

УДК 541.64:542.943

О ВОЗМОЖНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕХАНИЗМА
ИНИЦИИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРОВ*О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок*

Предложена модель инициированного окисления твердых полимеров, предполагающая структурную неоднородность образца, которая приводит к разной вероятности выхода радикалов в объем в акте распада инициатора в различных частях образца — зонах. Показано, что в рамках этой модели на количественном уровне удается описать кинетику накопления гидроперекиси, расходования стабильных радикалов и изменения интенсивности хемилюминесценции в ходе инициированного окисления твердого полистирола (ПС). Определены все значения кинетических параметров, необходимые для описания процесса инициированного окисления твердого ПС в рамках зонной модели и найдены характеристики распределения вероятности выхода активных радикалов в объем при распаде динитрила азоизомасляной кислоты в ПС.

Ранее [1–3] мы исследовали процесс инициированного окисления твердых аморфных полимеров ниже температуры стеклования. На глубоких стадиях превращения процесс не описывался кинетическими схемами, в которых полимер рассматривался как единное изотропное тело. Обнаружен ряд кинетических особенностей хемилюминесценции и радикальных реакций в твердом полистироле (ПС): быстрое замедление расходования стабильных радикалов, замедление и остановка накопления гидроперекиси на малых глубинах превращения, гиперболический закон затухания интенсивности хемилюминесценции во времени, максимумы на кинетических кривых хемилюминесценции, сопровождающей ингибированное окисление полимера.

Распад инициаторов свободных радикалов — дициклогексилпероксидикарбоната, перекиси пальмитиновой кислоты и динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) в твердом ПС происходит по закону первого порядка с константой скорости распада k_0 , меньшей чем в жидкой фазе [2].

Вероятность выхода радикалов в объем в акте распада инициатора β в твердом ПС определена по методу, описанному в работе [1].

Расходование стабильных радикалов в твердом ПС, содержащем инициатор, быстро замедляется во времени в условиях, когда концентрация инициатора остается практически неизменной, а концентрация стабильного радикала достаточно большой для устранения реакции рекомбинации активных радикалов [3]. На больших глубинах превращения ($[R']_0/[R'] < 0,8$) кинетические кривые спрямляются в координатах $[R']_0/[R'] - \lg(D/[R']_0)$ (рис. 1), где $[R']_0$ и $[R']$ — начальная и текущая концентрация стабильного радикала (2-спироциклогексил-4-метил-3,4,2',3'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотоксис),

$$D = [Y]_0(1 - e^{-k_0 t}), \quad (1)$$

где D — доза (количество расплавшегося инициатора Y к данному моменту времени t). Подобные зависимости получены в ПС, поливинилциклогексане и ПММА.

Количество гидроперекиси $[ROOH]$, образовавшейся при окислении ПС, инициированном ДАК, определяется только величиной дозы и не зависит от температуры в интервале 60–90° [2].

Кинетика изменения интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей процесс инициированного ДАК окисления твердого ПС, описывается уравнением

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + \alpha t} \quad (2)$$

(рис. 2), причем параметр α связан с концентрацией инициатора соотношением

$$\alpha = A + B[Y]_0 \quad (3)$$

(рис. 3). Параметры α , A и B изменяются с температурой по закону Аррениуса с «энергией активации» 30 ккал/моль.

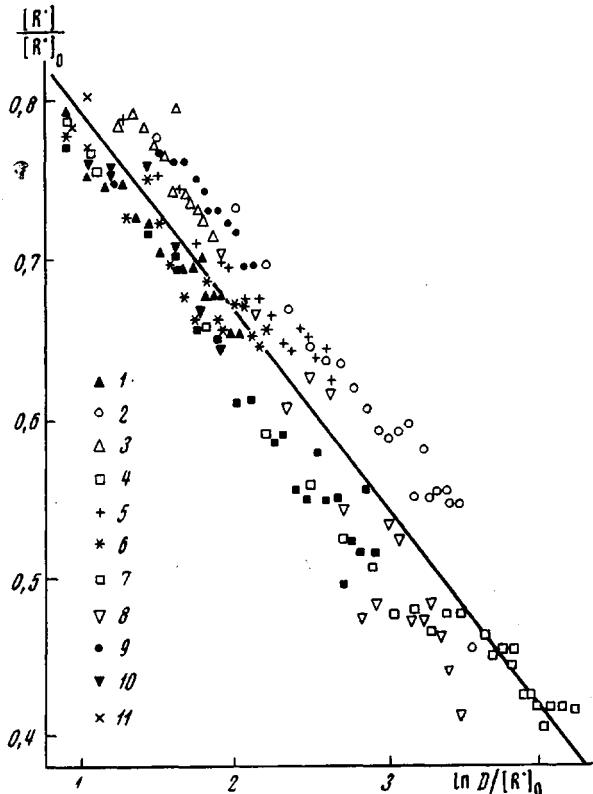


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых изменения концентрации стабильного радикала в ходе распада ДАК в твердом ПС

