вторым разветвляющим реагентом в последовательности элементарных реакций фоторазрушения.

Константа скорости фотогенерации радикалов из гидропероксидов

$$\alpha_p = 2\delta \int_{\lambda} \varphi_{\text{ROOH}} \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda, \quad (\text{X.1})$$

где φ_{ROOH} — квантовый выход распада гидропероксида, с высокой точностью близкой к единице, так как возбужденное состоя-

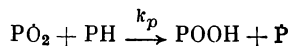
ние POOH является диссоциативным; $\varepsilon(\lambda)$ — спектр оптического поглощения POOH ; $I(\lambda)$ — спектр источника света. Полагая $\varphi_{\text{POOH}} = 1$, из (X.1) получаем

$$\alpha_P = 2\delta \int_{\lambda} \varepsilon(\lambda) I(\lambda) d\lambda = 2\delta a. \quad (\text{X.2})$$

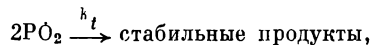
Константа скорости фотораспада гидропероксида без образования радикалов (за счет внутриклеточных реакций распада PO , диспропорционирования и рекомбинации) составляет $\alpha_M = (1 - \delta)a$, а суммарная константа скорости распада определяется равенством

$$a = \alpha_{P/2} + \alpha_M. \quad (\text{X.3})$$

С учетом полной кинетической схемы окисления (см. гл. VI), включающей реакции продолжения кинетической цепи



и квадратичного обрыва



получаем простую систему кинетических уравнений:

$$\frac{d[\text{POOH}]}{dt} = k_p [\text{PO}_2] [\text{PH}] - a [\text{POOH}],$$

$$\frac{d[\text{PO}_2]}{dt} = \alpha_P [\text{POOH}] - k_t [\text{PO}_2]^2.$$

При условии стационарности для радикалов PO_2 получаем

$$[\text{POOH}]/[\text{POOH}]_{\text{ст}} = (1 - e^{-at/2}), \quad (\text{X.4})$$

причем

$$[\text{POOH}]_{\text{ст}} = \frac{k_p^2}{k_t} [\text{PH}]^2, \quad [\text{PO}_2]_{\text{ст}} = \left(\frac{\alpha_P}{k_t} [\text{POOH}] \right)^{1/2}.$$

Для скорости поглощения кислорода имеем уравнение

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [\text{PH}] (\alpha_P [\text{POOH}])^{1/2} + \alpha_P [\text{POOH}], \quad (\text{X.5})$$

а количество поглощенного кислорода определяется интегралом этого уравнения. Скорость накопления кетонов равна $\alpha_M [\text{POOH}]$, а количество кетонов определяется уравнением

$$\frac{[\text{K}]}{[\text{POOH}]_{\text{ст}}} = \frac{\alpha_M}{a} [at - (1 - e^{-at/2})(3 - e^{-at/2})]. \quad (\text{X.6})$$

Совокупность этих уравнений составляет основу неэмпирического прогнозирования фотохимического окисления полимеров с разветвляющим реагентом гидропероксидом. Кроме спектральных характеристик источника света и гидропероксида, для

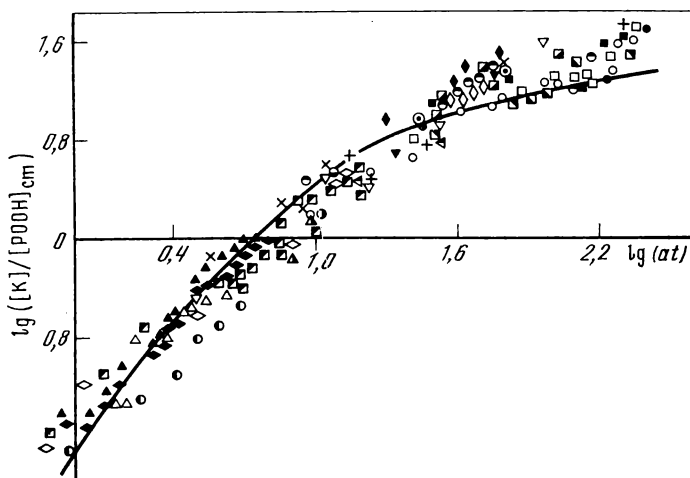


Рис. X.1. Накопление карбонильных соединений в полипропилене при различных условиях и режимах фотодеструкции

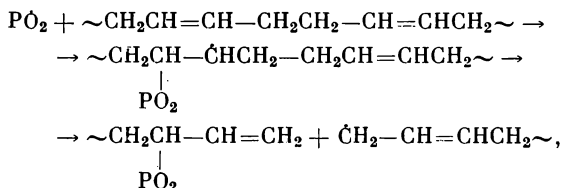
этого необходимо также знать кинетические константы: δ , k_p , k_t . Главная проблема состоит в определении этих констант, поскольку они чувствительны к физической структуре, фазовому состоянию и молекулярной динамике полимера (см. гл. V). К трудностям определения этих констант относится также спектр частиц по реакционной способности и спектральная диффузия, индуцированная термически и фотохимически (см. гл. V). Однако в тех случаях, когда эти константы известны достаточно надежно, удастся количественно описать кинетику фотодеструкции. Так, на рис. X.1 показана временная зависимость концентрации кетонов при фотоокислении полипропилена в различных режимах окисления, при разных интенсивностях света и т. д. Эта зависимость является универсальной и совпадающей с теоретической; она представляет собой пример неэмпирического прогнозирования фотопревращений полимеров.

Для более глубоких стадий окисления (при $at \geq 10$ для полипропилена) становится существенным вклад в инициирование второго разветвляющего реагента — кетона. Этот вклад можно рассчитать так же, как и вклад первого разветвляющего реагента — гидропероксида, однако практически такие высокие конверсии уже не представляют интереса с точки зрения стабильности полимерного материала.

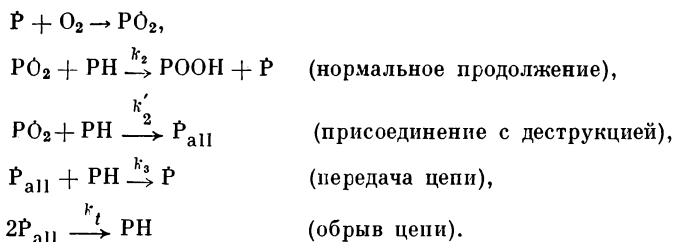
Фотоокисление каучуков — полибутадиена и полиизопрена — также происходит по цепному механизму с фотоиндуцированным разветвлением на гидропероксидах [3, 4]. Продолжение кинетических цепей обеспечивают пероксидные макрорадикалы, однако в обрыве цепей главную роль играют аллильные макрорадикалы. Прямые доказательства были получены для полибутадиена: ме-

тодом ЭПР в условиях фотоинициированного окисления измерены концентрации аллильных радикалов и константы скорости их рекомбинации (рис. X.2). Квадратичный обрыв кинетических цепей при окислении полибутадиена был подтвержден также методом прерывистого освещения [4]; константа скорости обрыва при 20° С составляет $1,2 \cdot 10^3$ л/(м·с) и совпадает с константой, измеренной методом ЭПР.

Спектр ЭПР аллильных радикалов, обеспечивающих квадратичный обрыв цепей, принадлежит концевым радикалам. Это означает, что цепное окисление включает стадии деструкции цепи. Предложен следующий механизм этого процесса — присоединение пероксидного радикала к двойной связи с последующим распадом макрорадикала:



Тогда стадии продолжения и обрыва цепей можно представить схемой



Здесь $\dot{\text{P}}_{\text{all}}$ — концевой аллильный макрорадикал. Скорость окисления по этой схеме выражается соотношением

$$w = (k_2 k_3 [\text{PH}]/k'_2) (w_i/k_t)^{1/2},$$

которое характерно для скорости обычного цепного окисления с квадратичным обрывом цепей с той лишь разницей, что эффективная константа скорости продолжения цепей теперь является комбинацией констант $k_2 k_3/k'_2$. Величина ее для полибутадиена при 20° С равна 0,3 л/(м·с) и близка к константе продолжения k_2 при окислении циклогексена, который обычно считают низкомолекулярным аналогом полибутадиена. Однако константа скорости обрыва в циклогексене $1,5 \cdot 10^3$ л/(м·с) на 3 порядка превосходит k_t в полибутадиене. Следовательно, высокая окисляемость полидиенов обусловлена в основном низкой скоростью обрыва и большой длиной кинетических цепей окисления.

В отличие от полибутадиена, в котором обрыв кинетических цепей происходит по квадратичному закону и скорость окисления

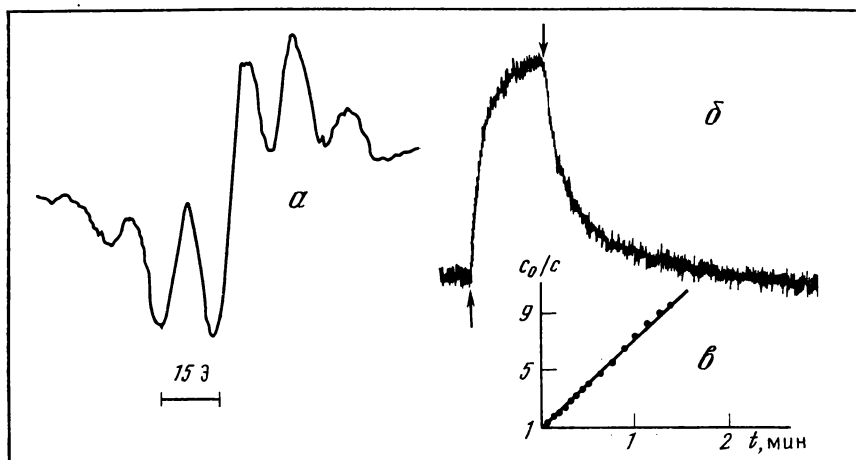


Рис. X.2. Спектр ЭПР аллильных радикалов при фотолизе полибутадиена (сенсibilизатор — бензил) (а), изменение его интенсивности при включении и выключении света (б) и линеаризация кинетики рекомбинации радикалов после выключения света (в)

Стрелки указывают моменты включения и выключения света

w_{O_2} пропорциональна $I^{1/2}$ (I — интенсивность иницирующего света), при окислении полиизопрена w_{O_2} линейно зависит от I , т. е. имеет место линейный обрыв кинетических цепей. Длина цепи окисления при 20°C составляет 100 ± 20 [3] и не зависит от интенсивности света. Линейный обрыв имеет место также при окислении полиизопреновых вулканизатов серного (длина цепи 30) и тиурамного (длина цепи 10—12); в полистироле обрыв цепей также линейен, а длина цепи около 15 [5]. При окислении сополимеров полибутадиена и полиизопрена со стиролом (30% стирола) кинетические закономерности сложнее: при малых интенсивностях света w_{O_2} пропорционально I (линейный обрыв цепей), а при больших интенсивностях $w_{O_2} \sim I^{1/2}$ (квадратичный обрыв цепей). Эти закономерности выполняются и для блочных, и для статистических сополимеров [6]. Константы скорости продолжения и квадратичного обрыва кинетических цепей для этих полимеров даны в табл. X.1 [6].

Таблица X.1. Константы скорости продолжения и обрыва кинетических цепей при 20°C (в л/(м·с))

Полимер	k_p	$k_t \cdot 10^{-3}$
Полибутадиен	0,29	1,2
Блочный сополимер бутадиен—стирол	0,32	2,2
Статистический сополимер бутадиен—стирол	0,30	5,8
Блочный сополимер изопре́н—стирол	0,32	2,1

Химический механизм обрыва кинетических цепей однозначно не установлен. Для полиизопрена и полистирола предполагается распад перекисного макрорадикала с образованием низкомолекулярного радикала, мигрирующего в полимере и рекомбинирующего с другим перекисным макрорадикалом; для вулканизатов предполагается линейный обрыв на сульфидных мостиках или других химических группах вулканизирующих реагентов.

В большинстве полимеров разветвляющим реагентом и при термическом, и при фотоокислении являются гидропероксиды. Недавно найдено замечательное исключение из этого правила: скорость фотоокисления полиамидов никак не связана с концентрацией гидропероксидов и сохраняется постоянной, хотя сам полимер почти не поглощает света [7]. Это означает, что при окислении полиамида создается стационарная концентрация некоторого промежуточного разветвляющего реагента X, который является сенсibilизатором и образуется и расходуется по цепному механизму, что обеспечивает стационарность его концентрации — линейную зависимость скорости окисления от интенсивности света. По спектроскопическим признакам и люминесценции был сделан вывод, что этим продуктом X является, по-видимому, кетимидная группа $\sim\text{CONHCOCO}\sim$ [8].

Предложенный механизм окисления полиамида с участием разветвляющего реагента X количественно согласуется с кинетическими закономерностями фотоокисления [7]. Возможно, что по аналогичным механизмам, исключающим гидропероксид как разветвляющий реагент, могут окисляться и другие полимеры, преимущественно гетероцепные.

В заключение обсудим вопрос о роли синглетного кислорода в фотоокислении полимеров. Кинетическими измерениями скорости фотоокисления и концентрации синглетного кислорода было надежно установлено, что эти две характеристики являются независимыми: изменение концентрации $^1\text{O}_2$ на 2 порядка почти не изменяло скорость окисления полибутадиена и полиизопрена [9]. Прямыми измерениями констант скорости взаимодействия $^1\text{O}_2$ с полидиенами установлено, что реакционная способность двойных связей каучуков даже выше температуры стеклования T_g в 10^2 — 10^3 раз ниже, чем в растворах. Такое резкое снижение реакционной способности $^1\text{O}_2$ является главной причиной, по которой эта реакция не может конкурировать с радикально-цепным процессом окисления [10].

Причиной низкой реакционной способности двойных связей полидиенов по отношению к $^1\text{O}_2$ является, очевидно, сравнительно низкая молекулярная подвижность в каучуках и, как следствие, замедленность перегибридизации, необходимой для осуществления реакции (см. гл. V). Вывод о несущественной роли синглетного кислорода является, по-видимому, общим для фотоокисления всех полимеров в блоке.

ПРИНЦИПЫ ФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ И ТИПЫ ФОТОСТАБИЛИЗАТОРОВ

Фотоиндуцированное разрушение полимеров есть совокупность фотофизических и фотохимических процессов, и рациональные принципы фотостабилизации должны быть построены с учетом обеих этих сторон явления. Фотохимический принцип стабилизации диктует применение антиоксидантов и разрушителей гидропероксидов, т. е. веществ, обрывающих кинетические цепи окисления и фоторазветвление (размножение) цепей. Фотофизический принцип построен на защите полимера добавками, «обезвреживающими» световые кванты. Часто эти принципы находятся в противоречии; например, эффективные антиоксиданты могут быть сильными фотосенсибилизаторами и выигрыш в фотохимии может с избытком компенсироваться проигрышем в фотофизике.

Принципы выбора «фотохимических» стабилизаторов очевидны; они были сформулированы в гл. VI, VII. Рассмотрим теперь выбор стабилизаторов с позиций фотофизического принципа.

«Обезвреживание» световых квантов можно осуществлять простым экранированием, которое обеспечивается введением в полимер неорганических пигментов — белых (TiO_2 , MgO , BaO , ZnO , карбонаты) или окрашенных (окислы железа, сажа и др.). Этот примитивный способ не является универсальным, его вредные следствия (потеря прозрачности, окрашенность, резкое ухудшение физико-механических свойств наполненных полимеров) часто делают его неприемлемым [1, 11].

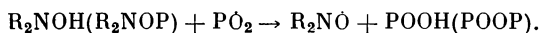
Другой тип экранирования обеспечивают добавки фотоабсорберов, поглощающих свет и трансформирующих его энергию в другие, более безвредные формы. Пути этой трансформации могут быть физическими (люминесценция, внутримолекулярная безызлучательная дезактивация) или химическими (фотохромия, химическая таутомерия). К экранам «физического» типа относятся кумарины, бензоксазолы, бензимидазолы и др., примерами фотохромных систем являются классические фотостабилизаторы — оксibenзофеноны, салицилаты, бензотриазолы, триазины и др. [1, 2]. Часто обсуждается применение добавок, которые рассматриваются как тушители возбужденных состояний, однако возбужденное состояние главного фоторазветвляющего реагента — гидропероксида — является диссоциативным и короткоживущим, поэтому тушение его неэффективно. Имеет смысл говорить лишь о защите фотоабсорберов, которая может повысить эффективность преобразования энергии и обеспечить их собственную фотостабильность.

Анализ классических фотостабилизаторов и их эффективности дан в монографиях [1, 12]; механизмы действия фотостабилизаторов, включая их новые типы, обсуждены в монографии [2]; здесь будут рассмотрены лишь некоторые новые данные.

В последние годы открыт новый тип фотостабилизаторов — пространственно-затрудненные амины R_2NH из серии метилзаме-

щенных пиперидинов; принципиальные особенности механизма их действия установлены в блестящих работах Иванова и Шляпникова с сотр. [13—15]. Высокая эффективность этих стабилизаторов обусловлена двумя главными причинами.

Во-первых, амины генерируют стабильные нитроксильные радикалы $R_2\dot{N}O$, которые являются сильными акцепторами алкильных макрорадикалов. Далее, нитроксильные радикалы превращаются фотохимически (с квантовым выходом 0,1—0,2) в гидроксил-амин R_2NOH , а при акцептировании алкильных радикалов дают эфиры гидроксил-амин R_2NOP . И гидроксил-амин, и его эфиры являются сильными акцепторами пероксидных радикалов; при этом наряду с обрывом кинетических цепей окисления происходит регенерация нитроксильных радикалов:



Сами исходные амины являются слабыми акцепторами радикалов, однако их вторичные продукты обеспечивают сильные синергические эффекты в ингибировании фотоокисления — за счет совместного акцептирования и алкильных, и пероксидных макрорадикалов, а также за счет регенерации (см. гл. VII). Таким образом, синергическая композиция амина и продуктов его превращения обладает высокой антиокислительной эффективностью.

Во-вторых, и амин, и его продукты фотостабильны к видимому свету и слабо поглощают в ультрафиолете. Наименее стабилен к свету нитроксильный радикал, однако поглощение его и в видимой области, и в ультрафиолете не слишком сильное; кроме того, его стационарная концентрация в полимере при фотоокислении составляет 1—2% от концентрации исходного амина.

Фотостабилизирующие системы на основе пространственно-затрудненных аминов имеют два существенных недостатка, лишаящих эти системы «идеальности». Во-первых, нитроксильный радикал из амина при фотолизе образуется медленно, его стационарная концентрация и оптимальный состав синергической смеси продуктов устанавливаются поздно, так что фотоокисление на начальных стадиях успевает продвинуться достаточно далеко и создать высокие концентрации разветвляющего гидропероксида. Превращение амин—нитроксил индуцируется радикалами PO_2 , гидропероксидом $POOH$ и синглетным кислородом. Поэтому для защиты полимера в начальный период можно использовать либо добавки генераторов синглетного кислорода, безвредного для полимера, либо других, резервных антиоксидантов. Во-вторых, слабым звеном в цепочке фотохимических превращений является нитроксильный радикал, обладающий наименьшей фотостабильностью.

Пространственно-затрудненные фенолы — высокоэффективные ингибиторы фотоокисления, однако их серьезный недостаток — слабая светостойкость [16]. Фенилбензоаты малоэффективны как ингибиторы; кроме того, они участвуют в фотохимической перегруппировке Фриса, протекающей по радикальному механизму

Таблица X.2. Фотостабилизаторы и механизмы фотостабилизации

Номер п/п	Стабилизаторы	Эффективность в полиолефи- нах и полиди- енах	Основной механизм	Дополнительный механизм	Факторы, лимитирующие эффективность
1	Бензотриазолы	Низкая	Экранирование (в тол- стых слоях)	Тушение примесных хромофоров	Слабое ингибирование; фотостабильность
2	Оксибензофеноны	Средняя	Экранирование	Тушение хромофоров	Фотостабильность
3	Фенилбензоаты и фенил- салицилаты	Низкая	Фотоперегруппировка в бензофеноны	»	Слабое ингибирование; фотостабильность
4	Ароматические амины	»	Акцептирование ради- калов	Экранирование	Фотостабильность
5	Пространственно-зат- рудненные фенолы	Средняя	То же	—	»
6	Пространственно-зат- рудненные амины	Высокая	Синергизм вторичных продуктов в акцептиро- вании радикалов	—	Фотостабильность нит- роксильных радикалов
7	Стабильные нитроксиль- ные радикалы	»	То же	—	Фотостабильность
8	Комплексы (дитиокар- баматы) металлов	Средняя	Разложение гидроперок- сидов — разветвляющихся реагентов	Акцептирование ради- калов	Слабое ингибирование; фотостабильность
9	Ароматические азофено- лы и азоамины	Высокая	Акцептирование ради- калов	Экранирование (в тол- стых слоях)	То же

(через радикальную пару). Поэтому их иницирующая эффективность достаточно высока, а продукты фотоперегруппировки — оксибензофеноны — слабые фотостабилизаторы. По этим причинам фенилбензоаты нельзя отнести к числу эффективных фотостабилизаторов [17].

Комплексы переходных металлов (в частности, диалкилдитиокарбаматы никеля) являются эффективными разрушителями гидропероксидов, но слабыми ингибиторами; их главный недостаток — низкая фотостабильность [18, 19]. Хорошие фотостабилизаторы найдены среди ароматических азосоединений; они являются фотостойкими абсорберами света и выполняют одновременно функции ингибиторов [20].

Обобщенная сводка основных классов фотостабилизаторов и механизмов их действия приведена в табл. X.2. В этой таблице переданы лишь главные, наиболее характерные свойства фотостабилизаторов; в действительности эффективность их зависит от многих других причин: от интенсивности света, толщины образцов, температуры, распределения в полимере, от природы полимера и его окисляемости. При выборе фотостабилизатора в каждом конкретном случае наряду с главными свойствами стабилизаторов необходимо учитывать и эти дополнительные обстоятельства.

В принципе близкий к идеальному фотостабилизатор должен удовлетворять одному главному условию: он должен быть одновременно высокоэффективным ингибитором и фотостойким абсорбером, трансформатором световых квантов. Удовлетворить это условие в рамках одного молекулярного фрагмента вряд ли возможно, однако можно создать молекулярную архитектуру идеального фотостабилизатора, объединив два молекулярных фрагмента, один из которых служил бы высокоэффективным антиоксидантом, а другой выступал бы как стабильный фотоабсорбер и акцептор энергии возбуждения, обеспечивающий фотофизическую защиту первого фрагмента. Источник «идеальности» такого фотостабилизатора — в удачном сочетании фотохимических и фотофизических принципов стабилизации.