$[DAK]_0 \cdot 10 = 0,305$ (1), $1,22$ (2, 6), $0,61$ (5, 9), $2,44$ моль/кг (3, 4, 7, 8, 10, 11); $[R^{\cdot}]_0 \cdot 10^3 = 0,5$ (3, 9), 1 (1-7, 10), 2 (11) моль/кг, температура 60 (3), 70 (6-11) и 80° (1, 2, 4, 5)

Кинетические кривые хемилюминесценции в присутствии ингибиторов проходят через максимум, причем максимум достигается значительно быстрее, чем в системе израсходуется ингибитор

$$\tau_{\max} \ll \frac{n [InH]_0}{\beta k_e [Y]_0}, \quad (4)$$

где τ_{\max} — время достижения максимума, n — число цепей окисления, обрываемых одной молекулой ингибитора, $[InH]_0$ — начальная концентрация ингибитора.

О зонной модели твердофазных реакций. Необычное протекание относительно простых твердофазных реакций в кристаллических образцах и стеклах отмечалось рядом авторов. Наиболее интенсивно изучали кинетику

рекомбинации радикалов и пост-радиационной полимеризации [4—6]. Кинетика этих процессов в определенных условиях имеет ступенчатый характер, т. е. реакции идут с замедлением, приводящим к почти полной остановке. Однако после повышения температуры реакция возобновляется и снова самопроизвольно замедляется, не доходя до конца.

Для объяснения «ступенчатой» кинетики была рассмотрена модель [5], согласно которой образец представляет собой набор зон, в которых скорости диффузии радикалов, а следовательно и скорости бимолекулярных

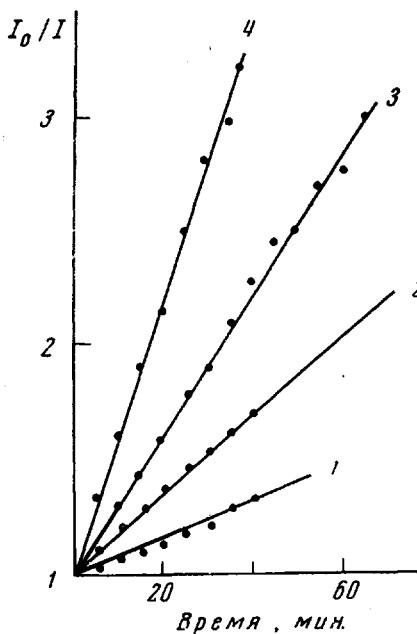


Рис. 2

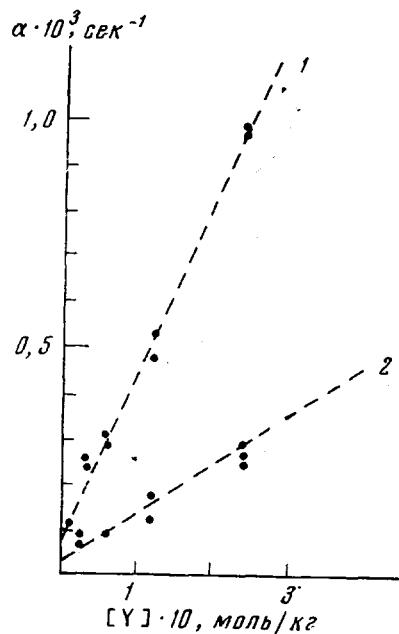


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции (80°) при $[ДАК]_0 = 6,1 \cdot 10^{-3}$ (1), $3,05 \cdot 10^{-2}$ (2), $1,22 \cdot 10^{-1}$ (3), $2,44 \cdot 10^{-1}$ моль/кг в твердом ПС (4)

Рис. 3. Кинетические кривые хемилюминесценции в ПС в координатах уравнения (3); температура 80 (1) и 70° (2)

реакций, идущих с их участием, различаются в широких пределах. Имеющиеся в литературе данные пока не позволяют определить с чем связаны различия в скоростях реакции в зонах — с различиями в величинах энергетических барьеров или стерическими препятствиями. Явление остановки реакции в такой модели носит кинетический характер, т. е. реакция фактически не останавливается, а лишь значительно замедляется.