Конечно, создать такую молекулярную архитектуру непросто и, по-видимому, дорого, однако имеются и другие, более практические, пути сочетания обоих этих принципов, на основе которых можно обеспечивать значительные синергические эффекты в фотостабилизации.

СИНЕРГИЗМ

Кинетические теории синергизма в смеси фотоабсорбер + антиоксидант, позволяющие выбирать фотостабилизирующие системы и предсказывать их эффективность в различных режимах, разработаны и экспериментально обоснованы Шляпинтохом с сотр. [21—24]. Ими найдены три основных механизма синергизма.

Диффузионный механизм

Смеси антиоксидантов и фотоабсорберов гораздо более эффективны, чем каждый из компонентов в отдельности (рис. X.3), причем синергический эффект сильно зависит от толщины полимерного образца. Эта зависимость ясно указывает на роль диффузионных явлений.

Физическая картина синергического эффекта состоит в следующем. Антиоксидант и сильный фотоабсорбер распределены равномерно, и каждый из них действует независимо. Интенсивность света (и следовательно, скорость инициирования) максимальна на поверхности и экспоненциально падает в глубине образца. По этой причине фотохимическое разрушение полимера локализовано в поверхностном слое, в котором антиоксидант быстро расходуется. Возникающий градиент его концентрации индуцирует диффузионный поток антиоксиданта из объема к поверхности и восполняет его содержание. Фактически основная часть полимера играет роль запасного резервуара, откуда идет его непрерывная подача в зону реакции — в поверхностный слой.

Теоретические выражения для периода индукции фотоокисления в этих условиях получены в работах [22, 24]. В зависимости от соотношения скоростей инициирования и диффузии антиоксиданта могут реализоваться различные режимы, два из которых обнаруживают синергический эффект.

Если диффузия очень быстрая, период индукции τ пропорционален I^{-1} (I — интенсивность света) для антиоксиданта, обрывающего кинетические цепи, и $\tau \sim I^{-1/2}$ для антиоксиданта — разрушителя пероксида. Если скорости деструкции и диффузии сравнимы, реализуется диффузионно-контролируемый режим, при котором $\tau \sim I^{-2}$ для ингибитора и $\tau \sim I^{-1}$ для разрушителя пероксида. Эти зависимости $\tau(I)$ были проверены и подтверждены экспериментально (рис. X.4).

Теория предсказывает максимальный синергический эффект для состава смеси 1 : 1 и возрастание эффекта для толстых и сильно поглощающих свет образцов; оба эти предсказания также подтверждаются экспериментально (рис. X.5).

Тушение возбужденных состояний антиоксидантов

В предыдущем разделе этой главы отмечалось, что высокая фотозащитная эффективность многих антиоксидантов часто компенсируется их фотофизической нестабильностью. Добавками тушителей можно дезактивировать возбужденные состояния антиоксидантов и обеспечить их сохранность в полимере. На этом принципе основан другой механизм синергического эффекта.

Теория его была развита в работе [22]; она предсказывает зависимость эффекта от фотохимической активности антиоксиданта, от светостойкости полимера и, самое главное, от эффективности переноса энергии от возбужденного антиоксиданта к тушителю.

Рис. X.3. Кинетические кривые накопления гидроксильных групп (по интенсивности ИК-поглощения в полосе 3450 см^{-1} ΔD_{3450}) в полибутадиене 1 — без добавок; 2 — в присутствии 2-гидрокси-4-гептаоксибензофенона ($3,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 3 — ионола ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); 4 — в присутствии смеси этих компонентов в тех же концентрациях; 5 — кинетическая кривая, рассчитанная в предположении аддитивности действия компонентов. Толщина пленок 20 (а) и 60 мкм (б)

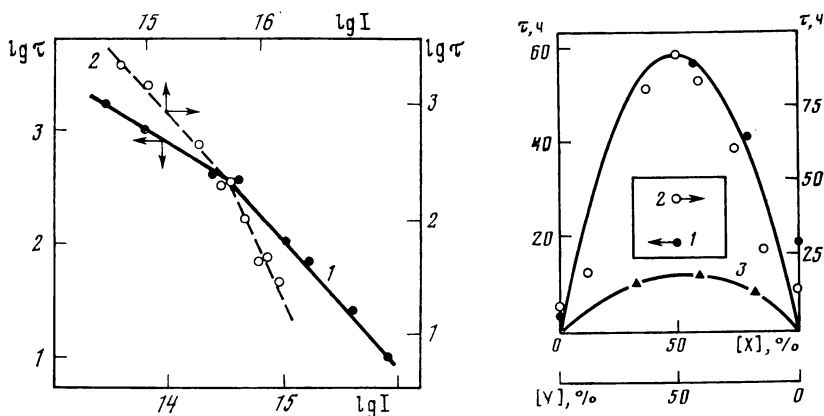
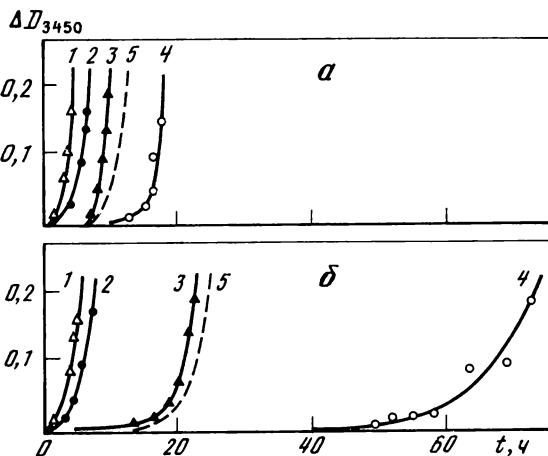


Рис. X.4. Зависимость периодов индукции τ от интенсивности света при сенсibilизированном бензилом окислении полибутадиена в присутствии смеси $8,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг эфира 4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита и $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг бензотриазола (пунктирная линия) и при окислении блок-сополимера изопрена со стиролом в присутствии смеси $2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг дибутилдитиокарбамата никеля и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг бензотриазола (сплошная линия)

Толщина пленок 100 мкм, $\lambda = 365\text{ нм}$

Рис. X.5. Зависимость периода индукции τ при фотоокислении пленок полибутадиена толщиной 60 (1) и 10 мкм (3) от состава смеси 2-окси-4-гептоксибензофенона и 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенола и та же зависимость при фотоокислении пленок полихлоропрена толщиной 100 мкм в присутствии смеси 2-окси-4-октоксибензофенона и бис(2-окси-3-*трет*-бутил-5-метил)метана (2)

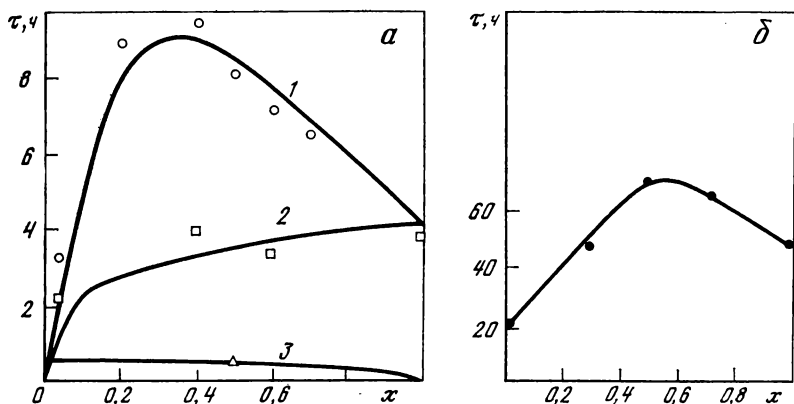


Рис. X.6. Зависимость периода индукции τ при фотоокислении полиизопрена от мольной доли антиоксиданта x в смеси 2,6-ди-*tert*-бутил-4-фенилфенола и бензотриазола (а) и та же зависимость при фотоокислении блок-сополимера изопрена со стиролом в присутствии смеси диэтилдитиокарбамата цинка и бензотриазола (б)

Толщина пленок 100 (а) и 200 мкм (б), суммарная концентрация стабилизаторов в смеси $4 \cdot 10^{-2}$ (а) и $7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (б)

В частности, тушение ароматических аминов и пространственно-затрудненных фенолов производными оксибензофенона или окситриазола происходит по индуктивно-резонансному механизму; оно зависит от спектроскопических характеристик партнеров и рассчитывается по теории Фёрстера—Галанина. Теория синергизма правильно предсказывает синергические эффекты и согласуется с экспериментом (рис. X.6).

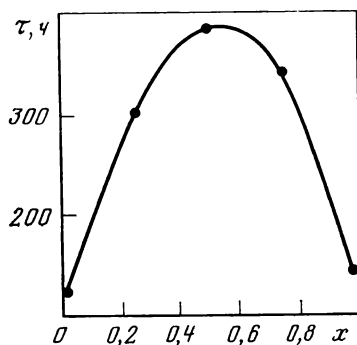
Важным следствием этого механизма является концентрационная зависимость синергического эффекта: чем выше концентрация тушителя в синергической смеси, тем сильнее эффекты тушения и синергизма. Отсюда следует, что это свойство может быть эффективно использовано для фотостабилизации кристаллических полимеров (например, изотактического полипропилена), в которых стабилизаторы и тушители локализованы в аморфной фазе и локальные концентрации оказываются высокими даже при малых суммарных количествах добавок [25].

Синергизм, обусловленный распределением фотостабилизаторов

Часто реализуется ситуация, когда фотостабилизаторы плохо растворяются или неоднородно распределяются в полимере и значительная часть введенного стабилизатора остается бесполезным балластом. В таких случаях можно промотировать синергизм в смеси фотостабилизаторов, один из которых улучшает растворение или распределение другого.

Рис. X.7. Зависимость периода индукции τ при фотоокислении блок-сополимера изопрена со стиролом от состава смеси тетра(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилокси)силана и бензотриазола

Общая концентрация стабилизаторов 2%, на оси абсцисс указана мольная доля второго компонента смеси



Такой синергизм наблюдается в смесях дитиокарбаматов цинка и висмута, улучшающих взаимную растворимость в полиизопрене [26]. На величину эффекта влияет также присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ). В присутствии ПАВ (оксипропилированный цетиловый спирт) улучшается растворимость аминокислот в полиизопрене и значительно увеличивается период индукции фотоокисления [26].

Значительный синергизм обнаруживается в смесях пиперидинов с азосоединениями не только за счет комбинации фотохимических и фотофизических эффектов, но и за счет взаимного увеличения растворимости каждого из партнеров смеси. Пример такого синергизма показан на рис. X.7 [26].

* * *

Сравнительный анализ механизмов синергизма фотостабилизаторов показывает, что наиболее общим и эффективным механизмом является диффузионный; во многих случаях важен также механизм тушения. Третий тип синергизма имеет значение лишь для ограниченного круга фотостабилизаторов, особенно малоэффективных из-за плохой совместимости с полимером. Эффекты синергизма невелики, однако в практических применениях они могут оказаться полезными.

Отметим, что при фотостабилизации не обнаруживается синергических эффектов, обусловленных изменением критической концентрации одного антиоксиданта в присутствии другого (как показано в гл. VII, именно этот эффект обеспечивает основной синергизм в термоокислительной стабилизации). При фотостабилизации этот эффект отсутствует, так как отсутствуют критические концентрации антиоксидантов. Они появляются лишь при условии $k_{\text{роон}}/w_i \geq 10^7$ моль/л, где $k_{\text{роон}}$ — константа скорости разветвления кинетических цепей гидропероксидом. При термоокислении это условие легко достигается, так как скорость инициирования w_0 за счет других источников, помимо распада гидропероксидов (например, по реакции $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{H}\dot{\text{O}}_2$), мала. Напротив, при фотоокислении w_0 велико и $k_{\text{роон}}/w_0 \simeq 10^3$ моль/л. По этой причине условие равенства скоростей обрыва кинетиче-

ских цепей и их разветвления (а это и есть условие существования критической концентрации) для фотостабилизаторов либо не достигается, либо критические явления слабо выражены.

Помимо трех рассмотренных выше механизмов синергизма фотостабилизаторов, предложен ряд других, еще не осуществленных механизмов [27]. Поиски в этом направлении перспективны, так как синергизм является главным резервом повышения фотостабильности материалов.

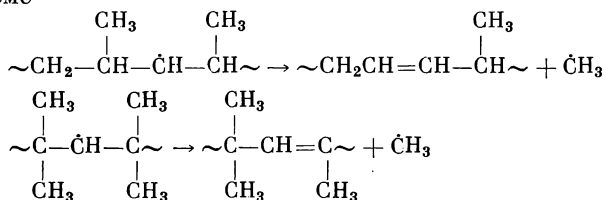
ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ

Фотоиндуцированное молекулярное разрушение полимеров происходит по радикальным механизмам, и важное место в фотопроцессах принадлежит реакциям электронно-возбужденных радикалов, особенно в условиях, обеспечивающих высокие концентрации радикалов (твердые полимеры, низкие температуры и др.).

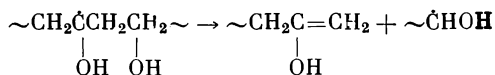
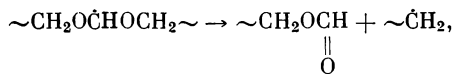
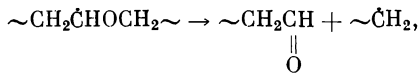
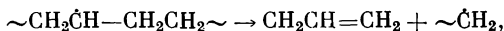
Алкильные макрорадикалы в электронно-возбужденных состояниях образуются при $\sigma-\pi^*$ - или $\pi-\sigma^*$ -оптических переходах; оба они запрещены по симметрии и соответствуют поглощению радикалов в области 200—230 нм (например, для радикала $\sim\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\sim$ в полиэтилене $\lambda_{\text{max}} = 215$ нм, $\epsilon_{\text{max}} = 1800 \text{ м}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [28, 29]. Возбужденные радикалы участвуют в реакциях двух типов: замещения (передача атома водорода) и диссоциации. Есть основания считать, что возбуждение $\sigma-\pi^*$ индуцирует реакции замещения, а переход $\pi-\sigma^*$, при котором неспаренный π -электрон переносится на разрыхляющую σ^* -орбиталь, индуцирует диссоциацию радикала.

Реакции замещения обнаруживаются по трансформации спектров ЭПР макрорадикалов, свидетельствующей о превращениях одних радикалов в другие. Правда, не всегда ясно, происходит ли замещение внутри- (как изомеризация) или межмолекулярно, однако это не имеет особого значения. Другим доказательством реакций замещения является фотоиндуцированная рекомбинация макрорадикалов, т. е. миграция свободной валентности по реакциям передачи атома водорода с участием электронно-возбужденных радикалов. Реакции замещения характерны также для возбужденных радикалов во фторсодержащих полимерах. Квантовый выход таких реакций довольно высок (около 0,3—0,6).

При фотолизе серединных макрорадикалов в полипропилене и полиизобутилене образуются метильные радикалы, но деструкция макромолекул не происходит и молекулярная масса полимера не изменяется. Фотодиссоциация осуществляется, по-видимому, по схеме

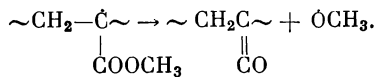
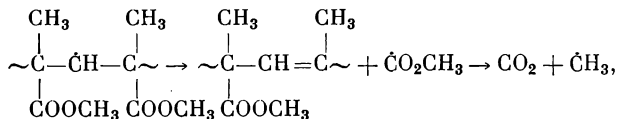
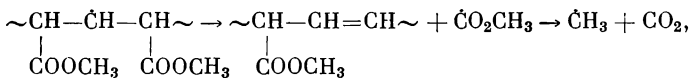
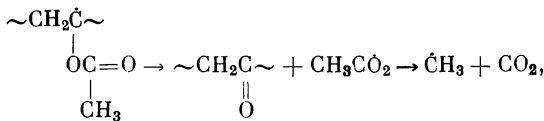


в результате распада связи С—С в β -положении по отношению к свободной валентности. Однако в полиэтилене, полиэтиленоксиде, полиформальдегиде, поливиниловом спирте фотолитический β -распад радикалов сопровождается деструкцией молекулярной цепи:



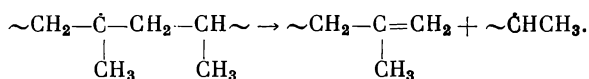
(в последнем случае енольная концевая группа изомеризуется в кетонную группу $\sim\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

В тех случаях, когда макрорадикал содержит боковые группы в β -положении к свободной валентности, при фотолизе происходит β -распад и отщепление боковой группы. В частности, по этому механизму при фотолизе радикалов полипропилена и полиизобутилена образуются метильные радикалы (см. выше). Аналогичным образом распадаются радикалы поливинилацетата, полиметакрилата, полиметилметакрилата и т. д.:



Существенно, что при этом не происходит деструкции макромолекулы, т. е. электронно-возбужденный макрорадикал приносит в жертву боковую группу, спасая таким способом основную цепь от разрушения. Если, однако, макрорадикал не имеет таких защитных боковых групп в β -положении, то фотолиз его сопровождается деструкцией основной цепи (например, в полиэтилене, полиоксиэтилене, полиформальдегиде и др.). Таким же образом должен распадаться макрорадикал полипропилена, в котором сво-

бодная валентность локализована на третичном углеродном атоме:



Итак, диссоциация возбужденных алкильных макрорадикалов происходит преимущественно путем распада связи С—С в β-положении. При этом квантовый выход β-распада гораздо выше для боковой группы, чем для основной цепи макромолекулы. По этой причине боковые группы в β-положении играют защитную роль и предотвращают деструкцию макромолекулы.

Аллильные макрорадикалы фоточувствительны к свету в области 220—270 нм; полосы поглощения относятся к π—π*-переходам. Возбужденные радикалы в π*-состоянии участвуют преимущественно в реакциях замещения. Доказательством является фотоиндуцированное превращение аллильных радикалов в алкильные, наблюдаемое по спектрам ЭПР, а также фотоиндуцированная рекомбинация аллил-радикалов по механизму миграции валентности. Квантовый выход реакции возбужденных аллилов составляет ~0,1—0,3. Аналогичным образом реагируют возбужденные полиенильные радикалы $\sim(\text{CH}=\text{CH})_n-\dot{\text{C}}\text{H}\sim$, где $n = 2 \div 4$. При $n \geq 5$ энергия кванта в полосе поглощения радикала уже недостаточна, чтобы компенсировать разность энергий полиенового радикала и соответствующей полиеновой молекулы, поэтому при $n \geq 5$ полиеновые радикалы должны быть устойчивы к свету. Действительно, известно, что полиеновые радикалы, образующиеся в полипропилене при высоких дозах γ-радиолиза, нечувствительны к свету и превращение их в алкильные радикалы не обнаруживается.

Пероксидные макрорадикалы возбуждаются светом в области 240—280 нм, и это возбуждение связано с n —π*-переходом. Характерной реакцией для возбужденных пероксидных радикалов является реакция замещения (отрыва атома водорода). Квантовые выходы ее в полиэтилене и дейтерополиэтилене составляют 0,1—0,3 при 77—170 К и не зависят от температуры; выше 170 К квантовый выход резко возрастает (до 0,7—0,8) и далее снова не зависит от температуры [30]. Этот эффект обусловлен размораживанием молекулярной подвижности вблизи 170 К, и он подобен другим, но аналогичным эффектам, обсужденным в гл. V.

Более сложные фотопревращения наблюдаются для пероксидных радикалов во фторсодержащих полимерах [31, 32]; их механизм неоднозначен и маскируется вторичными фотореакциями промежуточных нестабильных соединений, однако первичным актом является, по-видимому, реакция замещения.

Итак, имеется определенная связь между природой и типом электронного возбуждения макрорадикалов и направлением их химических реакций, которая позволяет прогнозировать фотохимическое поведение радикалов и их вклад в молекулярное разрушение полимеров. Макрорадикалы в возбужденных π*-состоя-

ниях (алкильные, аллильные, пероксидные) предпочтительно участвуют в реакциях замещения со сравнительно высокими квантовыми выходами, макрорадикалы в возбужденных σ^* -состояниях претерпевают преимущественно диссоциацию по связи C—C в β -положении. Квантовый выход фотодиссоциации невелик ($\sim 0,1$), причем, если в β -положении есть боковые группы, они распадаются в первую очередь. Если такие группы в β -положении отсутствуют, происходит β -распад основной цепи и деструкция макромолекулы. Эти закономерности подтверждаются также фотохимией низкомолекулярных радикалов [28, 29].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ranby B., Rabek J.* Photodegradation, photooxidation and photostabilization of polymers. N. Y.: Wiley, 1975. 610 p.
2. *Шляпинтох В. Я.* Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
3. *Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. С. 465—470.
4. *Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я.* // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1330—1333.
5. *Иванов В. Б., Бутягин Г. П., Шляпинтох В. Я.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 645—648.
6. *Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1978. Т. 20. С. 852—855.
7. *Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1977. Т. 19. С. 1954—1965.
8. *Вичутинская Е. В., Марголин А. Л., Постников Л. М., Шляпинтох В. Я.* // Там же. 1981. Т. 23. С. 2765—2774.
9. *Ivanov V., Shlyapintokh V.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1978. Vol. 16. P. 899—909.
10. *Золотой Н. Б., Кузнецова М. Н., Иванов В. Б. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1976. Т. 18. С. 658—662.
11. *Klemchuk P.* // Polym. Photochem. 1983. Vol. 3. P. 1—11.
12. *McKellar J., Allen N.* Photochemistry of manmade polymers. L.: Appl. Sci. Publ., 1980. 473 p.
13. *Анисимова О. М., Иванов В. Б., Анисимов В. М., Шапиро А. Б.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 10. С. 2263—2268.
14. *Shlyapintokh V. Ya., Ivanov V. B.* Developments in polymer stabilization/ Ed. G. Scott. L.: Appl. Sci. Publ., 1982. Vol. 5. P. 41—49.
15. *Dagonneau M., Ivanov V., Kagan E.* // J. Macromol Sci. C. 1983. Vol. 22. P. 169—202.
16. *Иванов В. Б., Ефрежкин А. Ф., Розенбойм Н. А., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. С. 1209—1215.
17. *Иванов В. Б., Ефимов А. А., Кутимова Г. В.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1976. Т. 18. С. 42—44.
18. *Иванов В. Б., Ли Ден Су, Лозовская Е. Л., Шляпинтох В. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1981. Т. 23. С. 1711—1716.
19. *Гольдфарб Я. Л., Остапенко Э. Г., Иванов В. Б. и др.* // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 11. С. 1482—1489.
20. *Иванов В. Б., Ефрежкин А. Ф., Аринич Л. В. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 9. С. 2019—2023.
21. *Ivanov V. B., Burlatsky S. F., Rosenbrcym N. A., Shlyapintokh V. Ya.* // Europ. Polym. J. 1980. Vol. 16. P. 65—72.
22. *Ivanov V. B., Lozovskaya E. L., Shlyapintokh V. Ya.* // Polym. Photochem. 1982. Vol. 2. P. 55—61.
23. *Ivanov V. B., Lozovskaya E. L., Efremkin A. F., Shlyapintokh V. Ya.* // Angew. makromol. Chem. 1983. Bd. 114. S. 35—43.

24. *Shlyapintokh V. Ya.* // Pure and Appl. Chem. 1983. Vol. 55. P. 1661—1673.
25. *Efimov A. A., Ivanov V. B., Kutimova G. V. et al.* // Polym. Photochem. 1983. Vol. 3. P. 231—239.
26. *Ефрежкин А. Ф., Иванов В. Б.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1982. Т. 24. С. 622—625.
27. *Ivanov V. B., Shlyapintokh V. Ya.* // Developments in polymer stabilization/Ed. G. Scott. N. Y.; L.: Appl. Sci. Publ., 1987. Vol. 8. Chap. 2. P. 29—59.
28. *Богатырева А. И., Бучаченко А. Л.* // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 2171—2204.
29. *Мельников М. Я., Фок Н. В.* // Там же. 1980. Т. 49. С. 252—282.
30. *Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1970. Т. 12. С. 88—91.
31. *Клишпонт Э. Р., Милинчук В. К.* // Высокомолекуляр. соединения. А. Т. 12. С. 1505—1508.
32. *Hagiwara M., Tagawa T., Amemiya H. et al.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976. Vol. 14. P. 2167—2172.

ПОЛИМЕРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

МОЛЕКУЛЯРНОЕ РАЗРУШЕНИЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Разрушению полимерного диэлектрика — его электрическому пробоя — предшествуют процессы молекулярного разрушения. Главным источником молекулярного разрушения являются электроны, инжектированные в полимер с электрода или с ловушек, которые ускоряются в электрическом поле и индуцируют ударную ионизацию молекул и микроразряды в микропустотах (порах) полимерного диэлектрика. Поскольку энергии ускоренных электронов невелики, то индуцированные ими молекулярные разрушения локализованы в приэлектродном слое и в микропорах. Последние постепенно разрастаются, размножаются и объединяются в разветвленную систему микротрещин дендритного типа [1—3].

В приэлектродном слое и на поверхности микропор молекулярное разрушение приводит к образованию полисопряженных молекулярных систем; они являются результатом двух эффектов: интенсивного радиолiza низкоэнергетическими электронами и термической деструкции макромолекул (пиролиз). В предпробойных процессах главный вклад дает, по-видимому, первый эффект, в момент пробоя — второй, часто приводящий к карбонизации полимера в пробойном шнуре.

В объеме полимерного диэлектрика в электрическом поле генерируются макрорадикалы и заполненные электронами ловушки [4]. Последние обнаруживаются по термолюминесценции полимера при его разогреве. Так, в полиэтилене обнаружены ловушки трех типов с глубиной 0,15, 0,19 и 0,50 эВ [5]. Концентрация ловушек растет экспоненциально с увеличением напряженности электрического поля [5].

Образование макрорадикалов в предпробойном состоянии можно использовать для электрофизической стабилизации полимерных диэлектриков. Например, выдерживая полимер после предварительной обработки электрическим полем в растворе или в парах мономера, можно индуцировать дополнительную полимеризацию мономера в микропорах и таким способом ликвидировать нарушения сплошности диэлектрика и уменьшить эффекты микроразрядки и ударной ионизации. Долговечность диэлектрика в электрическом поле (т. е. время τ_E от момента включения поля до пробоя) зависит от напряженности поля E и температуры [6—8]:

$$\tau_E = \tau_E^0 \exp [(U_0 - \kappa E)/RT], \quad (XI.4)$$

где τ_E^0 , U_0 , κ — параметры, определяющие долговечность. Это уравнение идентично уравнению Журкова для долговечности в условиях механической деформации (см. гл. X), а параметры τ_E^0 , U_0 и κ аналогичны параметрам τ_0 , U_0 и γ в уравнениях Журкова.

Параметр U_0 является высотой барьера разрушения полимера в отсутствие электрического поля, а величина κE характеризует снижение этого барьера под влиянием поля E .

Тождество уравнения (XI.1) и уравнения Журкова указывает на то, что электрическое разрушение полимеров (как и механическое) является активированным, термофлуктуационным процессом. Значения U_0 , полученные по уравнению (XI.1) и по уравнению Журкова, оказываются близкими между собой, а для полиэтилена совпадают.

Как и при механическом разрушении, величина U_0 при электрическом разрушении не зависит от предварительной ориентационной деформации полимера, но величина κ зависит в том же направлении, как и величина γ в уравнении Журкова (см. гл. X). Эти факты однозначно указывают, что первичными элементарными процессами при электрическом разрушении являются распады макромолекул, индуцированные электрическим полем. Об этом свидетельствует также изменение молекулярной массы и накопление продуктов деструкции (групп $C=O$, $C-O-C$, CH_3 , $C=S$, OH и др.) при действии электрического поля на полимерные диэлектрики.

Долговечность полимеров $\tau_{\sigma E}$ под механической нагрузкой и при одновременном воздействии электрических разрядов также описывается уравнением Журкова (см. гл. X), причем при больших нагрузках σ электрические разряды не влияют на долговечность, но при малых σ это влияние существенно: они на несколько порядков снижают долговечность. Таким образом, при больших σ разрушение происходит путем деструкции механически активированных макромолекул, а при малых σ в активацию макромолекул вносят вклад и механические напряжения, и электрические разряды. При этом влияние электрических разрядов на долговечность полностью аналогично влиянию фотолиза, радиолиза, облучения в ядерном реакторе; это свидетельствует о создании молекулярных дефектов (ионов, радикалов) под действием плазмы электрических разрядов. Такой же механизм справедлив и для разрушения в электрическом поле, где возникают частичные разряды в микропорах, каналах дендритов, газовых включениях и т. д.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МЕХАНИКЕ ПОЛИМЕРОВ

При контакте полимерных диэлектриков с твердыми телами, при деформации и разрушении их происходят разнообразные электрофизические явления (заряжение поверхности, электрические разряды, эмиссия электронов, пьезоэлектрические эффекты). С одной стороны, эти явления определяют многие технические свойства

полимерных материалов (изоляционные, антистатические и т. д.), с другой — они оказывают серьезное влияние на стабильность этих материалов.

При контакте двух разных диэлектриков (или диэлектрика и металла) благодаря различию в их уровнях Ферми на границе контакта происходит перераспределение электронной плотности между партнерами и образование двойного электрического слоя — своеобразного конденсатора. При нарушении контакта обкладки этого конденсатора разъединяются и поверхности разделенных тел приобретают электрические заряды, знак которых определяется физико-химической природой контактирующих тел, а величина — разностью уровней Ферми и соотношением двух скоростей: разрушения контакта (т. е. создания заряда) и релаксации, утечки заряда. Электрическая энергия двойного электрического слоя во многих случаях является важной составной частью энергии адгезионного взаимодействия твердых тел; теория его разработана Дерягиным с сотр. [9].

Наиболее важный и распространенный случай адгезионного контакта — трение, которое сопровождается трибоэлектризацией контактирующих поверхностей. Трибоэлектричество представляет большую опасность в технике (взрыво- и пожароопасности сыпучих тел и пылевых облаков; накопление статического электричества в залах вычислительных центров с полимерным покрытием полов и сбой в работе машин за счет разрядов; электризация тканей и рабочей одежды, движущихся транспортерных лент и т. д.; санитарно-гигиенический дискомфорт и др.). Поэтому создание полимерных материалов с низкой электризуемостью является одной из крупных задач полимерного материаловедения.

Способность полимеров к электризации определяется их химической и физической структурой, примесями, адсорбированными поверхностью, поверхностной проводимостью, шероховатостью поверхности и другими факторами. Часто от них зависит не только величина, но и знак электризации [10]. По этой причине существующие трибоэлектрические ряды полимеров, т. е. последовательность полимеров по их способности электризоваться трением, являются приближенными и ненадежными.

Электризация полимеров возникает также при их деформации. Так, при динамическом растяжении полимерных пленок (полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиэтилен и др.) создается электрическая поляризация в направлении, перпендикулярном оси деформации [11]; это свойство открывает возможности создания механоэлектретов. Например, электронный заряд деформированного поливинилхлорида сохраняется около 10 сут, полиметилметакрилата — более месяца [11].

Пьезоэффект возникает также при деформации сжатия и при деформации растяжения в вершине трещины; величина эффекта зависит от деформационных свойств полимеров и деформации. Методом декорирования (избирательной кристаллизации металлов на отрицательно заряженных дефектах) было показано, что

поверхность деформированных полимерных пленок электрически гетерогенна и электрический рельеф поверхности изменяется при деформации [12]: заряженные разноименно микрообласти вытягиваются вдоль оси деформации параллельно друг другу.

Другое важное электрофизическое явление, сопровождающее деформацию и разрушение полимеров, — эмиссия электронов. Она наблюдалась при разрушении целлюлозы, полиэфиров, каучуков, полиэтилена, поликапролактама [13—16]. Интенсивность эмиссии составляет 10^2 — 10^7 электрон/см² для разных полимеров, энергия электронов — порядка десятков и даже сотен электронвольт, длительность эмиссии — от микросекунд до минут. Наряду с эмиссией электронов наблюдалась также эмиссия положительных ионов почти такой же интенсивности [15]. Обнаружена «пятнистая» структура эмиссионного потока электронов с поверхности деформируемых полимеров [16], причем при деформации эмиссионные пятна мигрируют по поверхности. Особенно интенсивна механоэмиссия при деформации от областей трещин [16]; это свойство можно использовать для диагностики микротрещин в деформируемом полимере. Более того, интенсивность эмиссии зависит от скорости роста трещины [17].

Наиболее сильно механоэмиссия выражена при разрушении адгезионных контактов. Например, каждый из компонентов системы клей—резина при разрушении не дает эмиссии, однако при разрушении адгезионного контакта на границе этих двух фаз интенсивность эмиссии оказывается максимальной [18]. При росте трещины разрушения адгезионного контакта обнаружено также рентгеновское излучение с энергией фотонов, достигающей 70 кэВ, а в максимуме распределения — с энергией 10 кэВ [19].

Электрофизические явления при деформации и разрушении полимеров еще мало изучены; они чувствительны ко многим структурным факторам и внешним условиям, строгая теория их практически отсутствует. Имеются две точки зрения на происхождение и механизм механоэмиссии электронов.

Первая рассматривает эмиссию как полевой, автоэлектронный процесс испускания электронов с заряженной поверхности во внешнем электрическом поле [20]. Внешнее поле создается при механическом разрушении двойного электрического слоя и разединении обкладок этого «молекулярного конденсатора». Серьезными аргументами в пользу этой точки зрения являются следующие факты: наибольшая механоэмиссия наблюдается при разрушении адгезионных контактов, т. е. в тех случаях, когда заряды «молекулярных конденсаторов» значительны; установлена прямая связь между плотностью поверхностного заряда и интенсивностью эмиссии [20]; угловое распределение эмиттируемых электронов оказывается узким — основное направление вылета электронов перпендикулярно эмиттирующей поверхности [20].

Другой механизм предложен в работах [21, 22], в которых рассматривается ионизация механически напряженных макромолекул.

Физическим основанием ионизационного механизма является расчет электронного спектра макромолекулы, в которой одна из химических связей растянута [23]. Расчет предсказывает, что при удлинении химической связи в спектре электронных уровней валентной зоны возникает локальный заполненный донорный уровень, который отщепляется от валентной зоны и движется вверх по мере удлинения связи. Энергия этого уровня достигает 4—5 эВ вблизи двукратного удлинения связи. Энергия разделения зарядов в полимере (электрон с макромолекулы переносится на электронный уровень акцептора или ловушки с образованием ионной пары), по оценкам работы [22], составляет 4—5 эВ (с учетом потенциалов ионизации, сродства к электрону и глубины ловушки, кулоновского взаимодействия и энергии поляризации среды).

Когда энергия донорного уровня деформированной связи равна энергии разделения зарядов, может происходить туннельный перенос электрона с донорного уровня на акцепторный уровень ловушки; вслед за автоионизацией напряженная макромолекула распадается.

Вероятность туннелирования (и следовательно, автоионизации деформированной связи) была оценена в работе [22]; она близка к единице, когда расстояние переноса электрона составляет $r \leq \leq 9 \text{ \AA}$. Отсюда можно оценить минимальную концентрацию ловушек или акцепторов N_{\min} , при которой будет осуществляться только ионизационный распад макромолекул; она определяется из условия $(4/3) \pi r^3 N_{\min} \simeq 1$, откуда $N_{\min} \simeq 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Концентрация примесных молекул, обладающих акцепторными свойствами, в полимерах обычно гораздо меньше этой величины. Например, если в полимере содержится 1 вес. % акцепторной примеси с молекулярной массой 100, то концентрация ее составляет лишь $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Однако в поверхностных слоях полимеров концентрация акцепторов (дефектов, окисленных групп и т. д.) может быть значительной (до $\sim 5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$) [24]. Следовательно, на поверхности может осуществляться преимущественно ионизационный механизм разрыва макромолекул. В пользу этого заключения свидетельствует тот факт, что ионогенные вещества влияют на механические свойства полимеров. Так, обработка полимеров антистатиками ухудшает их деформационные свойства и снижает разрывную прочность. Этот эффект можно объяснить наличием в поверхностном слое положительных ионов — электронных акцепторов, ускоряющих автоионизацию напряженных макромолекул.

Роль ионизационного механизма в разрушении полимеров и в механоэмиссии нельзя считать однозначно и надежно установленной. При оценке вклада ионных процессов необходимо иметь в виду два важных обстоятельства. Во-первых, ионизация наступает лишь при больших (вблизи двукратных) деформациях химических связей, когда донорный уровень поднимается над валентной зоной на 4—5 эВ. Но разрыв макромолекулы на радикалы происходит, как правило, при меньших деформациях. Поэтому совсем

необязательно, чтобы деформация сопровождалась ионизацией. Во-вторых, даже если ионизация происходит, ее результатом является образование ион-радикала, т. е. в конечном итоге главная роль в разрушении полимеров опять принадлежит радикалам.

Ряд фактов свидетельствуют в пользу механизма полевой, автоэлектронной эмиссии. Во-первых, при разрушении адгезионных контактов интенсивность эмиссии зависит от скорости разрушения почти так же, как и электризация, т. е. величина эмиссии связана с величиной заряда. Во-вторых, ток эмиссии в ряду различных полимеров изменяется в такой же последовательности, как и их электризация. В-третьих, механоэмиссия отсутствует в условиях, когда скорость утечки заряда велика и электризация полимеров исключается (во влажных образцах, в электропроводящих композитах, в саженнаполненных полимерах и т. д.). Вряд ли эти факты можно объяснить в рамках ионизационного механизма. В-четвертых, механоэмиссия при деформации и разрушении полимеров появляется в виде интенсивных пиков, причем наиболее интенсивный пик совсем не совпадает с моментом разрушения полимера [14]; в рамках ионизационного механизма следовало ожидать совпадения этих двух событий.

Наконец, обнаруженная при разрушении полимеров механолюминесценция оказалась не связанной с количеством генерированных радикалов и, следовательно, с количеством разорванных связей [25]. Ряд других фактов (зависимость люминесценции от газовой среды, существование порога по давлению газа и др.) указывают на то, что люминесценция обусловлена преимущественно газоразрядным процессом. Следствием газового разряда может быть и радиоизлучение, сопровождающее разрушение адгезионного контакта полимер—твердое тело [9].

В принципе оба механизма являются автоионизационными — только в первом случае предполагается автоионизация молекулярного конденсатора (при разрушении полимера или адгезионного контакта), во втором случае — автоионизация механически напряженной макромолекулы.

Возможно, что ионизация напряженных молекул может играть определенную роль в молекулярном разрушении полимеров, однако в явлениях механоэмиссии основную роль играет, по-видимому, автоэлектронная ионизация.

ЛИТЕРАТУРА

1. Койков С. Н., Цикин А. Н. Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968. 186 с.
2. Shibuya J., Zoledziowski S., Colderwood J. // IEEE Trans. Power Appar. and Syst. 1977. Vol. PAS-96. P. 198.
3. Робезко А. Л., Важов В. Ф., Ефремова Г. В. и др. // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. С. 3360—3365.
4. Гезалов Х. Б., Керимов М. К. // Журн. техн. физики. 1982. Т. 52. С. 1386.
5. Гезалов Х. Б., Керимов М. К. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1979. Т. 21. С. 598—601.

6. Журков С. Н., Абасов С. А. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. С. 2189—2195.
7. Журков С. Н., Абасов С. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1962. Т. 4. С. 1703—1708.
8. Багиров М. А., Малин В. П., Абасов С. А. Воздействие электрических разрядов на полимерные диэлектрики. Баку: Элм, 1975. 166 с.
9. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1977. 280 с.
10. Василенок Ю. И. Предупреждение статической электризации полимеров. Л.: Химия, 1981. 208 с.
11. Гуль В. Е., Луцкейкин Г. А., Догадкин Б. А. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 302—304.
12. Стрелецкий А. Н., Герасимов Ю. М., Дистлер Г. И., Бутягин П. Ю. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1973. Т. 15. С. 8—9.
13. Поляков А. М., Кротова Н. А., Барамбойм Н. К. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 72—75.
14. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Физика твердого тела. 1978. Т. 20. С. 371—377.
15. Dickinson J., Donaldson E., Park M. // J. Mater. Sci. 1981. Vol. 16. P. 2897—2906.
16. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. С. 2617—2621.
17. Dickinson J., Jensen L. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. Vol. 20. P. 1925—1932.
18. Хрусталева Ю. А., Москалец Т. А., Топоров Ю. П., Барамбойм Н. К. // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. С. 398—404.
19. Клюев В. А., Липсон А. Г., Топоров Ю. П. и др. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 1135—1137.
20. Клюев В. А., Анисимова В. И., Топоров Ю. П. и др. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. С. 244—300.
21. Закревский В. А., Пахотин В. А. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1981. Т. 23. С. 658—662.
22. Закревский В. А., Слуцкер А. И. // Там же. 1984. Т. 26. С. 1201—1209.
23. Губанов А. И. // Механика полимеров. 1978. № 5. С. 774—775.
24. Ванников А. В., Лиховидов В. С., Сичкаръ В. П. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1979. Т. 21. С. 742—746.
25. Стрелецкий А. Н., Бутягин П. Ю. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1973. Т. 15. С. 654—660.

XII

ГЛАВА

ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Горение полимеров — сложный физико-химический процесс, включающий химические реакции деструкции полимера в конденсированной фазе, химические реакции деструкции и окисления газовых продуктов, процессы тепло- и массопередачи. Особенность химии пламен — значительные градиенты температуры и концентрации веществ, а для полимерных пламен — огромное разнообразие продуктов деструкции и в конденсированной, и в газовой, предпламенной области. Это затрудняет экспериментальные исследования и создание строгих количественных теорий горения полимеров, тем не менее для горения большинства полимерных материалов можно сформулировать общие качественные и полуколичественные закономерности.

Различают газовое горение полимеров и гетерогенное горение (или тление). В первом случае большая часть тепла, ответственного за поддержание самостоятельного химического превращения, выделяется в газовой фазе при окислении газообразных продуктов деструкции полимера. Область максимальной скорости выделения тепла обычно отстоит от поверхности на расстояние порядка миллиметров и более в зависимости от условий горения. Поверхность полимера в этом случае значительно холоднее области газового пламени, ее температура составляет 700—950 К, а температура в газовой фазе 1400—1500 К и выше. При тлении же все тепло выделяется главным образом в поверхностном слое конденсированной фазы, где и наблюдаются максимальные температуры (1100—1200 К).

При горении полимерных материалов окислителем является кислород воздуха, а горючим — водород и углеродсодержащие газообразные продукты деструкции. Потоки горючего и окислителя в этом случае пространственно разделены и их химическое взаимодействие обычно лимитируется взаимной диффузией. Поэтому горение полимеров относится к процессам диффузионного горения, а газовое пламя над горящим полимером — к диффузионным пламенам. Газовое пламя имеет тепловой характер, т. е. условием его существования является большой тепловой эффект при сгорании продуктов деструкции и сильная температурная зависимость скорости окисления.

При горении полимеров наблюдаются критические явления, характерные и для других процессов горения, в частности для диффузионных газовых пламен. Снижение температуры пламени по тем или иным причинам приводит к скачкообразному переходу от режима интенсивного окисления (горения) к режиму медленно-го окисления; скорости окисления в обоих режимах отличаются на много порядков. Поэтому можно говорить о существовании критических условий, определяющих границы возможного горения данного материала. Следует отметить, что эти условия зависят от геометрии образцов и пламени, температуры полимера и газовой среды и не являются абсолютными характеристиками данного материала. Возможность горения полимера в конечном счете определяется критическими условиями для газового диффузионного пламени над ним. В свою очередь, эти условия могут быть выражены через соотношение скоростей химической реакции в зоне горения и диффузии реагентов в зону реакции с помощью безразмерного параметра — числа Дамкёлера [1]

$$D_m = \tau_D / \tau_x,$$

где τ_D , τ_x — характеристические времена диффузии и химической реакции; $\tau_D = l/v$ в случае вынужденной конвекции (l — размер зоны горения, v — скорость потока); $\tau_D = l^2/D$ в случае нормальной диффузии (D — коэффициент диффузии).

Время химической реакции можно выразить уравнением

$$\tau_x = [k_0 c_F^n c_{O_2}^m \exp(-E/RT_f)]^{-1}, \quad (XII.4)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель; c_F и c_{O_2} — концентрации топлива и окислителя в газовой фазе; E — энергия активации химической реакции окисления (горения) в газовой фазе; T_f — температура пламени; n и m — порядки реакции по концентрациям.