В данной работе рассматривается эта же математическая модель. Предполагается, что зоны различаются по величине β , поскольку от значения β в данной зоне зависят и скорость расходования стабильных радикалов, и скорость накопления гидроперекиси, и интенсивность хемилюминесценции. Так как наблюдаемая кинетика описанных процессов (кроме кинетики хемилюминесценции) определяется только количеством расщавшегося к данному моменту времени инициатора и не меняется с температурой (60—90°), то было сделано предположение о том, что появление зон связано с некоторым распределением стерических препятствий внутри образца.

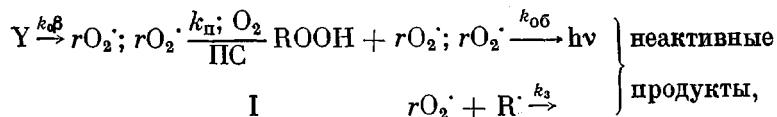
Предположим, что вероятность выхода радикалов из клетки $\beta = e^s$ (5), а параметр s распределен по образцу равномерно в интервале значений от s_1 до s_2 . Кроме того, примем, что длина цепи v в первый момент времени

одинакова во всех точках образца. Тогда макроскопическая характеристика любой величины X может быть найдена из соотношения

$$X = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} x(s) ds, \quad (6)$$

где $x(s)$ — локальное значение величины X в зоне реакции, а параметр s постоянен.

Реакции в зоне. В каждой зоне, по-видимому, протекают следующие реакции:



где k_a , k_{ob} и k_3 — константы скорости реакций продолжения цепи, обрыва и ингибирования соответственно. Гибель активных радикалов $rO_2 \cdot$ (перекисных полимерных радикалов), согласно схеме I осуществляется по формально линейному закону [4, 2], и в акте гибели этих радикалов возникает хемилюминесценция $h\nu$. Предположим, что возможно применение принципа квазистационарности по активным радикалам в зоне *. В этом случае концентрации реагентов и скорости исследуемых процессов будут определяться соотношениями

$$d[R \cdot]/dt = -k_3[rO_2 \cdot][R \cdot] = -\frac{\beta k_0[Y]}{k_{ob} + k_3[R \cdot]} k_3[R \cdot] \quad (7)$$

$$d[ROOH]/dt = k_n[rO_2 \cdot][RH] = \beta k_0[Y]k_n[RH]/k_{ob} \quad (8)$$

$$I = \varphi k_{ob}[rO_2 \cdot] = \varphi k_0 \beta [Y], \quad (9)$$

где φ — квантовый выход свечения. Интегрирование уравнений (7), (8) и (9) приводит к следующим выводам. Кинетическая кривая расходования стабильного радикала в зоне близка к прямой

$$[R \cdot]/[R \cdot]_0 = 1 - \frac{\beta D}{[R \cdot]_0} \left(\frac{1}{1 + k_{ob}/k_3[R \cdot]_0} \right) \quad (10)$$

Начальный участок кривой накопления гидроперекиси представляет собой прямую

$$[ROOH] = v\beta D, \quad (11)$$

которая со временем может искривляться в случае, если заметно успевает израсходоваться окисляемое вещество $[RH]_0$. В этом случае при длинных цепях

$$[ROOH] = \frac{v\beta D}{1 + v\beta D/[RH]_0} \quad (12)$$

Интенсивность хемилюминесценции, по-видимому, изменяется во времени так же, как произведение вероятности образования радикалов на концентрацию инициатора. Изменение интенсивности свечения экспериментально наблюдается в самом начале процесса при небольших дозах ($D \approx 10^{-3}$ моль/кг). Это говорит о том, что концентрация радикалов, а возможно, и их строение, также начинает меняться в самом начале процесса.

* Здесь мы не будем строго обсуждать правомочность такого предположения. Однако заметим, что возможность применения этого принципа связана с величиной градиента изменения β от точки к точке в образце, диффузионной способностью реагентов и временем жизни, а следовательно и скоростью образования свободных радикалов.

В рамках рассматриваемой схемы наблюдаемое падение интенсивности свечения (хотя концентрация инициатора изменяется незначительно) можно объяснить изменением концентрации окисляемого вещества. Если выход радикалов из клетки происходит химическим путем, т. е. радикалы инициатора полностью превращаются в полимерные и все окисляемое вещество может превратиться только в гидроперекись, то интенсивность свечения в зоне определяется соотношением

$$I = \frac{\phi \beta k_0 [Y]}{1 + v \beta D / [RH]_0} \quad (13)$$

Макроскопические зависимости. Из рассмотрения уравнений (6), (9), (10) и (11) следует, что все экспериментальные зависимости определяются четырьмя параметрами: s_1 и s_2 (параметры, характеризующие распределение величины β), v и $[RH]_0$.

Кинетика расходования стабильных радикалов определяется лишь параметром β (уравнение (10)). Поскольку, как видно из рис. 1, относительная концентрация стабильных радикалов зависит только от величины $D/[R^*]_0$, параметр $k_{ob}/k_3[R^*]_0$ должен быть много меньше единицы. Используя эти условия, из уравнения (10) можно получить выражения, описывающие изменения макроскопической концентрации стабильного радикала. На начальном участке до тех пор, пока стабильный радикал имеется во всех зонах $\beta_{\max} D < [R^*]_0$, его расходование происходит линейно

$$\begin{aligned} [R^*]/[R^*]_0 &= \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^s (1 - e^{s'} D / [R^*]_0) ds = 1 - \frac{1}{\Delta s} (e^{s_1} - e^{s_2}) D / [R^*]_0 = \\ &= 1 - \frac{\beta_{\max} - \beta_{\min}}{\ln \beta_{\max} / \beta_{\min}} \frac{D}{[R^*]_0} = 1 - \frac{\beta D}{[R^*]_0} \end{aligned} \quad (14)$$

На более глубоких стадиях превращения, когда часть зон, содержащих радикал, опустошена $\beta_{\max} D > [R^*]_0$, кинетика расходования радикала представляется кривой

$$\begin{aligned} \frac{[R^*]}{[R^*]_0} &= \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{\ln([R^*]_0/D)} (1 - e^{s'} D / [R^*]_0) ds = \\ &= \frac{1}{\Delta s} \left(\ln \frac{[R^*]_0}{D} - s_1 - e^{s_1} \frac{D}{[R^*]_0} - 1 \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Последняя зависимость при

$$[R^*]/[R^*]_0 < 1 - \frac{\beta_{\max} - \beta_{\min}}{\beta_{\max} \ln(\beta_{\max} / \beta_{\min})} \approx 1 - \frac{1}{\Delta s} \quad (16)$$

и малом $e^{s_1} D / [R^*]_0$ преобразуется в прямую в координатах $[R^*]/[R^*]_0 - \lg(D/[R^*]_0)$ в соответствии с экспериментальными данными рис. 1. Из наклона и отсечения прямой найдено, что $\beta_{\max} = 0,7 \pm 0,15$; $\Delta s = 8,0$, $\beta_{\min} = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$. Подставляя эти значения в (14), определяем величину β , характеризующую начальную скорость расходования стабильного радикала

$$d[R^*]/dt = \beta k_0 [Y]_0 \quad (17)$$

равную $\beta = 0,09 \pm 0,01$. Это расчетное значение β близко к экспериментальному найденному в [1] ($0,1 \pm 0,01$).

Кинетика накопления гидроперекиси может быть рассчитана, исходя из аналогичных рассуждений. На начальном участке $D < \frac{[RH]_0}{v\beta_{\max}}$ накопление гидроперекиси происходит линейно

$$[\text{ROOH}] = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} vDe^s ds = \frac{vD}{\Delta s} (\beta_{\max} - \beta_{\min}) = \frac{vD\beta_{\max}}{\Delta s} \quad (18)$$