Режим горения может осуществляться лишь при больших значениях числа Дамкёлера. Срыв горения может произойти, по крайней мере, по двум основным причинам [2]. Во-первых, когда скорость подачи окислителя увеличивается настолько, что химическая реакция не успевает его перерабатывать. Подача окислителя при горении полимера осуществляется либо естественной конвекцией, либо вынужденным внешним потоком. Естественная конвекция зависит от величины ускорения свободного падения и увеличивается при перегрузках. Такого типа срыв горения наблюдали, например, при исследовании горения полимеров в центрифуге [3]. Срыв горения наблюдается также при увеличении скорости обдува горящего материала (сдув пламени) [2, 4]. Вторая причина потухания горящего полимера — снижение скорости химической реакции окисления из-за понижения температуры пламени за счет разнообразных теплопотерь.

Одна из важнейших проблем горения — тепловой баланс газового пламени, определяющий температуру пламени. В реальных условиях горения, как показывает эксперимент, температура пла-

мени далека от адиабатической из-за недогорания и теплопотерь излучением, конвекцией и т. д.

Тепловой баланс газового пламени при горении полимера имеет следующий вид:

$$Q\dot{m}\alpha = L\dot{m} + c_f(T_f - T_s)\dot{m} + \nu c_{O_2}(T_f - T_0)\dot{m} + \\ + \nu c_{N_2} \frac{1-Y}{Y}(T_f - T_0)\dot{m} + \Sigma \Delta \dot{q}_{\text{п}}, \quad (\text{XII.2})$$

где Q — тепловой эффект сгорания газовых продуктов деструкции полимера; \dot{m} — поток горючего газа в зону реакции; α — степень сгорания; L — теплота газификации полимера; T_f — температура пламени; T_0 — температура газа; T_s — температура поверхности; c_f , c_{O_2} , c_{N_2} — эффективные теплоемкости топлива, кислорода и азота; ν — стехиометрический коэффициент; Y — доля кислорода в газовой фазе; $\Sigma \Delta \dot{q}_{\text{п}}$ — все потери тепла от пламени (точка означает производную по времени).

Левая часть уравнения (XII.2) определяет тепло, выделяющееся в результате горения продуктов деструкции полимера в единицу времени, правая — тепло, идущее на деструкцию полимера, нагрев топлива, кислорода и азота воздуха (или другого инертного газа) до температуры пламени, а также тепловые потери. Последние, очевидно, должны зависеть от температуры пламени и условий горения (геометрия пламени, наличие теплоотводящих поверхностей и т. д.).

Уравнение (XII.2) может быть решено относительно температуры пламени. Конечно, строгим условием для срыва пламени является достижение критического значения числа Дамкёлера. Во многих случаях это условие достигается приблизительно при одной и той же температуре пламени T_f . Это связано с тем, что в условиях модельных, стандартных испытаний на горючесть приблизительно постоянны условия естественной конвекции (постоянно τ_D) и для многих углеводородных полимеров практически одинаковы горючие продукты в зоне пламени (водород, окись углерода, формальдегид и пр.) и, следовательно, близки кинетические параметры реакции окисления. Анализируя выражение (XII.2), легко прийти к выводу о существовании предельной концентрации кислорода в воздухе $Y_{\text{пр}}$, при которой происходит срыв горения. Действительно, при уменьшении концентрации кислорода растет расход тепла на нагрев инертного газа (азота) и уменьшается при прочих равных условиях температура пламени.

На этом явлении основан параметр оценки горючести полимеров, впервые предложенный Мартином [5] и названный кислородным индексом. В настоящее время этот параметр широко используется экспериментаторами. Из уравнения (XII.2) видна зависимость горючести полимера (например, кислородного индекса) от температуры газовой среды. Это связано с уменьшением расхода тепла на нагрев газов. Таким образом, если данный полимер при комнатной температуре не горит в нормальной воздушной атмосфере (21% кислорода), то при повышении температуры среды

он начнет гореть при некоторой температуре T_i . Другими словами, кислородный индекс снижается с ростом температуры и при температуре T_i , названной температурным индексом [6], достигает значения 21 %.

При анализе выражения (XII.2) можно обнаружить многие другие предельные явления при горении полимеров, а также предсказать основные способы снижения горючести полимерных материалов. Проанализируем различные методы повышения кислородного индекса. Предположим, мы рассматриваем горение полимерной пленки, нанесенной на массивную металлическую или другую теплопроводящую поверхность. Тогда оказывается, что появляются теплотери из-за теплопроводности через твердый полимер в подложку. Поскольку скорость отвода тепла в этом случае пропорциональна толщине полимерной пленки, появляется критическая толщина, ниже которой самостоятельное горение полимера невозможно; это еще одно предельное явление и конструктивный метод снижения горючести полимерного материала. Тепловой баланс горения некоторых полимеров дан в табл. XII.1.

Таблица XII.1. Тепловой баланс горения полимеров в воздухе (в кал/г)

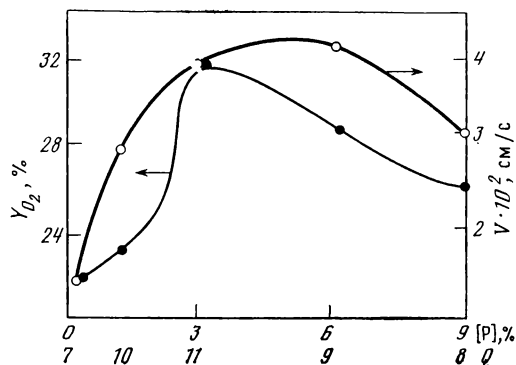
Процесс	Полиэтилен	Полиформальдегид	Полиметилметакрилат
Выделение тепла при сгорании полимера	11 000	4040	6400
Газификация	550	580	390
Нагрев продуктов пиролиза	450	300	350
Излучение пламени	100	—	160
Прогрев воздуха до температуры пламени	6 250	1930	3570
Суммарные теплотери	7350	2810	4470
Полнота сгорания, %	66	70	70

Введение в полимер инертных наполнителей — другой способ понижения горючести полимера. Дополнительное тепло при этом тратится на нагрев наполнителя. Однако в балансе тепла вклад такого нагрева невелик и изменение кислородного индекса при разумных количествах введенного наполнителя мало. Гораздо больший эффект может быть получен введением наполнителя, разлагающегося с поглощением тепла.

Классическим примером такого наполнителя является гидроксид алюминия. В этом случае тепло расходуется на разложение наполнителя, а также на нагрев образующейся при разложении воды до температуры пламени; заметное повышение кислородного индекса наблюдается при содержании $\text{Al}(\text{OH})_3$ около 50—60 % [7]. Введение наполнителя типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ приводит к следующему

Рис. XII.1. Зависимость кислородного индекса Y_{O_2} и скорости распространения пламени по поверхности V от концентрации красного фосфора P при горении полиамида

Q — мощность излучения пламени, в Вт/см²

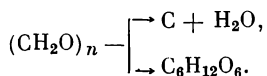


изменению теплового баланса: затраты тепла на нагрев $Al(OH)_3$, отщепление воды и нагрев ее до температуры пламени составляют ~ 700 кал/г. Поэтому введение 50% $Al(OH)_3$ в полиэтилен не должно приводить к существенному изменению пределов горения, так как в этом случае велико количество тепла, идущего на прогрев газовой фазы, и значение кислородного индекса должно увеличиваться с 17,5 до 25—26. При введении $Al(OH)_3$ в полиформальдегид, обладающий значительно меньшей теплотой сгорания, должно наблюдаться существенное увеличение кислородного индекса — с 15,3 до ~ 40 .

Важный способ снижения температуры пламени — увеличение теплотерь излучением [2]. Если в пламени в его наиболее горячей области не содержится твердых частиц, то вблизи предела горения ($T_f \simeq 1300 \div 1400^\circ \text{C}$) потери на излучение ничтожны. Однако при введении некоторых соединений в полимер (например, бром- и фосфорсодержащих соединений, триоксида сурьмы вместе с галоидоводородами) светимость пламени значительно возрастает за счет образования сажи и появления твердых частиц в пламени. При этом возрастает также поток излучения от пламени к полимеру. Поэтому, хотя пределы горения смещаются в сторону повышения кислородного индекса, скорости горения выше предела увеличиваются при введении таких соединений (рис. XII.1). Другими словами, эти соединения, с одной стороны, ингибируют горение (сдвигают пределы горения), а с другой — промотируют его, увеличивая скорость выгорания или распространения пламени по поверхности полимера.

Скорость химической реакции окисления в газовой фазе может быть уменьшена и путем химического ингибирования. Такой способ особенно эффективен при достаточно большой доле цепного процесса. К сожалению, для большинства процессов горения полимеров вклад цепного процесса, по-видимому, невелик, хотя прямых экспериментальных данных по этому вопросу недостаточно. Кроме того, из данных по горению газовых смесей известно, что эффективность ингибирования диффузионных пламен химическими ингибиторами значительно меньше, чем в предварительно перемешанных газах [8].

Важным фактором, влияющим на все стадии горения полимеров, является образование кокса. Во-первых, образование кокса ведет к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу и уменьшению потока топлива. Один из способов снижения горючести полимерных материалов — воздействие на направление деструкции полимера в сторону увеличения выхода кокса. Наиболее ярким примером могут служить полимеры на основе целлюлозы. Можно выделить два пути деструкции целлюлозы: с образованием воды и углеродного остатка и левоглюкозана:



В первом случае углерод остается в конденсированной фазе, а в газовую выходит вода, во втором случае в газовой фазе оказываются углеродные продукты, окисляющиеся в конце концов до CO_2 . Введение в целлюлозу соединений, способствующих ее дегидратации, т. е. смещающих реакцию деструкции в первом направлении, — способ снижения горючести материалов на основе целлюлозы. К таким веществам относятся фосфорсодержащие соединения, которые в процессе пиролиза превращаются в фосфорные кислоты; последние являются активными дегидрирующими агентами. Для многих углеводородных полимеров известна тенденция: чем больше кокса остается при их пиролизе, тем они менее горючи.

Во-вторых, образование коксовой шапки на поверхности полимера между пламенем и пиролизующимся материалом экранирует последний от теплового потока, изменяет тепловой баланс в сторону увеличения теплопотерь (например, теплопотерь излучением от поверхности кокса, которая оказывается нагретой до значительно больших температур, чем поверхность полимера) или приводит к росту конвективных теплопотерь.

В настоящее время остается открытым вопрос об участии кислорода в реакциях в конденсированной фазе и на поверхности. По-видимому, это зависит от конкретных условий горения (расстояния от кромки пламени до поверхности, условий массопереноса в слое между поверхностью полимера и пламенем и т. д.). Очевидно, однако, что кислород не может оказывать существенного влияния на скорость пиролиза, поскольку последняя лимитируется теплоприходом, а не химической кинетикой. Впрочем, не всегда ситуация исчерпывается такими общими представлениями. Например, особый случай представляет пиролиз коксообразующих полимеров. Как показано в работе [9], в этих случаях направление пиролиза меняется в присутствии небольших количеств кислорода у поверхности: наличие кислорода способствует эффективному образованию кокса и значительно замедляет пиролиз, так как коксовый слой уменьшает тепловой поток на поверхность полимера. Кроме того, присутствие кислорода у поверхности полимера может привести к изменению всего тепло-

вого баланса [10]: часть тепла выделяется не в зоне газового пламени, а непосредственно на поверхности полимера.

Значительно более сложной с теоретической точки зрения оказывается такая важная характеристика горения полимера, как скорость распространения пламени по его поверхности. Это связано с двумерным характером задачи, необходимостью рассмотрения изменения всех параметров (концентраций и температуры) в двух направлениях: вдоль поверхности по направлению распространения пламени и перпендикулярно поверхности. Очевидно, что существенным является поведение переднего фронта пламени, которое значительно отличается от поведения диффузионного пламени. На переднем фронте происходит предварительное смешение топлива и окислителя, температуры достаточно низки и скорость химической реакции, ее профиль и другие характеристики во многом определяются химической кинетикой в газовой фазе. Это обстоятельство, очевидно, играет важную роль, поскольку скорость распространения в конечном счете определяется скоростью прогрева твердого полимера перед фронтом пламени.

В настоящее время остается неясным вопрос о том, каков основной путь прогрева: конвективная и молекулярная теплопередача и излучение от газового пламени или теплопроводность по твердому полимеру? Имеются экспериментальные данные [11], позволяющие считать, что важны оба типа теплопередачи, а доля того или другого зависит от условий горения. Так, при горизонтальном горении соотношение этих тепловых потоков меняется в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере, при вертикальном оно зависит от направления распространения пламени: при распространении пламени вверх по образцу основной прогрев осуществляется газовым факелом и процесс распространения становится нестационарным, ускоряющимся во времени. Окончательной теории распространения пламени по поверхности полимеров еще нет, хотя имеются попытки ее создания [12—14].

В заключение остановимся на процессах зажигания твердых полимеров. Наибольший практический интерес представляет основная причина пожаров — загорание полимера от малокалорийных источников тепла [15]. При воздействии на полимер внешнего источника тепла происходит его деструкция; образующиеся газообразные продукты смешиваются с окружающей окислительной атмосферой, образуя горячую смесь, которая загорается, давая газовое пламя, если выполнены соответствующие критические условия для ее воспламенения или самовоспламенения. Однако образование газового пламени при воздействии внешнего источника необходимо, но не достаточно для того, чтобы полимер загорелся, т. е. начались самостоятельное распространение пламени и его горение уже независимо от внешнего источника. Полимерный материал должен в достаточной степени прогреться на определенную толщину [16—18]. Таким образом, условия зажи-

гания разделяются на две группы: те, что отвечают за загорание в газовой фазе [2, 19], и те, что обеспечивают создание прогретого слоя.

В частности, если рассмотреть загорание полимера от твердого нагретого предмета (например, керамического цилиндра), то первой характеристикой зажигания данного полимера может служить минимальная температура T_3 , при которой наблюдается вспышка, т. е. образование газового пламени. Эта температура зависит от химической природы газообразных продуктов деструкции и определяется, по-видимому, температурой воспламенения смеси данных продуктов с окислительной атмосферой. Теория зажигания газовых смесей нагретыми телами разработана в работах [2, 19—22].

Важнейшее свойство решения задачи о зажигании, полученное в работе [21], — обращение в нуль производной температуры у поджигающей стенки; критическое условие зажигания имеет вид

$$q_{кр} = [2\lambda (RT_3^2/E) Qk_0 e^{-E/RT_3}]^{1/2}, \quad (\text{XII.3})$$

где $q_{кр}$ — критическое значение теплового потока; λ — теплопроводность газовой фазы; T_3 — температура поджигающей стенки; Q — тепловой эффект химической реакции окисления; k_0 и E — предэкспонента и энергия активации. Значение критического теплового потока $q_{кр}$ определяется конкретной теплофизической ситуацией. Температура зажигания, как ясно из сказанного, не изменяется при введении инертных наполнителей в полимер или изменении плотности материала. Введение ингибиторов горения, конечно, приводит к изменению состава газовых продуктов, что не всегда способствует повышению температуры зажигания. Так, появление бромсодержащих соединений в продуктах деструкции приводит к ускорению процесса в газовой фазе, снижению эффективной энергии активации и понижению температуры зажигания.

Другой важной характеристикой процесса зажигания является время задержки воспламенения. Оно определяется временем, необходимым для деструкции полимера и создания предварительно перемешанной смеси, временем задержки воспламенения в газе и временем создания прогретого слоя в полимере. Соотношение между этими временами зависит от интенсивности теплового воздействия на полимер и конкретных условий зажигания. Так, при очень малых величинах теплового потока на полимер время задержки воспламенения будет лимитироваться временем накопления продуктов деструкции и образования горючей смеси. Если в этих условиях проводить интенсивный обдув полимера, т. е. отводить продукты деструкции, то горючая смесь вообще не образуется, идет лишь эрозия полимера.

Такая ситуация осуществляется, если нагретое до высокой температуры тело находится достаточно далеко от поверхности

полимера. Другая ситуация возникает при наличии интенсивного теплового потока к полимеру (например, при касании поверхности полимера сильно нагретым до $T \geq T_s$ телом) [23]. Тогда газовая вспышка происходит практически мгновенно, но полимер гаснет, если нагретое тело убрать достаточно быстро. Чтобы образовалось устойчивое самостоятельное пламя полимера, необходимо выдержать некоторое время нагретое тело в контакте с полимером. В этом случае время задержки лимитируется временем создания прогретого слоя в полимере, т. е. достижения на поверхности критической температуры и критического градиента температуры; оно может быть определено уравнением [16]

$$t^* = \frac{1}{\pi \kappa} \frac{\lambda^2 (T_s - T_0)^2}{v^2 \beta^2 a_0^2 (T_f - T_0) \varphi_{кр}^2}, \quad (\text{XII.4})$$

где κ и λ — температуропроводность и теплопроводность конденсированной фазы; T_0 , T_s и T_f — исходная температура, температуры поверхности полимера и пламени; v — стехиометрический коэффициент реакций окисления в газовой фазе; β — коэффициент массопередачи; a_0 — концентрация окислителя в окружающей атмосфере; $\varphi_{кр}$ — критический градиент температуры в конденсированной фазе. Выражение для t^* справедливо для толстого слоя, а для тонких слоев полимера время прогрева будет пропорционально $(T_s - T_0)$ и обратно пропорционально тепловому потоку от пламени на поверхность полимера:

$$t^* = \text{const} [(T_s - T_0)/g^*].$$

Так, при касании накаливаемого тела с полимером образуется газовое пламя, поддерживаемое сначала внешним источником, снижающим теплоотвод от пламени и создающим поток топлива вследствие деструкции полимера непосредственно в месте его контакта [23]. Размер этого газового пламени сразу же значительно превышает размер накаливаемого тела (см. рис. XII.1). Затем постепенно под пламенем повышается температура поверхности полимера до тех пор, пока не достигается температура, при которой начинается интенсивная деструкция, способная питать газовое пламя и поддерживать горение. Вообще говоря, для создания условий горения в твердой фазе должны быть выполнены два необходимых условия [16]: поверхность полимера должна быть нагрета до температуры интенсивной деструкции и градиент температуры должен быть не выше критического, чтобы отвод тепла от пламени в твердую фазу не был бы слишком велик.

В заключение следует сказать, что, несмотря на важность исследований горючести полимеров, они далеки от завершения, от создания строгой химической физики, необходимы еще значительные усилия экспериментаторов и теоретиков, химиков и физиков [24, 25].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Damköhler G.* // Ztschr. Electrochem. 1936. Bd. 42. S. 846—853.
2. *Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 460 с.
3. *Марголин А. Д., Крупкин В. Г.* // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16. С. 48—55.
4. *Krishnamurthy L.* // Combust. Sci. and Technol. 1975. Vol. 10. P. 21—25.
5. *Martin F.* // J. Combust. and Flame. 1968. Vol. 12. P. 125—131.
6. *Day A. G.* // Plast. and Polym. 1975. Vol. 43. P. 64—72.
7. *Fristrom R. M.* // J. Fire and Flammabil. 1974. Vol. 5. P. 289—298.
8. *Акопян С. В., Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. С. 623—625.
9. *Гибов К. М., Абдикаримов М. Н., Жубанов Б. А.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1978. Т. 20. С. 2688—2693.
10. *Туманов В. В.* Экспериментальное исследование диффузионного горения полимеров: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
11. *Лалаян В. М., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1979. Т. 21. С. 1139—1143.
12. *Schadzi K., Williams F.* // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1978. Vol. 16. P. 1755—1761.
13. *McAlevy R. F., Magee R. S.* // 12th Symp. Combust. Pittsburg: Combust. Inst. 1969. P. 215—217.
14. *Рыбанин С. С.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 1110—1114.
15. *Асеева Р. М., Заиков Г. Е.* Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 280 с.
16. *Либрович В. Б.* // Журн. прикл. матем. и теорет. физики. 1968. № 2. С. 36—42.
17. *Зельдович Я. Б.* // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1942. Т. 12. С. 498—505.
18. *Прайс Е. В., Брэдли Х. Х., Деорити Г. Л., Ибирицу М. М.* // Ракетная техника и космонавтика. 1966. № 7. С. 3.
19. *Щетинков Е. С.* // Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 739 с.
20. *Соколик А. С.* Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 427 с.
21. *Зельдович Я. Б.* // Журн. техн. физики. 1941. № 6. С. 493.
22. *Мержанов А. Г., Абрамов В. Г., Гонтковская В. Т.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 148. С. 156—159.
23. *Филипов А. А., Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1985. Т. 27. С. 1185—1189.
24. *Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 2019—2038.
25. *Халтуринский Н. А., Попова Т. В., Берлин Ал. Ал.* // Там же. 1984. Т. 53. С. 326—346.

XIII

ГЛАВА

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И РАСПЛАВЕ

Из многих видов деструкции полимеров наиболее разрушительной является окислительная деструкция. Это справедливо также для полимеров в растворе и в расплаве независимо от типа и способа инициирования деструкции — фотолиз, радиоллиз или механические разрывы макромолекул в процессах переработки (экструзии, литья, прессования, формования нитей из растворов или расплавов и т. д.).

Главная проблема химической физики окислительных процессов в растворе и в расплаве заключается в выяснении следующих вопросов:

1) происходит ли окисление внутри одной макромолекулы или цепи окисления передаются между макромолекулами; другими словами, ограничен ли топологически процесс окисления одним изолированным макромолекулярным клубком или он захватывает все клубки;

2) как зависит конкуренция этих двух процессов — внутри- и межмолекулярного окисления — от концентрации полимера;

3) насколько доступны макромолекулярные клубки для ингибиторов и как быстро ингибитор проникает в клубок;

4) как происходит обрыв кинетических цепей окисления — внутри одного клубка или при взаимодействии разных клубков; другими словами, происходят ли деструкция и сшивание в актах обрыва кинетических цепей внутри- или межмолекулярно.

По этой причине в первую очередь необходимо установить структуру и динамику макромолекул в растворе.

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

Макромолекула участвует в релаксационных процессах различного масштаба. Движения, в которых принимает участие макромолекула как целое или ее крупные элементы, являются крупномасштабными. К ним относятся вращение и перемещение макромолекулы, ее деформация, реориентация и перемещение сегментов. Это низкочастотные процессы с характеристическими временами 10^{-2} — 10^{-6} с; они проявляются в динамической вязкости, динамическом двойном лучепреломлении (эффект Керра), диэлектрической дисперсии, седиментации и др.

Движения небольших элементов макромолекул (порядка нескольких химических связей или нескольких мономерных звеньев) считаются маломасштабными; их характеристические времена составляют 10^{-7} — 10^{-11} с. Многие классические физические методы — диэлектрическая релаксация, поглощение высокочастотного ультразвука, ядерная магнитная релаксация — дают информацию о маломасштабной динамике [1, 2].

В последние годы разработаны новые методы исследования динамики, основанные на применении меток — люминесцентных или парамагнитных (спиновых). Наиболее полную информацию дает метод спиновых меток. Как было показано ранее (см. гл. VII), можно разделить дипольный и обменный вклад в уширение линий ЭПР спиновых меток и определить локальную концентрацию спиновых меток и коэффициенты трансляционной диффузии, а из анизотропного уширения найти частоты вращения и коэффициенты вращательной диффузии.

Ниже показано, какие характеристики макромолекул могут быть исследованы этим методом и какая информация при этом получается.

Характеристики макромолекул	Информация
Физическая структура	Локальная плотность мономерных звеньев; размеры сегментов
Молекулярная динамика	Характеристические времена вращательного движения сегментов; коэффициенты локальной трансляционной диффузии сегментов в макромолекулярном клубке
Взаимодействие макромолекул	Проницаемость макромолекулярных клубков; локальная плотность мономерных звеньев макромолекул гостей и хозяев в объединенном клубке

Индивидуальные макромолекулы

Молекулярное вращение спиновых меток и зондов модулирует электрон-ядерное дипольное взаимодействие и анизотропию зеемановского взаимодействия, поэтому ширина линий спектров ЭПР спиновых зондов и меток очень чувствительна к частоте вращения. Это физическое явление лежит в основе метода спиновых меток и зондов (см. гл. VII). Однако спиновые метки, как правило, присоединены к макромолекуле и отделены от основной цепи одной или несколькими химическими связями со свободным или заторможенным внутренним вращением. По этой причине вращательное движение спиновой метки не связано прямо с вращательным (реориентационным) движением макромолекулярного сегмента, к которому присоединена спиновая метка.

Чтобы измерить вращательную динамику сегментов, необходимо установить связь между частотой вращений метки и частотой переориентации сегмента, к которому присоединена метка. Первый подход к этой проблеме был сформулирован Мак Коннелом и Хубелом [3] и позднее был развит и усовершенствован Тимофеевым и др. [4] для исследования динамики биомолекул.

В простой форме основы этого метода и его применение к спин-меченым макромолекулам изложены в работе [5].

В рамках метода получаются два важных параметра: характеристическое время вращения макромолекулярного сегмента τ и параметра S . Физический смысл S состоит в том, что он определяет, какая часть дипольного электрон-ядерного взаимодействия усредняется вращением метки, а какая часть — вращением самого сегмента. Он характеризует пространственные (стерические) ограничения подвижности метки и связан с углом прецессии метки относительно макромолекулярного сегмента соотношением:

$$S = (1/2)(\cos^2 \alpha + \cos \alpha).$$

Для спиновой метки, жестко связанной с макромолекулой, $S=1$, $\alpha=0$. Уменьшение S соответствует увеличению угла прецессии, и при $S=0$ метка вращается свободно и изотропно, ее движение не связано с сегментальным движением и полностью усредняет дипольное электрон-ядерное взаимодействие.

Этим методом были исследованы сегментальные движения в спин-меченых макромолекулах поливинилпиридина, поливинилпирролидона, поликапролактама, хитозана, сополимера терефталевой кислоты и декандиола [5, 6].

Величина τ не зависит от структуры спиновой метки, т. е. τ характеризует движение самих макромолекулярных сегментов, а не спиновой метки. Для первых трех полимеров в разбавленных растворах в эталоне при 25° С эти времена равны соответственно 3,3, 4,4 и 8,0 нс.

Зависимость τ от вязкости растворителя (в смесях этанол—глицерин) подчиняется соотношению Стокса—Эйнштейна, откуда можно рассчитать гидродинамические радиусы сегментов r ; для первых трех полимеров они равны 14,0, 15,5 и 18,0 Å.

Параметр S зависит от строения спиновой метки: чем более жестко метка связана с полимерным сегментом, тем сильнее ограничено самостоятельное, независимое движение метки и тем ближе значение S к единице.

И τ , и S зависят от температуры. Так, в поливинилпиридине энергия активации вращательного движения сегментов составляет 4,4 ккал/моль, предэкспоненциальный фактор τ_0 имеет нормальное значение $2 \cdot 10^{-13}$ с. Параметр S уменьшается от 0,78 до 0,44 при повышении температуры от —20 до 60° С. Это соответствует увеличению угла прецессии α от 30 до 56° и свидетельствует о том, что амплитуда движения спиновой метки увеличивается.

Физическая структура и ориентационная динамика сегментов чувствительны также к качеству растворителей. Например, для поликапролактама вода является плохим растворителем и макромолекулярный клубок в воде упакован более плотно. Это соответствует ограниченной свободе движения спиновой метки и увеличению параметра S . В хороших растворителях (этанол, бутанол) макромолекулярные клубки менее плотны, поэтому спиновая метка обладает большей свободой движения и S умень-

шается, а α увеличивается [5]. Аналогичным образом было исследовано поведение макромолекулы вблизи температуры расслаивания и показано, что вблизи расслаивания макромолекулярные клубки сжимаются [5].

Информация о локальной плотности мономерных звеньев в клубке и о трансляционной диффузии сегментов получается из уширения линий ЭПР спиновых меток, обусловленного дипольным и обменным взаимодействиями их неспаренных электронов. Дипольное взаимодействие реализуется в системе с низкой молекулярной подвижностью и дает информацию о локальной концентрации и статическом распределении парамагнитных частиц. Обменное взаимодействие, модулированное столкновениями (или, лучше сказать, встречами) радикалов — спиновых меток или спиновых зондов, позволяет измерять коэффициенты трансляционной диффузии.

Оба эти вклада в уширение линий пропорциональны концентрации парамагнитных частиц, и проблема их разделения и независимого измерения решена экспериментально (см. гл. VII).

В системах с низкой молекулярной подвижностью (коэффициент диффузии $D \leq 1 \cdot 10^{-7}$ см²/с) приведенное уширение линий ЭПР $\delta H/c$ (c — концентрация спиновых меток) не зависит от коэффициента диффузии и определяется дипольным взаимодействием. При статистическом распределении спиновых меток или зондов

$$\delta H/c = (3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-20} \text{ Э/см}^3$$

и отклонения от этой величины обусловлены неоднородностью распределения. Они показывают, насколько локальные концентрации спинов отличаются от средних.

Локальная концентрация меток в молекулярном клубке соответствует их концентрации в малом элементе объема вблизи выбранной спиновой метки (рис. XIII.1). Радиус R этой локальной сферической области составляет приблизительно 30 Å и соответствует расстоянию, на котором дипольный вклад в ширину линии центральной метки от спиновых меток на границе сферы сравним с самой шириной линии, т. е. около 1 Э. Объем этой области обычно значительно меньше объема макромолекулы.

Метод разделения дипольного и обменного уширений был использован для исследования физической структуры и молекулярной динамики макромолекул поливинилпиридина.

Сравнение средних и локальных плотностей мономерных звеньев в клубке макромолекулы поливинилпиридина дано в табл. XIII.1. Из сравнения их следует несколько выводов.

Во-первых, локальные концентрации мономерных звеньев в клубке мало зависят от молекулярной массы полимера, т. е. от размеров клубка. Во-вторых, для больших макромолекул локальные плотности в 5—6 раз превышают средние (в согласии с гауссовой моделью клубка). В-третьих, локальные концентрации почти не зависят от температуры, т. е. распределение звеньев

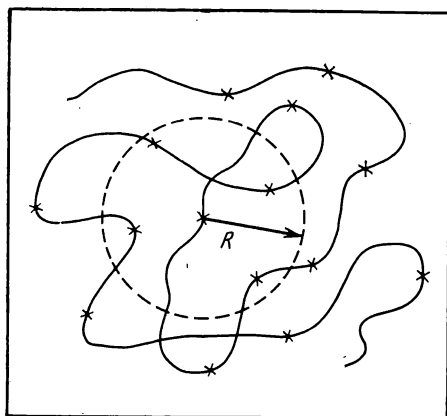


Рис. XIII.1. Схематическое представление сферы радиуса R с локальной концентрацией спиновых меток (показаны крестики)

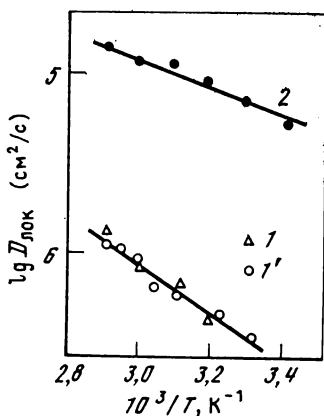


Рис. XIII.2. Зависимость коэффициента локальной трансляционной диффузии от температуры

1 — спиновая метка; 2 — спиновый зонд, молекулярная масса $5 \cdot 10^4$ (1) и $25 \cdot 10^4$ (1')

в клубке и размеры клубка мало зависят от температуры; только при очень низких температурах в замороженных растворах (77 К) эти изменения становятся значительными. Они не зависят также от концентрации полимера (до 4—5%); это означает, что они относятся к индивидуальным, невзаимодействующим клубкам макромолекул.

Таблица XIII.1. Средние $\langle \rho \rangle$ и локальные $\rho_{\text{лок}}$ плотности мономерных звеньев в поливинилпиридине (этанол, 20° С, 1%-й раствор)

$M \cdot 10^4$	$\langle \rho \rangle$, моль/л	$\rho_{\text{лок}}$, моль/л	$\rho_{\text{лок}}$, моль/л (77 К)
25	0,05	0,30	0,40
5	0,20	0,28	0,36

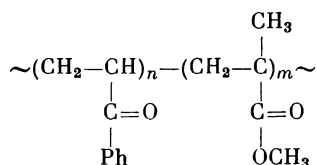
При высоких температурах (выше 20° С) в разбавленных растворах основной вклад в уширение линий ЭПР дает обменное внутримолекулярное взаимодействие, из которого определяются константы скорости встреч спиновых меток и коэффициенты локальной внутримолекулярной диффузии сегментов, к которым присоединены метки. Сравнение коэффициентов диффузии сегментов (спиновых меток) и спиновых зондов показано на рис. XIII.2. Диффузия сегментов происходит, по меньшей мере на порядок медленнее, чем диффузия спиновых зондов. Коэффициенты сегментальной диффузии почти не зависят от молекулярной массы макромолекулы. Энергия активации сегментальной диффу-

зии (8,4 ккал/моль) значительно превышает энергию активации диффузии зондов (3,3 ккал/моль) [5].

Итак, ЭПР спин-меченых макромолекул дает информацию о структуре и динамике индивидуальных клубков макромолекул в растворе. Метод позволяет ответить на вопросы, свертывается ли полимерная цепь в клубок и при каких условиях; как ведет себя клубок при различных воздействиях: изменении вязкости и термодинамического качества растворителя, концентрации, температуры.

Для исследования динамики макромолекул широко используются также люминесцентные метки. В одном варианте этого метода исследуется тушение люминесценции меток или тушение возбужденных состояний, детектируемое по оптическому поглощению.

Например, в сополимере винилфенилкетона с метилметакрилатом при лазерном фотовозбуждении образуются триплетные



состояния группы PhCO, которые тушатся добавками нафталина или бифенила [7, 8]. Константы скорости тушения в растворе бензола при 25° С равны соответственно $2 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^9$ л/(моль·с). При тех же условиях мономер — винилфенилкетон — в триплетном состоянии также тушится нафталином и бифенилом с константами скорости $5 \cdot 10^9$ и $2 \cdot 10^9$ л/(моль·с).

Тушение является диффузионно-контролируемым процессом, поэтому практическое равенство констант тушения в растворе полимера и мономера означает, что клубки макромолекул полностью проницаемы для молекул тушителей, а коэффициенты диффузии тушителей в клубке такие же, как и в растворе мономерных молекул.

Оригинальный физический метод исследования локальной, маломасштабной динамики макромолекул в растворе дан в работах [9—11]. Он основан на исследовании деполяризации оптического излучения люминесцентных меток, введенных в макромолекулу, и измеряет времена локальных переориентаций и поворотов структурных элементов макромолекулы. В качестве люминесцентной метки чаще всего используется молекула антрацена, которая присоединяется химически либо к боковой цепи, либо к концевой группе, либо вводится в основную цепь макромолекулы. Методы присоединения люминесцентных меток к различным макромолекулам и методы синтеза полимеров с люминесцентными метками хорошо разработаны. Характеристические времена молекулярных движений, измеряемые методом деполяризованной люминесценции, составляют для антраценовой метки $1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-7}$ с.

Метод позволяет сопоставить характеристические времена движений участков основной цепи, боковых групп и концов макромолекул. Так, в макромолекуле полиметилметакрилата, растворенного в метилацетате, при 20° С эти времена равны соответственно 8,3, 3,9 и 3,2 нс; для полистирола, растворенного в толуоле, они равны 8,9, 5,2 и 4,1 нс. Времена движений зависят от массы мономерного звена, от микротаكتичности полимерной цепи, от температуры, термодинамического качества и вязкости растворителя, т. е. от всех причин, изменяющих плотность макромолекулярного клубка [11].

Внутримолекулярная подвижность сильно уменьшается при образовании в макромолекулах внутримолекулярных водородных связей и при сильных гидрофобных взаимодействиях неполярных групп в водных растворах, т. е. при всех взаимодействиях, которые увеличивают внутримолекулярные контакты и сжимают клубок.

Разрушение внутренней структуры увеличивает подвижность элементов макромолекул; по изменению времени деполяризации люминесценции метки можно детектировать «фазовые» переходы в полиэлектролитных макромолекулах при изменении ионизации, переходы спираль—клубок, клубок—глобула и другие структурно-физические изменения макромолекулы в растворе. Таким же способом можно детектировать взаимодействия макромолекулярных клубков (перепутывание клубков, образование комплексов двух разных макромолекул и т. д.) [11].

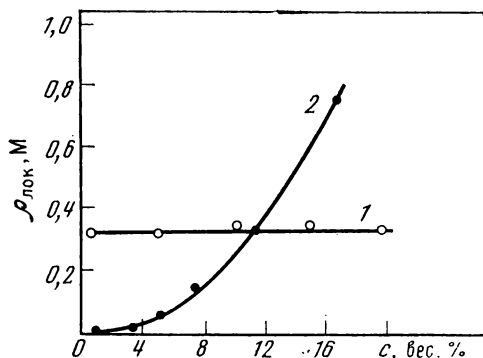
Методы деполяризации люминесценции измеряют локальную вращательную динамику; ту же информацию дает метод спиновых меток. Преимущество последнего состоит в том, что он дает также информацию о распределении плотности мономерных звеньев и о трансляционной динамике в макромолекулярном клубке. Оба метода (спиновых и люминесцентных меток) позволяют измерять характеристические времена локальных маломасштабных движений элементов макромолекул.

Взаимодействие макромолекул

Следующая важная проблема — поведение макромолекулярных клубков при их взаимодействии в концентрированных растворах. Важно знать, какова взаимная проницаемость клубков, как изменяются локальные плотности мономерных звеньев молекулы-хозяина и молекул-гостей, как изменяется молекулярная динамика в объединенных макромолекулярных клубках.

Чтобы ответить на эти вопросы, необходимо исследовать дипольное и обменное уширения линий ЭПР в концентрированных растворах немеченых макромолекул в присутствии малых количеств меченых макромолекул [5, 12]. В первом случае уширение линий ЭПР обусловлено как внутри-, так и межмолекулярным взаимодействием спиновых меток. Во втором случае только внутримакромолекулярное взаимодействие индуцирует уширение.

Рис. XIII.3. Локальные концентрации мономерных единиц макромолекулы-хозяина (1) и макромолекул-гостей (2) в макромолекулярном клубке как функция общей концентрации макромолекул в растворе (поливинилпиридин, 20° С, этанол)



Разделяя дипольные и обменные вклады во внутри- и межмолекулярное уширения, можно определить локальные плотности звеньев макромолекул-хозяев и макромолекул-гостей.

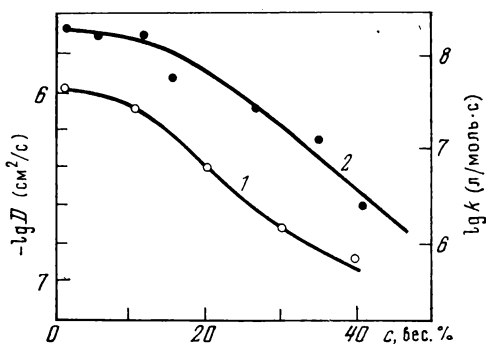
Эти результаты показаны на рис. XIII.3. Как и в изолированных макромолекулах, локальная плотность мономерных звеньев макромолекулы-хозяина в 5—6 раз выше средней плотности мономерных звеньев в клубке. При увеличении концентрации полимера в растворе локальная плотность мономерных звеньев макромолекулы-хозяина почти не изменяется, т. е. макромолекулярный клубок — его размеры и плотность — нечувствителен к присутствию других макромолекул. Локальная плотность мономерных звеньев макромолекул-гостей монотонно увеличивается с увеличением концентрации полимера в растворе. При концентрации ~ 10 вес. % полимера локальные плотности мономерных звеньев макромолекул-гостей и макромолекул-хозяев сравнимы, т. е. при этой концентрации достигается взаимное проникновение и существенное перекрывание макромолекулярных клубков. При более высоких концентрациях локальная плотность мономерных звеньев макромолекул-гостей превосходит локальную плотность звеньев макромолекулы-хозяина и объем макромолекулы-хозяина заполняется с избытком мономерными звеньями макромолекул-гостей.

Зная обменный вклад в уширение линий ЭПР и локальные концентрации спиновых меток, нетрудно найти коэффициенты локальной трансляционной диффузии сегментов в объединенном макромолекулярном клубке и энергии активации локальной диффузии. Их зависимости от концентрации полимера даны в табл. XIII.2 и на рис. XIII.4.

Коэффициенты локальной диффузии сегментов уменьшаются пропорционально увеличению локальной плотности мономерных звеньев в макромолекулярном клубке. Пока локальная плотность постоянна, коэффициент диффузии тоже почти постоянен (см. рис. XIII.4). При концентрации 10—15 вес. %, когда макромолекулярные клубки перекрываются, общая локальная плотность мономерных звеньев в полимерном клубке возрастает и

Рис. XIII.4. Коэффициенты локальной трансляционной диффузии сегментов (1) и константы скорости обрыва кинетических цепей (2) как функция концентрации макромолекул в растворе

1 — поливинилпиридин, 20° С, этанол; 2 — полиметилметакрилат в метакрилате, 22° С



коэффициент локальной диффузии уменьшается. Уменьшение коэффициента локальной диффузии сегментов симбатно уменьшению константы скорости обрыва в радикальной полимеризации (см. рис. XIII.4). Эта аналогия означает, что рекомбинация макрорадикалов управляется локальной сегментальной диффузией в перекрывающихся макромолекулярных клубках. Скорость процессов запутывания (или распутывания) макромолекулярных клубков также определяется локальной сегментальной подвижностью в клубках.

Таблица XIII.2. Энергии активации E_D и предэкспоненциальные множители D_0 коэффициента локальной трансляционной диффузии

Концентрация полимера, %	E_D , ккал/моль	D_0 , см ² /с	Концентрация полимера, %	E_D , ккал/моль	D_0 , см ² /с
1,0	8,7	0,5	25,6	8,9	0,8
5,5	8,0	0,3	32,5	9,5	0,8
11,3	8,6	0,5			

Аналогичную информацию дает ЯМР спин-меченых макромолекул [13]. Он основан на исследовании парамагнитного уширения линий ЯМР макромолекул, индуцированного спиновыми метками. На примере спин-меченого поливинилпиридина показано, что для гибкоцепных полимеров доступность звеньев макромолекулы относительно спиновых меток чужих макромолекул такая же, как и по отношению к низкомолекулярному радикалу-зонду и к собственным спиновым меткам. Другими словами, клубки макромолекул свободно проникают друг в друга.

Прямая информация о динамике взаимного проникновения макромолекулярных клубков получена методом светорассеяния [14—16]. Идея метода состоит в следующем. При импульсном (лазерном) фотоллизе или импульсном радиоллизе разбавленных растворов полимеров происходит деструкция некоторых макромолекул (в простейшем случае на две части).

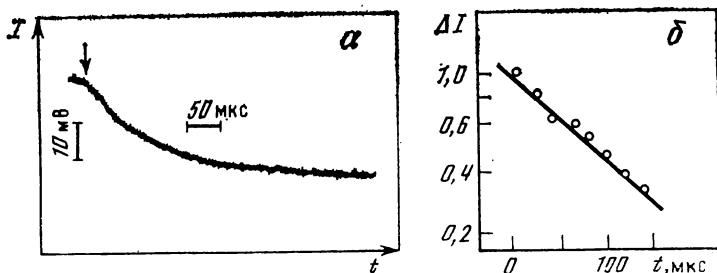


Рис. XIII.5. Кинетика спада интенсивности светорассеяния I (а) и полулогарифмическая зависимость $\Delta I(t)$ (б) после импульсного фотолиза

Стрелка показывает момент вспышки

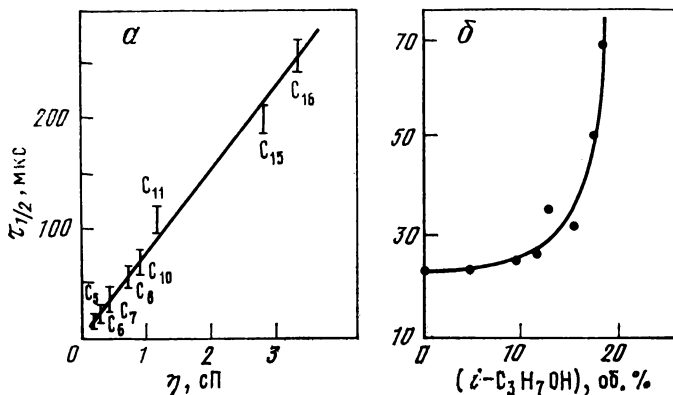


Рис. XIII.6. Зависимость $\tau_{1/2}$ от вязкости η растворителя (углеводородов C_5 — C_{16}) (а) и объемной доли изопропанола в гексане (б) (22°C)

Это приводит к тому, что в одном клубке оказываются перепутанными две макромолекулы. Далее происходит разделение, распутывание клубков, так что в конечном счете вместо одного большого клубка появляются два клубка меньших размеров. Уменьшение интенсивности светорассеяния за счет уменьшения размеров рассеивающих полимерных клубков детектируется как функция времени (рис. XIII.5). Кинетическая кривая спада интенсивности рассеянного света описывается кинетическим уравнением первого порядка. Константа скорости k (или обратное ей характеристическое время распутывания клубков $\tau_{\text{кл}}$) определяется из кинетики спада интенсивности рассеяния (рис. XIII.5, б):

$$k = (\tau_{\text{кл}})^{-1} = 0,693(\tau_{1/2})^{-1},$$

где $\tau_{1/2}$ — время спада интенсивности светорассеяния наполовину.