На глубоких стадиях превращения $D > [RH]_0/v\beta_{\max}$ изменение концентрации гидроперекиси описывается более сложным законом

$$\begin{aligned} [\text{ROOH}] &= \frac{1}{\Delta s} \left(\int_{s_1}^{\ln([RH]_0/vD)} vDe^s ds + \int_{\ln([RH]_0/vD)}^{s_2} [RH]_0 ds \right) = \\ &= \frac{[RH]_0}{\Delta s} \left(\ln \frac{vD}{[RH]_0} + 1 + s_2 - \frac{vD}{[RH]_0} e^{s_1} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Из уравнения (19), поскольку член $vDe^{s_1}/[RH]_0$ мал, следует, что концентрация гидроперекиси линейно связана с логарифмом дозы. Из наклона и отсечения прямой в координатах $[\text{ROOH}] - \lg D$ (рис. 4) находим следующие величины: $[RH]_0/\Delta s = 0,22 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; $v\beta_{\max}/[RH]_0 = -160 \pm 30$ кг/моль. Подставляя их в уравнение (18), вычисляем значение начальной скорости накопления гидроперекиси $(d[\text{ROOH}]/dt)_0 = 0,35 \pm 0,1$, которое оказывается близким к экспериментально найденному в [2] ($0,3 \pm 0,05$). Из соотношений $[RH]_0/\Delta s$ и $v\beta_{\max}/[RH]_0$ по известным величинам Δs и β_{\max} можно оценить $[RH]_0 = 1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $v = 4 \pm 1$, которая удовлетворительно совпадает со значением $v = 3 \pm 0,5$, определенным по начальной скорости накопления гидроперекиси [2].

Кинетика изменения интенсивности хемилюминесценции в рамках рассматриваемой зонной модели описывается уравнением

$$\begin{aligned} I/I_0 &= e^{-k_0 t} \frac{[RH]_0}{v\beta_{\max} D} \ln \left(1 + \frac{v\beta_{\max} D}{[RH]_0} \right) \approx \\ &\approx \frac{1}{1 + \left(1 + [Y]_0 \frac{v\beta_{\max}}{2[RH]_0} \right) k_0 t} \approx \frac{1}{1 + \alpha t}, \end{aligned} \quad (20)$$

которое соответствует эмпирической формуле (2), полученной экспериментально (рис. 2). Отсюда понятно и выражение (3) для α , параметры которого A и B меняются с температурой так же, как и k_0 . Из величин отрезков, отсекаемых на оси ординат прямыми, построенными в координатах $\alpha - [Y]_0$ для 70 и 80° (рис. 3), найдены значения k_0 при этих температурах, которые совпадают с величинами k_0 , определенными спектрофотометрически [2]. Из угловых коэффициентов этих прямых, согласно уравнению (20), находим величину параметра $v\beta_{\max}/[RH]_0 \approx 110$, которая близка к значению того же параметра, найденному независимо по кинетике накопления гидроперекиси.

Максимумы на кинетических кривых изменения интенсивности хемилюминесценции в присутствии ингибитора (рис. 5) могут быть связаны с увеличением интенсивности хемилюминесценции в зонах с большой величи-

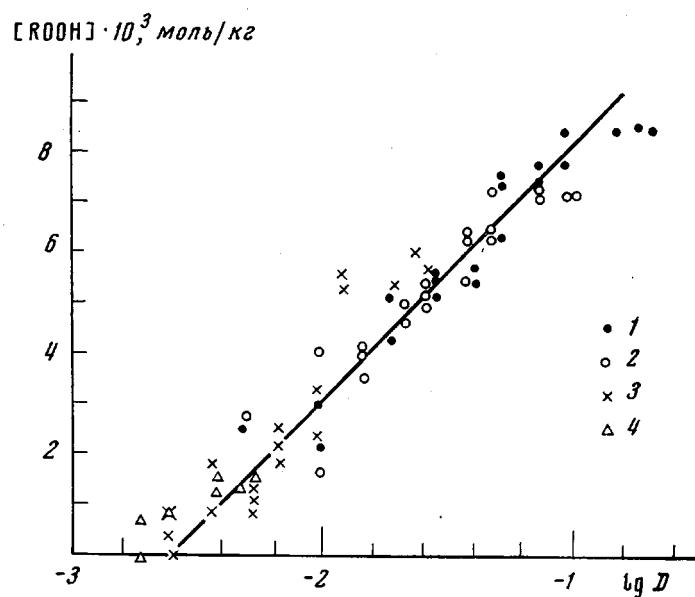


Рис. 4. Зависимость концентрации гидроперекиси от логарифма дозы; 80°; $[ДАК]_0 = 2,44 \cdot 10^{-1}$ (1), $1,22 \cdot 10^{-1}$ (2), $3,05 \cdot 10^{-2}$ (3) и $6,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (4)