Скорость распутывания клубков лимитируется локальными маломасштабными движениями элементов макромолекулы в клуб-

ке. Процесс распутывания (или, наоборот, запутывания) осуществляется как последовательность множества элементарных трансляционных перемещений малых участков макромолекулы. По этой причине время распутывания зависит от вязкости и термодинамического качества растворителя: оно увеличивается, когда клубок сжимается и становится более плотным. Примеры таких зависимостей даны на рис. XIII.6: $\tau_{1/2}$ растет с повышением вязкости растворителя и ухудшением его «качества» (за счет добавки изопропанола к гексану). Для поливинилфенилкетона с $M = 1,5 \cdot 10^{-6}$ $\tau_{1/2}$ в бензоле составляет 52 мкс, в диоксане — 90 мкс [16].

Распутывание клубков управляется локальной микродинамикой, и время распутывания должно определяться локальной плотностью мономерных звеньев в клубке. Как было показано методом ЭПР спин-меченых макромолекул (см. предыдущие разделы), локальная плотность мало зависит от молекулярной массы макромолекулы. Отсюда следует, что время распутывания также должно слабо зависеть от молекулярной массы. Этот вывод подтверждается экспериментально. Например, в растворах поливинилфенилкетона $\tau_{1/2}$ лишь незначительно возрастает с увеличением молекулярной массы по закону $\tau_{1/2} \sim M^{0,2}$ [17].

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

Структура и динамика макромолекул в значительной степени управляют поведением макромолекул в процессах полимеризации, поликонденсации, сшивания [18], кристаллизации (см. гл. I) и т. д. Физическая структура и динамика макромолекул в растворе должны проявляться также и в окислительных процессах.

Кинетические режимы окисления

Окисление низкомолекулярных углеводородов в жидкой фазе и полимеров в твердой фазе является цепным процессом с квадратичной гибелью кинетических цепей. Скорость его зависит от концентрации окисляющего субстрата и скорости инициирования по закону $w \sim u_i^{1/2} [\text{РН}]$ (см. гл. VI). Однако эти общие и надежно установленные закономерности не выполняются при окислении полимеров в растворе. Это видно из табл. XIII.3, в которой приведены экспериментальные результаты по кинетике окисления полимеров в растворе [19]. Скорость окисления пропорциональна $w_i^n [\text{РН}]^m$, где $1 \geq n \geq 0,5$; $0 \leq m \leq 1$. Напомним, что при квадратичном обрыве кинетических цепей $n = 0,5$, $m = 1$, а при линейном обрыве $n = 1$, $m = 1$.

Необычные кинетические закономерности окисления полимеров в растворе свидетельствуют о том, что важную, определяющую роль здесь играют структура и динамика макромолекул.

Исходя из структуры и динамики макромолекул, можно предсказать следующие кинетические режимы окисления.

Таблица XIII.3. Кинетические закономерности окисления полимеров в растворе

Полимер	Растворитель	T, К	Концентрация полимера [РН], моль/л	Показатели в уравнении кинетического закона $w = w_i^n [РН]^m$	
				n	m
Полиэтилен	C ₆ H ₅ Cl	391	0,1—3	1	0,37
Полипропилен	C ₆ H ₅ Cl	384	0,1—1,3	1	0,55
изотактический	C ₆ H ₆	373—403	0,8—4,0	0,58	0,73
атактический	C ₆ H ₅ Cl ₃	353—373	0,05—0,25	0,85	0,37
	C ₆ H ₅ Cl ₃	353—373	0,25—1,50	0,85	0,12
Полистирол	C ₆ H ₅ Cl	333	0,05—0,9	0,75	0,34
Полистирол					
M = 10 ⁴	C ₆ H ₅ Cl	298	0,1—1,0	0,9	0,62
M = 10 ⁵	C ₆ H ₅ Cl	298	0,1—1,0	0,96	0

1. При очень малых концентрациях полимера клубки макромолекул в растворе изолированы и не перекрываются. Если скорости инициирования малы, то реализуется такая преимущественная ситуация, когда в макромолекулу попадает лишь один радикал инициатора, зарождающий кинетическую цепь. Тогда в клубке макромолекулы развивается лишь одна кинетическая цепь, т. е. окисление локализовано преимущественно в одном клубке. Диффузия клубков в растворе и их перепутывание — медленный процесс, поэтому квадратичная гибель кинетических цепей подавлена. Напротив, диффузия низкомолекулярных радикалов инициатора и их миграция в клубок — процесс быстрый, поэтому в этих условиях происходит линейный обрыв кинетических цепей на радикалах инициатора.

Развитие кинетической цепи локализовано в одном клубке, и скорость продолжения пропорциональна локальной концентрации (или плотности) мономерных звеньев в клубке; последняя, как было показано в предыдущем разделе, для больших макромолекул не зависит от концентрации полимера. По этой причине скорость окисления в этом режиме не должна зависеть от концентрации полимера.

2. При малых концентрациях полимера и больших скоростях инициирования в каждый клубок может попадать несколько радикалов инициатора, так что в каждом клубке может развиваться несколько кинетических цепей. В этих условиях обрыв цепей квадратичен, хотя окисление локализовано по-прежнему в одном клубке и скорость его не должна зависеть от концентрации полимера.

3. При больших концентрациях полимера клубки сильно перекрываются, локальная плотность мономерных звеньев макромолекулы-хозяина изменяется мало, а плотность мономерных

звеньев молекул-гостей монотонно возрастает при увеличении концентрации полимера. В этих условиях преобладают межмолекулярная передача кинетических цепей и их квадратичный обрыв.

Таким образом, можно предсказать три предельных кинетических режима:

w_i мало	$[PH]$ мало	$w \sim w_i [PH]^0$
w_i велико	$[PH]$ мало	$w \sim w_i^{0,5} [PH]^0$
w_i любое	$[PH]$ велико	$w \sim w_i^{0,5} [PH]^1$

В зависимости от w_i и концентрации полимера могут реализоваться не только эти предельные, но и любые промежуточные режимы. По этой причине экспериментальные значения n и m (см. табл. XIII.3) принимают промежуточные значения между 0,5 и 1 (для n) и между 0 и 1 (для m).

Более того, можно предсказать, что кинетические закономерности будут зависеть также от термодинамического качества растворителя. В хорошем растворителе клубки при увеличении концентрации полимера будут сжиматься, в плохом — расширяться. В первом случае локальная концентрация мономерных звеньев в клубке будет возрастать, во втором — уменьшаться. Далее, конкуренция внутри- и межмолекулярного продолжения кинетических цепей зависит от того, насколько хорошо клубки проникают друг в друга и перепутываются; в свою очередь, это свойство зависит от физической структуры и динамики клубка, от температуры и растворителя. Таким образом, кинетические закономерности окисления полимеров в растворах нельзя рассматривать без анализа структуры и динамики макромолекул.

Закономерности автоокисления полимеров в растворе в принципе не должны отличаться от закономерностей инициированного окисления. Различие может состоять лишь в том, что при разветвлении кинетических цепей даже в очень разбавленных растворах полимеров в каждом клубке может развиваться несколько кинетических цепей; другими словами, обрыв цепей при автоокислении должен быть преимущественно квадратичным. Зависимость же от концентрации полимера такая же, как и при инициированном окислении: $m = 0$ в разбавленных растворах и $m = 1$ в концентрированных. В расплавах полимеров должно быть $n = 0,5$ и $m = 1$, т. е. их окисление должно происходить так же, как и окисление углеводов в жидкой фазе. Эти предсказания подтверждены экспериментально [20, 21].

Клубки макромолекул, как было показано в предыдущем разделе, свободно проницаемы для низкомолекулярных частиц, в том числе для ингибиторов и стабилизаторов. Поэтому линейный обрыв кинетических цепей на ингибиторе и подавление вырожденного разветвления в растворах (и в расплавах) полимеров происходит так же, как и в жидкофазном окислении низкомолекулярных органических веществ. Торможение окислительных процессов и защитное действие ингибиторов определяются их химической реакционной способностью.

Для характеристики защитного действия ингибиторов необходимо знать константы скоростей всех элементарных реакций, составляющих кинетическую схему ингибированного окисления. Часть этих констант относится к полимеру и его радикалам, другая часть — к ингибитору и ингибиторным радикалам. Поиск новых ингибиторов требует хорошо налаженной и производительной системы их тестирования, способной быстро и надежно определять константы скоростей основных реакций с участием ингибитора и ингибиторного радикала.

Реакционная способность макромолекул и макрорадикалов в растворах

В табл. XIII.4 приведены константы скорости отрыва атома водорода низкомолекулярными алкоксильными и перекисными радикалами от макромолекул и их низкомолекулярных аналогов в растворе [19]. Из сравнения полиэтилена и полипропилена с их низкомолекулярными аналогами следует, что реакционная способность связей C—H в них одинакова; различия в константах скорости не более чем в 2—3 раза, что не превышает ошибку в определении констант.

Таблица XIII.4. Константы скорости реакций радикалов $\text{RO}\cdot$ и $\text{R}\dot{\text{O}}_2$ с макромолекулами и низкомолекулярными аналогами в растворе

Полимер или углеводород	Радикал	Растворитель	T, K	k , л/(моль·с)
Полиэтилен	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}_2$	Кумол	388	0,12
n-Декан	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\dot{\text{O}}_2$	Хлорбензол	388	0,06
Полипропилен	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}_2$	»	363	0,98
2,6,10,14-Тетраметилпента- декан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}_2$	»	363	0,58
2-Метилбутан	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}\dot{\text{O}}_2$	2-Метилбутан	363	0,35
Полипропилен	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\dot{\text{O}}_2$	Хлорбензол	363	3,3
2,6,10,14-Тетраметилпента- декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\dot{\text{O}}_2$	»	363	2,1
Полипропилен	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}$	Бензол	318	137
2,2,4-Триметилпентан	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\dot{\text{O}}$	»	318	300
Полистирол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}_2$	Кумол	353	0,10
Кумол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\dot{\text{O}}_2$	»	353	4,2

Исключением является лишь полистирол, для которого константа скорости на порядок меньше, чем для его аналога — кумола. Причина различия состоит, по-видимому, в том, что в полистироле после отрыва атома водорода от третичного углерода пространственные ограничения, создаваемые соседним и фенильными кольцами, не разрешают полную перегибридизацию связей от sp^3 к sp^2 ; в кумоле такая перегибридизация происходит беспре-

пятственно (более подробно вопрос о значении перегибридизации обсуждался ранее, см. гл. V).

В работе [22] показано, что реакционная способность связей С—Н полиэтилена и низкомолекулярных парафинов по отношению к кумилоксильному радикалу одинакова. Аналогичный результат был получен в работе [23]: константы скорости и энергии активации реакций нитроксильного радикала с полиэтиленом, *n*-гептаном и гексадеканом одинаковы и не зависят от их молекулярной массы.

Таким образом, кинетические особенности процессов окисления и стабилизации полимеров и в растворе, и в твердом состоянии связаны не с различиями в химической реакционной способности «больших» и «малых» молекул, а с молекулярной динамикой макромолекул.

ДЕСТРУКЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСПЛАВЕ

Традиционный взгляд на переработку полимеров как на реологическую проблему, в которой течение расплава рассматривается как поток химически неизменной вязкоупругой жидкости, нереалистичен. Как показала практика, многие полимеры вообще не могут быть подвергнуты переработке в отсутствие ингибиторов или стабилизаторов — настолько значительны химические изменения макромолекул в расплаве.

Переработка полимеров в расплаве включает сложную совокупность термических и термоокислительных процессов, осложненную механической деструкцией макромолекул; при этом, как правило, все процессы происходят в градиентах температуры, вязкости, концентрации растворенного кислорода и при переменных механических напряжениях. По этой причине вряд ли имеет смысл говорить о химической физике переработки как о точной и строгой науке; можно установить лишь некоторые закономерности процессов и на их основе сформулировать определенную диагностику режимов переработки и их химических следствий с целью выбора наиболее безвредных и безопасных для полимера режимов.

На рис. XIII.7 приведены изменения характеристической вязкости расплава полиэтилена во времени при разных температурах и двух режимах переработки: без механических напряжений и при воздействии их [24]. Сложность изменений и их сильное отличие в этих двух случаях — доказательство сложной конкуренции элементарных реакций сшивания и деструкции макромолекул.

Для простейшего модельного описания кинетики изменения молекулярной массы достаточно отобрать ключевые, обобщенные реакции и пренебречь большинством второстепенных реакций. Так, изменение молекулярной массы (или числа макромолекул) при переработке полиэтилена можно описать следующей

кинетической схемой [25]:

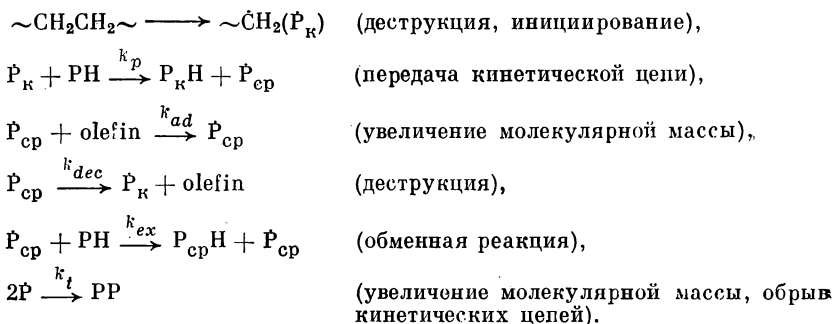


Схема включает рождение концевых макрорадикалов $\dot{\text{P}}_{\text{K}}$ (инициирование), передачу кинетической цепи (трансформацию концевого радикала в срединный $\dot{\text{P}}_{\text{CP}}$), присоединение $\dot{\text{P}}_{\text{CP}}$ к двойной связи, т. е. к концевой группе макромолекулы, распад срединных макрорадикалов и, наконец, обрыв кинетической цепи путем рекомбинации или диспропорционирования макрорадикалов $\dot{\text{P}}$ ($\dot{\text{P}} = \dot{\text{P}}_{\text{K}}$ или $\dot{\text{P}}_{\text{CP}}$). Реакции деструкции снижают молекулярную массу (увеличивают число макромолекул), реакции присоединения уменьшают число макромолекул, реакции передачи цепи и обмена фиксируют изменения в молекулярных массах, создавшиеся в предыдущих реакциях.

При длинных кинетических цепях из анализа этой упрощенной кинетической схемы следует, что изменение числа макромолекул n определяется уравнением

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{w_i}{k_t} \right)^{1/2} (k_{dec} - k_{ad}[\text{olefin}]), \quad (\text{XIII.1})$$

из которого ясно, что при $k_{dec} > k_{ad}[\text{olefin}]$ $dn/dt > 0$ и преобладают процессы деструкции: при обратном соотношении скоростей k_{dec} и $k_{ad}[\text{olefin}]$ $dn/dt < 0$, т. е. преобладают процессы сшивания.

Константы k_{dec} и k_{ad} имеют разную температурную зависимость, поэтому знак dn/dt в уравнении (XIII.1) может зависеть от температуры. Пример показан на рис. XIII.8: при 22° С величина, обратная молекулярной массе (и пропорциональная числу макромолекул n), уменьшается во время деформирования полиэтилена в ротационном вискозиметре, т. е. $dn/dt < 0$ и преобладает сшивание макромолекул. С ростом температуры быстро возрастает константа k_{dec} , и при 240° С $dn/dt > 0$, т. е. доминирует деструкция макромолекул.

Из уравнения (XIII.1) следует, что соотношение вкладов деструкции и сшивки зависит от концентрации двойных связей в полиэтилене. Эксперимент подтвердил это предсказание: при уменьшении концентрации двойных связей в полиэтилене деструкция начинает преобладать над сшиванием [24]. Более того, имеется

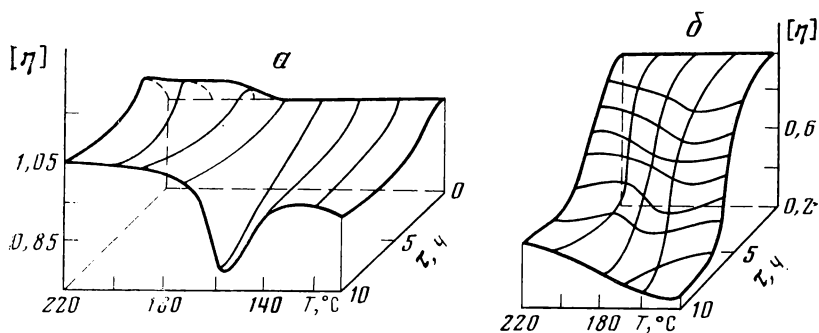


Рис. XIII.7. Изменение характеристической вязкости расплава полиэтилена во времени при различных температурах

a — в присутствии кислорода; *b* — в присутствии кислорода в условиях механической деформации расплава

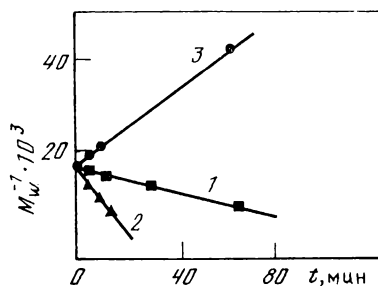


Рис. XIII.8. Зависимость обратной величины молекулярной массы от длительности деформирования полиэтилена в расплаве при 240 (1), 180 (2) и 22° С (3)

количественная корреляция между числом двойных связей, исчезнувших в процессе переработки, и изменением числа макромолекул [26].

В поливинилхлориде, как известно, концентрация двойных связей исключительно высока, более того, она возрастает при переработке; по этой причине этот полимер только сшивается. Напротив, полиизобутилен, в котором двойные связи отсутствуют, при переработке только разрушает [27]. Соотношение вкладов разрушения и сшивания зависит также от механических напряжений при переработке. В уравнении (XIII.1) из двух констант — k_{dec} и k_{ad} — только k_{dec} зависит от механических воздействий; по этой причине величина (а часто и знак) dn/dt зависит от режимов переработки и интенсивности механических деформаций расплава. Направление этих зависимостей можно предсказать.

Нетрудно также предсказать другой важный и экспериментально наблюдавшийся эффект — отрицательную энергию активации разрушения при переработке в условиях реологической деформации расплава. Так, при экструзии полиизобутилена разрушения его при 120° С происходит в 5 раз медленнее, чем при 80° С, что соответствует отрицательной энергии активации около 11 ккал/моль. Причина эффекта — уменьшение вязкости расплава при повышении температуры. При этом увеличивается молеку-

лярная подвижность, ускоряется релаксация; механически напряженных макромолекул и снижается вероятность их разрыва.

Нетрудно также предсказать влияние скорости переработки и других реологических факторов на соотношение сшивания и деструкции. Очевидно также, что пластификаторы будут снижать вклад деструкции, а наполнители — увеличивать его. Присутствие кислорода резко увеличивает вклад деструктивных процессов, однако часто переработка происходит в условиях, когда диффузия кислорода сильно ограничена и тогда кислородный эффект будет пренебрежимо мал. Его вклад будет зависеть от реологических параметров переработки и присутствия ингибиторов. Добавки ингибиторов — акцепторов пероксидных макрорадикалов — будут подавлять деструктивные процессы, индуцированные кислородом, однако они малоэффективны в отсутствие кислорода. Напротив, добавки акцепторов алкильных макрорадикалов будут подавлять процессы сшивания.

Химическое поведение перерабатываемых полимеров можно прогнозировать, учитывая не только радикальные превращения, но и гетеролитические (гидролиз, алкоголиз и др.). Последние реакции особенно важны для полимеров, полученных методами поликонденсации; для стабилизации их при переработке можно использовать принципы акцептирования, рассмотренные в гл. VII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука. 1964. 392 с.
2. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 520 с.
3. Hubbell W., McConnell H. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. Vol. 93. P. 314—326.
4. Timofeev V., Dudich I., Sukulev Yu., Neslin R. // FEBS Lett. 1978. Vol. 89. P. 191—197.
5. Buchachenko A., Wasserman A. // Pure and Appl. Chem. 1982. Vol. 54. P. 507—520.
6. Sundholm F., Wasserman A., Barashkova I. et al. // Europ. Polym. J. 1984. Vol. 20. P. 733—738.
7. Beck G., Dobrowolski G., Kiwi J., Schnabel W. // Macromolecules. 1975. Vol. 8. P. 9—11.
8. Kiwi J., Schnabel W. // Ibid. P. 430—435.
9. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. С. 2488—2493.
10. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г. // Там же. 1973. Т. 15. С. 2538—2548.
11. Олейник Э. Ф., Бучаченко А. Л., Ануфриева Е. В. Спектроскопические методы исследования полимеров. М.: Знание, 1975. 64 с.
12. Buchachenko A., Wasserman A., Alexandrova T. // Molecular motion in polymers by ESR / Ed. R. Boyer, S. Keinath. Harwood: Acad. Publ., 1980. P. 33—61.
13. Сысоева Н. А., Маслович Н. Н., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1980. Т. 22. С. 2065—2069.
14. Beck G., Kiwi J., Lindenau D., Schnabel W. // Europ. Polym. J. 1974. Vol. 10. P. 1069—1075.
15. Beck G., Lindenau D., Schnabel W. // Ibid. 1975. Vol. 11. P. 761—766.
16. Tagawa S., Schnabel W. // Makromol. Chem. 1979. Bd. 180. S. 2371—2380.

17. *Lindenau L., Beck G., Kiwi J., Schnabel W.* // Degradation and stabilization of polyolefins: 15th Prague Symp. Prague, 1975. P. 170—172.
18. *Платэ Н. А.* Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Химия, 1968. 350 с.
19. *Денисов Е. Т.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1090—1118.
20. *Федорова В. В., Харитонов В. В.* // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 866—872.
21. *Гольдберг В. М., Паверман Н. Т., Акутин М. С., Кашина Т. Н.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1978. Т. 20. С. 1259—1264.
22. *Rado R., Potocek J., Dubrovic V.* // Chem. zvěst. 1971. Sv. 25. S. 327—332.
23. *Склярова А. Г., Бранзоли Ф., Вассерман А. М.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 1972. Т. 14. С. 72—77.
24. *Zamorsky Z.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1976. N 57. P. 17—19.
25. *Гольдберг В. М., Ярыков Б. В., Паверман Н. Г. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1978. Т. 20. С. 2437—2441.
26. *Лаврушин Ф. Г., Гольдберг В. М., Акутин М. С.* // Там же. С. 590—597.
27. *Abbas K. B., Porter R. S.* // Rubber Chem. and Technol. 1977. Vol. 50. P. 723—730.

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Качество полимерного материала характеризуется совокупностью его свойств, определяющих пригодность материала для использования в тех или иных целях. Современная экспериментальная техника позволяет описать свойства материала на всех уровнях: атомно-молекулярном (электронная, рентгенофотоэлектронная и колебательная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов, эмиссионный анализ и т. д.); надмолекулярном (диэлектрическая и механическая релаксация, рентгенография, электронография, аннигиляция позитронов, рассеяние синхротронного излучения и т. д.); макроскопическом (вязкость, прочность, удлинение при разрыве, сопротивление изгибу, электрическому пробую и т. д.).

Однако знание свойств материала в данный момент времени («мгновенные» свойства) оказывается недостаточным, поскольку материал в условиях хранения или эксплуатации разрушается, свойства его изменяются. Предсказание изменений свойств материала во времени составляет задачу прогнозирования.

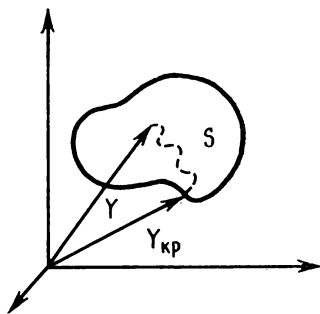
В строгом виде эта задача может быть сформулирована следующим образом [1]. «Мгновенные» свойства материала определяются точкой в многомерном пространстве, в котором каждой из множества осей соответствует какое-либо определенное свойство. Этой точке в многомерном пространстве соответствует радиус-вектор «мгновенных» свойств \mathbf{Y} (рис. XIV.1), а его проекции на оси определяют эти свойства количественно.

Полимерный материал в изделии выполняет определенную функцию, и следовательно, он должен обладать некоторым набором, совокупностью свойств, чтобы быть пригодным для эксплуатации в данном изделии. Это означает, что в многомерном пространстве свойств существует некоторая область S эксплуатационной пригодности материала. Если радиус-вектор \mathbf{Y} находится в этой области, то материал в данный момент времени t удовлетворяет эксплуатационным требованиям и пригоден для выполнения своих функций. Естественно, что для различных материалов и изделий области эксплуатационной пригодности будут различными.

В ходе эксплуатации или хранения материала его свойства изменяются, радиус-вектор \mathbf{Y} перемещается в многомерном про-

Рис. XIV.1. Траектория движения радиуса-вектора свойств Y в пространстве эксплуатационной пригодности S

Вектор $Y_{кр}$ на границе S соответствует выходу материала из области пригодности к моменту t



странстве свойств по разным траекториям и с разной скоростью; и траектории, и скорость зависят от условий эксплуатации. Время нахождения вектора Y в области S — это и есть срок службы материала τ .

Изменение свойств материала вызывается разнообразными причинами. Физические воздействия (приводящие к рекристаллизации, пластификации, деформации) изменяют надмолекулярную структуру и релаксационные свойства материала. Химические воздействия (приводящие к гидролизу, окислению, механодеструкции, радиолузу, озонолизу, фотолизу и т. д.) изменяют молекулярную массу, молекулярно-массовое распределение и химический состав полимера. Кроме того, материал может подвергаться биологическому старению и разрушению под влиянием ферментов, микроорганизмов, грибков и т. д.

Совокупность условий эксплуатации материала можно описать множеством $\{x_i\}$, элементами которого являются температура, давление кислорода, влажность, упругость паров кислот, концентрация озона, интенсивность света или радиации, нагрузка, напряженность электрического поля и т. д.

В реальных условиях каждый из них является функцией времени $x_i(t)$. Таким образом, движение вектора Y в многомерном пространстве свойств зависит от совокупности условий $\{x_i(t)\}$ и времени t :

$$Y(t) = F(\{x_i(t)\}, t).$$

Функция F характеризует траекторию и скорость движения вектора Y и показывает, насколько вектор Y чувствителен к условиям $\{x_i(t)\}$ и времени. Иначе говоря, F есть отклик Y на $\{x_i(t)\}$ и t .

Материал сохраняет эксплуатационную пригодность и работоспособность в условиях $\{x_i(t)\}$ до тех пор, пока вектор Y не достигает границы области S , когда он принимает некоторое предельно допустимое значение $Y_{кр}$. Момент времени τ , когда $Y = Y_{кр}$, является сроком службы материала — величиной, нахождение которой составляет цель прогнозирования.

Путем прогнозирования решаются следующие практически важные проблемы.

1. Выдача рекомендаций по подбору материала, пригодного для эксплуатации в заданных условиях. Радиус-вектор свойств такого материала попадает в область S и находится в ней при этих условиях достаточно долго.

2. Определение условий эксплуатации для данного материала. Для этого необходимо найти область S , которая включала бы радиус-вектор свойств материала.

3. Определение срока службы или работоспособности материала в заданных условиях и в данном изделии (время нахождения радиуса-вектора свойств в области S).

Выбор материала для данного изделия, оптимизация условий его эксплуатации приобретают особую важность в связи с появлением новых материалов и расширением области их применения. Критерий оптимальности требует, чтобы сроки службы изделия и всех составляющих его деталей и материалов были близки. Слишком долговечные материалы не всегда оптимальны, так как они часто имеют высокую себестоимость. Правильное определение срока службы позволяет, с одной стороны, избежать лишних затрат материалов на преждевременную замену изделий, а с другой — не допустить аварийных ситуаций при выходе из строя изделия вследствие того, что оно эксплуатировалось сверх срока работоспособности.

При прогнозировании можно ставить две задачи: определение срока службы материала в заданных условиях и определение гарантийного срока службы изделий данного типа. Первая задача является физико-химической и решается либо теоретически, либо экспериментально на основе результатов модельных или ускоренных испытаний материалов в контролируемых условиях.

При решении второй задачи необходимо учитывать элементы случайности и неконтролируемости условий эксплуатации — непостоянство режима эксплуатации, возможность отклонений в свойствах материала от среднестатистических и т. д. Эта задача относится к области теории надежности и решается методами математической статистики; при этом первая задача предполагается решенной.

Распространена точка зрения, что срок службы материала можно определить экспериментально, моделируя в лабораторных масштабах условия его эксплуатации или хранения. Естественно, что в этом случае нет необходимости знать что-либо о механизме процессов, изменяющих свойства материала, необходимо лишь точно имитировать условия эксплуатации. Однако это удается далеко не всегда. Кроме того, время испытаний «долгосрочных» изделий составляет многие месяцы, а иногда годы, что практически неприемлемо. Поэтому проблема научного прогнозирования приобретает исключительную важность.

Прогнозирование предусматривает экстраполяцию результатов испытания материала при некоторых определенных условиях на другие условия, о поведении материала в которых нет данных. Именно этим отличается задача прогнозирования срока службы

от задачи определения этого срока путем испытания материала в моделируемых условиях.

Задачи прогноза можно решать на трех уровнях; эмпирическом, полуэмпирическом и неэмпирическом. Эмпирическое прогнозирование проводится по результатам испытаний данного материала. Его основой являются математические методы, математическая статистика, факторный анализ, теория планирования эксперимента. Определяемые в ходе такого прогнозирования параметры не имеют заранее определенного физического смысла.

Неэмпирическое прогнозирование основано на химической физике полимерных материалов. Прогнозируемые параметры имеют строгий физический смысл и могут быть рассчитаны теоретически. Фактически все содержание этой книги направлено на неэмпирическое прогнозирование поведения полимерных материалов.

Реальное прогнозирование всегда является полуэмпирическим и содержит в себе элементы и эмпирического, и неэмпирического прогнозирования.

ЭМПИРИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ

Примеры эмпирического прогнозирования многочисленны. Предел прочности при разрыве описывается эмпирическим уравнением

$$P_t = a - bt,$$

которое использовалось для прогнозирования долговечности полиэтилена и полистирола в естественных условиях [2]. Относительное удлинение ε для этих материалов в тех же условиях зависит от времени по уравнению

$$\varepsilon = At^{-c};$$

a , b , A , c — эмпирические константы [3].

Срок работоспособности электроизоляционных материалов прогнозируют с помощью эмпирического уравнения

$$\tau = CE^{-m},$$

где E — потенциал электрического поля, а эмпирические параметры C и m определяются из зависимости $\tau(E)$ в условиях испытаний [4].

Разрушение материалов в условиях действия агрессивных сред описывается обычно эмпирическими уравнениями типа

$$Y = be^{-at},$$

в которых константы a и b находят эмпирически в условиях испытаний [5]. Долговечность определяется как время τ , при котором значение Y становится критическим. Например, относительное удлинение до разрыва ε полиэтиленовых пленок, используемых в качестве соленапроницаемых экранов, изменяется

во время по закону [6]

$$\varepsilon = 631 - 110 \cdot 10^{3,7-10^{-4}} t,$$

где t измеряется в сутках, ε — в %. Значение ε уменьшается во времени и достигает критического значения $\varepsilon = 17\%$, при котором пленка уже непригодна для эксплуатации, так как ее коэффициент проницаемости возрастает до 10^{-3} и происходит фильтрация электролита. Время, при котором $\varepsilon = \varepsilon_{\text{кр}} = 17\%$, составляет долговечность пленки-экрана.

Эмпирическое прогнозирование имеет ограниченную ценность; оно справедливо лишь в условиях испытаний и преследует узкопрактические цели.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ

При полуэмпирическом прогнозировании часть параметров, входящих в математическое описание процесса разрушения, имеет определенный физический смысл. Обычно полуэмпирическое прогнозирование строится на предположении, что механизм разрушения материала можно представить в виде некоторой упрощенной модели.

Простейшим примером полуэмпирического прогноза является уравнение Аррениуса для температурной зависимости срока службы материала:

$$\tau = A \exp(E/RT).$$

Температурная зависимость долговечности материала в условиях механического напряжения σ подчиняется уравнению Журкова (см. гл. VIII):

$$\tau = \tau_0 \exp[(U_0 - \gamma\sigma)/RT],$$

где параметры τ_0 , U_0 и γ определяются из зависимости $\tau(\sigma, T)$ в условиях испытаний. Срок службы материала в условиях излучения обратно пропорционален интенсивности I действующего на него излучения:

$$\tau = BI^{-1}.$$

Важным свойством полимерных материалов является их ползучесть, т. е. необратимая деформация под действием механических напряжений. При прогнозировании ползучести используют эмпирическое уравнение для предельно допустимого значения деформации $\varepsilon_{\text{кр}}$ [7]:

$$\varepsilon_{\text{кр}} = \varepsilon_{\text{экспл}} \left\{ I_0 + \sum_{i=1}^n I_i \left[1 - \exp \left(- \frac{t_{\text{кр}}^{\text{экспл}}}{\tau_{i0}} a_T^{\text{экспл}} \right) \right] \right\}, \quad (\text{XIV.1})$$

в котором экспериментально определяемые параметры — коэффициенты податливости I_0 , I_i и времена запаздывания τ_{i0} , соответствующие приведенной температуре T_0 . Величина $a_T^{\text{экспл}}$ есть

коэффициент в известном релаксационном уравнении Вильямса—Ландела—Ферри:

$$a_T = \exp [c_1 (T_1 - T_0)/c_2 (T_2 - T_0)],$$

а искомой величиной является время $t_{\text{кр}}^{\text{эспл}}$. Уравнение (XIV.1) следует из теории линейной вязкоупругости полимеров, в которой параметрами являются n дискретных времен запаздывания:

$$\tau_i = \tau_{i0}/a_T.$$

Методы эмпирического и полуэмпирического прогнозирования разнообразны [7—10], однако их надежность ограничена. Обычно они пригодны лишь для узкого интервала условий и далекие экстраполяции ненадежны.

Причина заключается прежде всего в неточности уравнений, используемых для экстраполяции. Например, уравнение Аррениуса описывает температурную зависимость константы скорости элементарной реакции, однако скорость сложной реакции, состоящей из совокупности большого числа последовательно и параллельно протекающих элементарных реакций, не должна строго подчиняться уравнению Аррениуса. Поэтому далекая экстраполяция температурной зависимости скорости изменения свойств материала по этому уравнению может приводить к неконтролируемым ошибкам.

Уравнение Журкова для долговечности также не всегда выполняется, и при использовании его в широком интервале нагрузок необходимо изменять значения параметров U_0 и γ . Например, долговечность одного и того же материала в условиях фотооблучения и без него описывается уравнением Журкова, но параметры U_0 и γ для этих двух условий резко различаются.

Другим источником ошибок при полуэмпирическом прогнозировании является изменение лимитирующей стадии процесса, ответственного за изменение свойств материала. Например, если в условиях испытания окисление полимера происходит в кинетическом режиме, а в условиях эксплуатации — в диффузионном, то очевидно, что количественные закономерности изменения свойств материала нельзя экстраполировать от одних условий к другим. Предсказать смену механизма удается далеко не всегда. Кроме того, точность прогноза невелика еще и потому, что необходимо знать константы скорости многих элементарных реакций, коэффициенты диффузии и растворимость кислорода и т. п. (см. гл. VI), однако соответствующие данные имеются не для всех полимерных материалов и не для всех условий.

Другой пример относится к случаю, когда при испытании ингибитор в окисляющемся стабилизированном полимере расходится за счет химических реакций, а в условиях эксплуатации или хранения — за счет физической диффузии, улетучивания или вымывания. Экстраполяция кинетических закономерностей от одного из этих режимов к другому может привести к серьезным ошибкам в определении срока службы материала.

По этой же причине экстраполяция невозможна, если в условиях испытаний процессы, изменяющие свойства материала, протекают изотермически, а в условиях эксплуатации — неизотермически, с нарушенным теплообменом. Предвидеть это обстоятельство удастся не всегда.

Ошибки в прогнозировании могут быть связаны также с существованием критических явлений в цепных и автокаталитических процессах (см. гл. VII). Пусть испытуемый полимерный материал, содержащий ингибитор, подвергается окислению в условиях, когда процесс стационарен, т. е. концентрация ингибитора в полимере превосходит критическую величину. Однако критическая концентрация зависит от температуры, и поэтому в условиях эксплуатации (например, при высоких температурах) она может оказаться достаточно большой, значительно больше, чем концентрация ингибитора в полимере. В этих условиях процесс становится нестационарным и очевидно, что экстраполяция от одного режима к другому с помощью какой-либо аналитической функции, не учитывающей изменение критической концентрации, невозможна. Этот эффект проявляется отчетливо при неравномерном распределении ингибитора, когда в зависимости от условий либо ингибитор способен подавить цепное окисление, либо в полимере развивается фронт реакции, перемещающийся по объему материала и разрушающий его (см. гл. VII).

Изменение констант скорости процессов в зависимости от условий также является источником возможных ошибок в прогнозировании.

Причиной изменения констант скорости и нарушения их количественных соотношений в условиях испытания и эксплуатации может служить также изменение физического состояния материала (выше и ниже T_g , в твердом состоянии и в расплаве). Как показано ранее (см. гл. III—V), кинетика химических превращений чувствительна к структурно-физическим свойствам полимеров и это обстоятельство представляет трудности для прогнозирования.

Анализ причин и источников ошибок прогноза показывает, что большинство их связано с изменением механизма или режима процесса старения при переходе от условий испытания к условиям эксплуатации материала в изделии. Предвидеть эти изменения и учесть их удастся далеко не всегда, и в этом состоит слабость и эмпирических, и полуэмпирических методов прогнозирования.

Рассмотренные причины ошибок отчасти учитываются и компенсируются в комбинированном методе полуэмпирического прогнозирования.

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

В основе комбинированного метода лежит принцип суперпозиции, или аддитивного суммирования изменений свойств материала в разных условиях. Предполагается, что старение и разрушение

материала в любых условиях происходят необратимо, так что изменения свойств материала накапливаются во времени аддитивно.

Для практических целей прогнозирования принцип аддитивности можно представить в еще более простой форме:

$$\sum_i \frac{t_i}{\tau_i} = 1, \quad (\text{XIV.2})$$

где t_i — время эксплуатации материала в условиях i , а τ_i — долговечность материала в тех же условиях. Уравнение (XIV.2) есть по существу условие нормировки «парциальной долговечности». Примеры практического использования его будут даны позже.

Принцип аддитивности в прогнозировании пригоден для любых видов разрушения полимерных материалов; необходимо лишь, чтобы выполнялся сам принцип аддитивности. Для долговечности полимеров в условиях механического разрушения этот принцип выражается известным уравнением Бейли (см. [11]).

С помощью принципа аддитивности даже в сложных случаях задачи прогнозирования могут быть решены. При этом необходимо определять «парциальные долговечности» для каждого из режимов эксплуатации. Это означает, что по принципу аддитивности определяется запас долговечности в одном режиме эксплуатации (в котором работает один механизм разрушения), а затем оставшийся запас долговечности распределяется (тоже по принципу аддитивности) на другие режимы эксплуатации (с другим механизмом разрушения). При использовании комбинированного метода материал попеременно помещается то в условия ускоренных испытаний, то в условия эксплуатации. Метод учитывает все факторы, и потому отпадает необходимость выявлять, какой именно из факторов ответствен за старение материала в условиях эксплуатации. Метод проверен на примере термоокислительной деструкции ряда полимерных материалов. Термоокислительное разрушение представляет наибольшую опасность для полимерных материалов, поэтому надежное прогнозирование их стабильности при этом виде разрушения особенно важно.

Рассмотрим примеры прогнозирования и доказательства принципа аддитивности. Пусть термоокислительная деструкция происходит в режиме изменяющегося давления кислорода. Зависимость периодов индукции неингибированного окисления полипропилена от давления кислорода была исследована в работе [12]. Были проведены следующие измерения: вначале при давлении кислорода p_1 полимер окислялся в течение времени t_1 ($t_1 < \tau_1$, где τ_1 — период индукции при этом давлении), затем давление изменялось мгновенно до p_2 и измерялось время t_2 от этого момента до окончания периода индукции. Между величинами t_1 , t_2 и τ_1 , τ_2 (τ_2 — период индукции при давлении кислорода p_2) найдена экспериментально следующая зависимость:

$$t_1/\tau_1 + t_2/\tau_2 = 1, \quad (\text{XIV.3})$$

которая является частным случаем уравнения (XIV.2).

Покажем, что уравнение (XIV.3) следует из теории окисления (см. гл. VI). В цепном вырожденно-разветвленном процессе с квадратичным обрывом кинетических цепей поглощение кислорода описывается уравнением (см. гл. VI)

$$\Delta [\text{O}_2] = \Phi t^2. \quad (\text{XIV.4})$$

Период индукции есть время, за которое поглощается определенное количество кислорода $\Delta [\text{O}_2]$, т. е.

$$\tau_1 = (\Delta [\text{O}_2]/\Phi_1)^{1/2}, \quad \tau_2 = (\Delta [\text{O}_2]/\Phi_2)^{1/2} \quad (\text{XIV.5})$$

и

$$\tau_1 = \tau_2 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2}, \quad (\text{XIV.6})$$

где Φ_1 и Φ_2 — значения Φ при p_1 и p_2 . Из уравнения (XIV.6) следует, что окисление в течение времени t_1 при давлении p_1 эквивалентно окислению при давлении p_2 в течение времени t_2 :

$$t_2 = t_1 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2}. \quad (\text{XIV.7})$$

Вычислим количество поглощенного кислорода в условиях опытов с изменяющимся давлением. За время t_1 кислорода поглощалось $(\Delta [\text{O}_2])_1 = \Phi_1 t_1^2$ и скорость его поглощения $w_1 = 2\Phi_1 t_1$. После изменения давления до p_2 скорость мгновенно меняется до $w_2 = 2\Phi_2 t_1 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2}$ и затем линейно растет, достигнув к концу периода индукции значения

$$w = 2\Phi_2 t_1 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2} + 2\Phi_2 t_2. \quad (\text{XIV.8})$$

Среднее значение скорости окисления за время t_2 равно

$$\bar{w} = 2\Phi_2 t_1 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2} + \Phi_2 t_2, \quad (\text{XIV.9})$$

а количество поглощенного за это время кислорода

$$(\Delta [\text{O}_2])_2 = 2\Phi_2 (\Phi_1/\Phi_2)^{1/2} t_1 t_2 + \Phi_2 t_2^2. \quad (\text{XIV.10})$$

При этом

$$\Delta [\text{O}_2] = (\Delta [\text{O}_2])_1 + (\Delta [\text{O}_2])_2 = \Phi_1 t_1^2 + 2 (\Phi_1 \Phi_2)^{1/2} t_1 t_2 + \Phi_2 t_2^2, \quad (\text{XIV.11})$$

или

$$(\Delta [\text{O}_2])^{1/2} = \Phi_1^{1/2} t_1 + \Phi_2^{1/2} t_2. \quad (\text{XIV.12})$$

Так как

$$\Phi_1^{1/2} = (\Delta [\text{O}_2])^{1/2}/\tau_1; \quad \Phi_2^{1/2} = (\Delta [\text{O}_2])^{1/2}/\tau_2,$$

то из условия (XIV.11) получаем уравнение (XIV.3):

$$t_1/\tau_1 + t_2/\tau_2 = 1.$$

Уравнение (XIV.3) позволяет также прогнозировать периоды индукции при ингибированном окислении в условиях изменяющейся температуры. Период индукции, по определению, есть время, за которое концентрация ингибитора падает от начального

значения $[IH]_0$ до критической величины $[IH]_{кр}$; конец периода индукции соответствует смене стационарного режима на нестационарный, автоускоренный (см. гл. VII). Расход ингибиторов в периоде индукции при высоких температурах происходит по кинетическому закону первого порядка

$$[IH] = [IH]_0 e^{-kt}, \quad (XIV.13)$$

где k — константа скорости расщедования. В конце периода индукции $t = \tau$ и $[IH]_{кр} = [IH]_0 \exp(-k\tau)$, откуда

$$\tau = (1/k) \ln ([IH]_0/[IH]_{кр}). \quad (XIV.14)$$

Пусть полимерный материал, содержащий ингибитор в концентрации $[IH]_0$, находится в течение времени t_1 при температуре T_1 . Концентрация ингибитора, оставшегося к концу этого периода, равна

$$[IH]_{t_1} = [IH]_0 e^{-k_1 t_1}.$$

После этого материал переносится в условия с другой температурой — T_2 . Вычислим время t_2 , в течение которого он будет стабилен, т. е. время расщедования оставшегося ингибитора до величины $[IH]_{кр,2}$ при температуре T_2 .

Из условия (XIV.13) следует, что

$$t_2 = (1/k_2) \ln ([IH]_{t_1}/[IH]_{кр,2}) = (1/k_2) \ln ([IH]_0/[IH]_{кр,2}) - (k_2/k_1) t_1 = \tau_2 - (k_2/k_1) t_1, \quad (XIV.15)$$

где τ_2 — период индукции при температуре T_2 ; k_1 и k_2 — константы скорости расщедования ингибитора при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Если $t_2 = 0$, то $t_1 = \tau_1$; тогда из уравнения (XIV.15) следует соотношение

$$\tau_2 = (k_2/k_1) \tau_1, \quad (XIV.16)$$

где τ_1 — период индукции при температуре T_1 . Подставляя (XIV.16) в (XIV.15), находим снова

$$t_1/\tau_1 + t_2/\tau_2 = 1.$$

Это соотношение было проверено экспериментально при ингибированном окислении поливинилхлорида в присутствии фенозана-22 (пентаэритритовый эфир 4-окси-3,5-ди-*мет*-бутилфенилпропионовой кислоты) и полипропилена в присутствии 2,2-метилен-бис(2,6-ди-*мет*-бутил-4-метилфенола) [13]. Периоды индукции измерялись по выделению HCl (для поливинилхлорида) и поглощению кислорода (для полипропилена). Образцы полимеров окислялись при температуре T_1 в течение времени t_1 , а затем при температуре T_2 определялось время t_2 до конца периода индукции. Кроме того, независимо измерялись периоды индукции τ_1 и τ_2 при температурах T_1 и T_2 . По времени t_2 можно рассчитать по соотношению (XIV.3) период индукции τ_2 и сравнить его с экспериментальным. Результаты сравнения даны в табл. XIV.1.

Таблица XIV.1. Экспериментальные и расчетные значения периода индукции при $T_1 = 200^\circ \text{C}$

Полимер	t_1 , ч	τ_1 , ч	T_2 , $^\circ\text{C}$	t_2 , ч	τ_2 , ч	
					расчет	эксперимент
Поливинилхлорид	3,3	3,8	190	0,8	5,0	4,5
	3,3	3,8	180	3,5	22	23
	3,3	3,8	150	9,2	47	66
Полипропилен	0,93	1,1	120	40	177	220
	0,59	1,1	120	80	170	220
	0,50	1,1	140	21	40	48

Различия в расчетных и экспериментальных значениях τ_2 невелики, т. е. соотношение (XIV.3) работает удовлетворительно и пригодно для прогнозирования периодов индукции в условиях ингибированного окисления.

Соотношение (XIV.3) для прогнозирования можно использовать в разных вариантах. Если известны периоды индукции τ_1 и τ_2 при эксплуатации в условиях 1 и 2, а затем материал эксплуатируется некоторое время t_1 в условиях 1, то можно предсказать, какое время (t_2) этот материал сохранит свои свойства в условиях 2.

Однако более актуальна задача определения периода индукции. Часто материал эксплуатируется в условиях, которые невозможно моделировать, или период индукции в этих условиях настолько велик (годы и более), что его нецелесообразно измерять экспериментально. Тогда его можно вычислить по уравнению (XIV.3). Для этого необходимо выдержать материал в эксплуатационных условиях в течение некоторого времени t_1 , а затем перенести его в другие условия, в которых измеряется оставшееся время t_2 годности материала в новых условиях. В этих же новых условиях измеряется период индукции для исходного материала τ_2 . Далее по соотношению (XIV.3) вычисляется период индукции τ_1 в эксплуатационных условиях.

Этот метод прогнозирования авторы работы [13] назвали комбинированным, так как он сочетает эксплуатационные испытания материала с ускоренными. Достоинства его состоят в следующем. Во-первых, он позволяет определять срок службы материала в условиях, когда экспериментально это сделать невозможно. Во-вторых, удастся резко снизить затраты времени на прогнозирование и повысить производительность метода. В-третьих, благодаря тому что часть времени материал находится в эксплуатационных условиях, метод автоматически учитывает все особенности его эксплуатационного старения, что делает прогноз более точным и надежным.

Комбинированный метод прогнозирования использовался в работе [13] при исследовании стабильности коммерческой полимер-

ной пленки, применяемой в качестве изоляционного покрытия магистральных газопроводов, для прогнозирования срока сохранения полимерными материалами антистатических свойств и для других целей.

Комбинированный метод прогнозирования прост и практичен. Он может использоваться для прогнозирования не только периодов индукции окисления, но и сроков сохранности других физико-химических параметров — прочности, ползучести, усталости, стойкости к электрическому пробую, хемостойкости, фото- и радиационной стабильности и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпунин О. Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 1523—1553.
2. Dolezel B. // Plast. und Kautsch. 1965. Bd. 12. S. 16—19.
3. Павлов Н. Н., Леонтьева Н. В. // Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ, 1973. Вып. 34. С. 3—32.
4. Койков С. Н., Цикин А. Н. // Электрическое старение твердых диэлектриков. Л.: Энергия, 1968. 186 с.
5. Жердев Ю. В., Панфилов В. Н. // Пластмассы. 1978. № 2. С. 31—32.
6. Межов А. Е., Сониная Н. М., Штерн Л. М. // Там же. 1977. № 6. С. 25—26.
7. Виноградов Е. Л., Годунова Л. И., Лобанов А. М. // Там же. 1976. № 4. С. 44—46.
8. Карпунин О. Н., Гойхман Б. Д., Сметунова Т. П. и др. // Там же. 1978. № 11. С. 27—29.
9. Бокицкий М. Н. Длительная прочность полимеров. М.: Химия, 1978. 305 с.
10. Уржумцев И. С. Прогностика деформируемости полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1976. 210 с.
11. Огибалов П. М., Ломакин В. А., Кишкин Б. П. Механика полимеров. М.: Химия, 1975. 360 с.
12. Миллер В. Б., Нейман М. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1959. Т. 1. С. 1703—1706.
13. Варбанская Р. А., Генкина Л. Г., Ясина Л. Л., Пудов В. С. // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1979. Т. 21. С. 748—751.

ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров как теоретическая наука об общих законах физики и химии этих процессов является научной основой важной прикладной области — полимерного материаловедения. Достижения химической физики должны быть использованы для совершенствования известных полимеров и для создания новых полимерных материалов, с новыми практически полезными свойствами.

Отметим наиболее крупные достижения химической физики, составляющие научную основу полимерного материаловедения:

- установлены основные типы, химическая природа и электронное строение активных центров, ответственных за молекулярное разрушение полимеров; известны их основные реакции и их количественная кинетика;

- сформулированы главные механизмы миграции активных центров, установлены признаки каждого из механизмов, условия их проявления и конкуренции; установлены кинетические законы миграции, сформулированы основные принципы и способы «перехвата» активных центров, их дезактивации и обезвреживания,

- получены ответы на принципиально важные вопросы: происходит ли молекулярное разрушение в пределах одной макромолекулы или такое выделенное направление вдоль одной макромолекулы отсутствует; в каких условиях молекулярное разрушение сосредоточено лишь в боковых группах, а в каких оно затрагивает главную цепь макромолекулы; когда деструкция распространяется по всему полимерному материалу, а когда процессы разрушения локализованы в микрореакторах; в каких условиях разрушение развивается только в аморфной фазе, а когда оно начинает захватывать и полимерные кристаллы;

- сформулированы принципы химической стабилизации полимеров, установлены механизмы действия стабилизаторов, дана их классификация, найдены новые классы эффективных стабилизаторов, защищающих полимеры от воздействия разных видов деструкции — окислительной, гидролитической, микробиологической, радиационной, фотодеструкции, горения и т. д.;

- создана теория критических явлений в цепных вырожденно-разветвленных и в автокаталитических процессах, установлено существование критической концентрации стабилизаторов и веществ, подавляющих автокатализ; показано существование критического размера полимерного образца, который является границей безопасного режима разрушения материала; установлены критерии эффективности высоко- и низкомолекулярных стабилизаторов и условия, при которых можно достичь максимальной эффективности тех и других;

— открыто новое свойство химических реакций в полимерных материалах — различие в реакционной способности химически тождественных частиц. Необычность этого свойства состоит в следующем. Реакционная способность определяется свойствами электронных оболочек реагирующих частиц — в этом состоит основной закон химии как науки о превращениях вещества. Однако для реакций в твердых полимерах этот фундаментальный закон нарушается: химическая реакционная способность зависит не только от электронного строения реагентов (как в газовых и жидкофазных реакциях), но и от молекулярной динамики, молекулярной физики полимера как твердого тела. Следствие этой зависимости — спектр реакционной способности частиц и спектральная диффузия, индуцируемая структурно-физическими факторами и чувствительная к физическому состоянию и молекулярной динамике полимеров (см. гл. IV, V). На основе этого явления сформулированы новые, структурно-физические принципы стабилизации полимеров (см. гл. IX).

Достижения химической физики составляют основу управления процессами деструкции, основу управления структурой и свойствами готовых полимерных материалов, основу полимерного материаловедения.

Главным практическим результатом развития этой области является создание полимерных материалов и изделий с долгосрочной антиокислительной, антиозонной и фотохимической стабильностью путем защиты полимеров добавками эффективных стабилизаторов. Имеются крупные резервы в повышении стабильности полимерных материалов, и они базируются на использовании синергических и суперсинергических композиций стабилизаторов.

Путем направленной термической или каталитической деструкции можно создавать электропроводящие полимеры, полимеры с поверхностной электропроводностью, обеспечивающей защиту от статического электричества. Такие же материалы можно создавать на основе процессов горения, организуя горение в тонком поверхностном слое. Путем гидролитической или окислительной деструкции можно регулировать адгезионные и гидрофильные свойства поверхностей и их химическую активность с целью прививки новых мономеров на поверхности. Деструктивные процессы следует использовать для создания фоточувствительных и фотоэлектропреобразующих полимерных материалов, полимеров с особыми магнитными свойствами (например, органических ферромагнетиков). Особое место занимает проблема создания сверхпрочных материалов. Здесь успехи пока невелики: прочность полимерных материалов по-прежнему далека от теоретического предела.

Значительные перспективы в создании новых полимерных материалов могут обеспечить нетрадиционные виды разрушения — плазмохимическая деструкция, деструкция в электрическом поле, лазерная деструкция.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокаталитическое дегидрохлорирование 50
 Автоокисление 173
 Активационный объем 208
 Акцептирование 197, 245
 алкильных радикалов 256
 кислорода металлами 246
 количественная теория 247
 озона 188
 перекисных радикалов 256
 Аморфный полимер 5
 Анизотропия вращения 191
 СТВ 27
 Антиизонанты 188, 247
 Антиоксиданты 159, 291, 300
 Бейли уравнение 356
 Борна—Ланжевена уравнение 8
 Вырожденное разветвление цепей 174, 175, 235
 подавление вырожденного разветвления 238, 254
 Гаммета уравнение 226
 Гауссовские клубки 7
 Гидроперекиси 49, 103, 172, 175, 219, 235, 285, 294, 299
 Горение полимеров 320
 Дамкёлера число 321
 Дендриты 17
 Деполимеризация 82, 144, 147
 Деполяризованной люминесценции метод 336
 Дилатон 276
 Диффузионное окисление полимеров 184
 Диффузия ингибиторов, 215, 230
 кислорода 67, 72, 105
 макромолекул 101
 Долговечность полимерного материала 137, 277, 281, 314
 Журкова уравнение 270
 Замещения реакции 75, 308
 Изомеризация 84
 Изотопный эффект 76, 90, 109, 110
 в реакциях окисления 179
 кислорода 183
 Ингибиторный метод 162
 Ингибиторы 194, 215, 223, 230, 238, 241, 250, 280, 343
 высокомолекулярные 243, 252
 низкомолекулярные 244
 генерация 240, 253
 критическая концентрация 234, 236
 сила 224
 Инициирование окислительных процессов 161
 Ионные центры 50
 Квантовые эффекты 151
 Кинетическая неэквивалентность 19, 69, 75, 76, 83, 116, 124
 Кинетическая теория прочности 269
 Кислородный индекс 322
 Компенсационный эффект (КЭФ) 139, 144
 Коттона—Мутона эффект 8
 Критические явления при горении полимеров 321, 323
 при окислении полимеров 215, 227
 Ламели 9, 80, 154
 Локальные концентрации радикалов-зондов 200
 реагентов 18
 Люминесцентные метки 335
 Магнитный изотопный эффект (МИЭ) 179
 Макрорадикалы
 алкильные 40, 71, 75, 80, 106, 190, 242, 288
 алкоксильные 81, 84, 190, 288
 аллильные 40, 80, 109, 130, 134
 концевые 144
 перекисные 71, 75, 77, 81, 236, 239, 243
 полиенильные 40
 срединные 83, 144
 феноксильные 242, 250
 электронно-возбужденные 308
 Механическая деформация 124, 137
 Механодеструкция полимеров 262
 Механоэмиссия 316
 Миграция
 активных центров 94
 валентности 94, 100, 107, 113
 Микродиффузионный режим 68
 Микронеоднородность 18
 21, 71
 Микрореакторы 18, 94, 155, 228, 244, 263
 критический размер 231
 Модель клубков 5
 Молекулярная подвижность 32, 44
 Молекулярно-массовое распределение 189
 Морфология полимеров 5
 Надмолекулярная структура 15, 262, 290

Насыщение сигналов ЭПР 30
Нейтронного рассеяния метод 7, 14, 100

Обрыв кинетических цепей
линейный 172
квадратичный 169

Объем активации 145, 149

Озон 49, 105

Озонирование 158

Окисление

полимеров 158, 160, 172, 178

каучуков 159

Ориентационная деформация полимерных материалов 284, 289

Пакетные кристаллы 14

Период индукции окисления 136, 159, 218, 285, 290

Позитронная техника 265,

Полимерные диэлектрики 313

Полихронная кинетика 55 116

Прогнозирование срока службы полимерных изделий 175

комбинированный метод 359

принцип аддитивности 356

Продолжение кинетических цепей 177

Пьезоэффект 315

Радикальные пары 45, 69, 161, 167, 180

Радикальные реакции 20, 133, 136, 143

Радикалы

алкильные 18, 20, 103
алкильные срединные 34

аллильные 13, 19

аллильные срединные 35

ингибиторов 48

концевые 35

низкомолекулярные 48, 88

нитроксильные 44, 135,

210, 239

перекисные 21, 24, 32, 219

стабилизаторов 48

феноксильные 90

электронно-возбужденные 135

Растворимость кислорода в полимерах 72, 155, 226

Рекомбинация макрорадикалов 66, 103, 145

катализ 104, 106, 110

Релаксационные процессы 120

структурная релаксация 141, 144

Сверхтонкое расщепление 42

Свободный объем 207

Синглетный кислород 49, 50, 299, 301

Синергизм 224, 248, 252, 258, 302

внутренний 258

Смолуховского уравнение 101

Спектральная диффузия 117, 128

Спин-меченые макромолекулы 44

Спиновые зонды 209

метод спиновых зондов 159, 197, 201, 269

Спиновые метки 44

метод спиновых меток 331

Срок службы полимерных изделий 351

Стабилизаторы 201, 239

ароматические амины 234, 241

ароматические фосфиты 240

ароматические эфиры борной кислоты 240

бисфенолы 237

монофенолы 237

пространственно-затрудненные фенолы 234

стабильные нитроксильные радикалы 242

сульфиды 239

фенозаны 238, 257

фосфиты 239

Стокса—Энштейна уравнение 44

гидродинамическая модель 212

Сферолиты 15

Сшивание 190

Термоокислительная де-

струкция полимеров 242

Термостимулированной деполяризации метод 121, 148

Трибоэлектричество 315

Туннельные эффекты 151

Фибриллы 15, 16, 154, 262, 267, 291

Фотоабсорберы 300

Фотоиницированное разрушение полимеров 300

Фотостабилизаторы 300

амины 300

комплексы переходных металлов 303

пространственно-затрудненные фенолы 301

стабильные нитроксильные радикалы 301

Фенилбензоаты 301

Фотоокисление 50, 296

Хартри—Фока метод 43

Химическая эстафета 102

Экспериментальная техника проточной струи 33

Электризация полимеров 315

Энергия сверхтонкого взаимодействия 26

ЭПР-спектроскопия 24

низкого разрешения (3 см) 32, 203

высокого разрешения (2 мм) 31, 32, 45

с переносом насыщения 56, 203

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

I

ГЛАВА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И МОРФОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Морфология аморфных полимеров	5
Морфология и рост полимерных кристаллов	9
Надмолекулярная организация кристаллических полимеров	15
Морфологические особенности физико-химических процессов в полимерах	17
Литература	22

II

ГЛАВА

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Электронный парамагнитный резонанс в полимерах	24
Спектры ЭПР, структура и конформация макрорадикалов	34
Молекулярные движения макрорадикалов, парамагнитные зонды и спиновые метки	43
Радикальные пары в полимерах	45
Низкомолекулярные радикалы в полимерах	48
Молекулярные и ионные активные центры в полимерах	49
Литература	51

III

ГЛАВА

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Полихронная кинетика химических процессов	55
Полихронность в микродиффузионном режиме	68
Полихронность в кинетическом режиме	75
Литература	92

IV

ГЛАВА

МИГРАЦИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Кинетические закономерности рекомбинации макрорадикалов	94
Физическая диффузия как механизм миграции валентности	100
Химическая эстафета	102

Эстафетно-диффузионный механизм миграции валентности . . .	107
Миграция валентности с участием низкомолекулярных веществ .	109
Количественные характеристики кинетики миграции	114
Кинетическая неэквивалентность и спектр реакционной способности	116
Литература	131

V ГЛАВА

ТЕОРИЯ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОЛИМЕРАХ

Химическая кинетика и молекулярная физика полимеров . . .	133
Физические механизмы влияния молекулярной физики полимеров на кинетику и реакционную способность	141
Химическая кинетика, молекулярная физика и стабилизация полимерных материалов	148
Квантовые эффекты в радикальных реакциях	151
Литература	153

VI ГЛАВА

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ

Структурно-физические и морфологические особенности окисления полимеров	154
Инициирование окислительных процессов в полимерах	161
Кинетика и механизм иницированного окисления полимеров .	169
Кинетика и механизм автоокисления	173
Изотопные эффекты в реакциях окисления	179
Диффузионное окисление полимеров	184
Озонное разрушение полимеров	187
Молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение и термоокислительное разрушение полимеров	189
Литература	195

VII ГЛАВА

ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ

Распределение низкомолекулярных веществ в полимерах . . .	197
Вращательная динамика низкомолекулярных веществ	203
Трансляционная динамика	212
Критические явления при окислении полимеров	215
Критические явления в автокаталитических процессах	221
Ингибирование окислительной деградации полимеров	223
Ингибированное окисление с неоднородным распределением ингибитора	228
Стабилизация полимеров	233
Синергизм: принципы и механизмы явления	248
Литература	259

VIII ГЛАВА

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Структура и надмолекулярная организация деформированных полимеров	262
Молекулярные дефекты и субмикротрещины	265
Кинетическая теория прочности полимеров	269
Принципы подавления механодеструкции	277
Литература	281

IX ГЛАВА

ПРИНЦИПЫ СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Термоокислительная стабильность ориентационно-деформированных полимеров	284
Прочность ориентационно-деформированных полимеров	289
Регулирование надмолекулярной структуры	290
Литература	292

X ГЛАВА

ФОТОИНДУЦИРОВАННОЕ РАЗРУШЕНИЕ И ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Фотодеструкция и фотоокисление	294
Принципы фотостабилизации и типы фотостабилизаторов	300
Синергизм	302
Электронно-возбужденные макрорадикалы	308
Литература	311

XI ГЛАВА

ПОЛИМЕРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Молекулярное разрушение в электрических полях	313
Электрические явления в механике полимеров	314
Литература	318

XII ГЛАВА

ГОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Литература	329
----------------------	-----

ХІІІ ГЛАВА

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ И РАСПЛАВЕ

Структура и динамика макромолекул в растворе	330
Кинетика окисления полимеров в растворе	340
Деструкция макромолекул в расплаве	344
Литература	347

ХІV ГЛАВА

ПРИНЦИПЫ И МЕТОДЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Эмпирическое прогнозирование	352
Полуэмпирическое прогнозирование	353
Комбинированный метод прогнозирования	355
Литература	360

**ДЕСТРУКЦИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ КАК
ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ** 361

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ 363

**ЭМАНУЭЛЬ НИКОЛАЙ МАРКОВИЧ
БУЧАЧЕНКО АНАТОЛИЙ ЛЕОНИДОВИЧ**

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА МОЛЕКУЛЯРНОГО РАЗРУШЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Утверждено к печати ордена Ленина Институтом химической физики АН СССР

Редактор И. Д. Казаринова. Художественный редактор Г. П. Валлас. Технический редактор Н. Н. Кокина. Корректоры А. Б. Васильев, Н. Б. Габасова, Р. З. Землянская

ИБ № 35111

Сдано в набор 04.06.87. Подписано к печати 01.10.87. Т-05048. Формат 60×90^{1/4}. Бумага книжно-журнальная импортная. Гарнитура обыкновенная новая. Печать высокая. Усл. печ. л. 23. Усл. кр. отг. 23. Уч.-изд. л. 24,9. Тираж 1450 экз. Тип. зак. 609. Цена 4 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Наука»
117864, ГСП-7, Москва, В-435, Профсоюзная ул., 90
2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 6

4p. 96