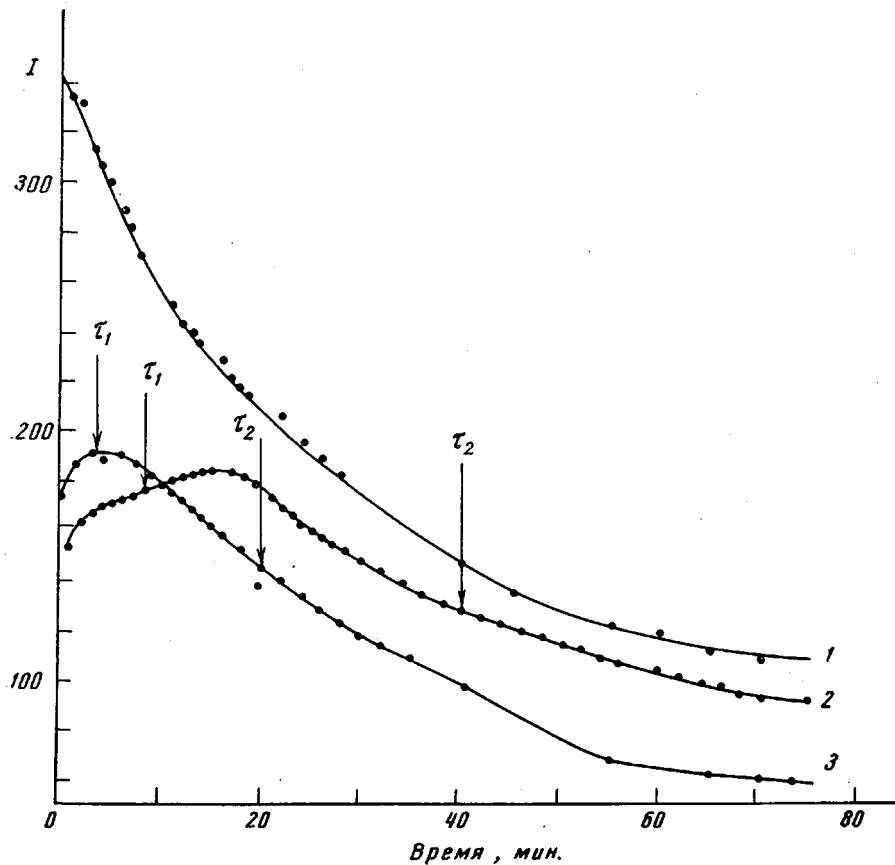


Рис. 5. Изменение интенсивности хемилюминесценции (отн. ед.) в ПС в присутствии ионола; 80°; $[ДАК]_0 = 1,22 \cdot 10^{-1}$ моль/кг; $[InH]_0 = 0$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (3)

ной β , и поэтому они наблюдаются значительно раньше, чем можно было бы ожидать, исходя из значения β . На рис. 5 стрелками отмечены моменты времени полного израсходования ингибитора, исходя из величин β_{\max} и $\bar{\beta}$:

$$\tau_1 = \frac{n[\text{In H}]_0}{\beta_{\max} k_0 [\text{Y}]} ; \quad \tau_2 = \frac{n[\text{In H}]_0}{\bar{\beta} k_0 [\text{Y}]}.$$

Видно, что τ_1 , как и следовало ожидать, несколько меньше времени достижения максимума, а τ_2 значительно его превосходит. В рамках рассматриваемой модели становится понятным отмечавшееся выше наличие значительной макроскопической концентрации ингибитора в момент достижения максимума на хемилюминесценционной кинетической кривой.

Обсуждение результатов

Выше было показано, что рассматриваемая модель позволяет количественно объяснить все наблюдаемые экспериментально закономерности.

Сопоставление найденных параметров позволяет определить абсолютные значения величин — β_{\max} , β_{\min} , v и $[\text{RH}]_0$, характеризующих кинетику инициированного окисления твердого ПС:

$$\beta_{\max} = 0,7 \pm 0,15; \quad \beta_{\min} = (2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}; \quad v = 4 \pm 1; \quad [\text{RH}]_0 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}.$$

В пользу данной модели свидетельствует эксперимент, в котором измерялась кинетика расходования стабильного радикала в ПС в процессе, инициированном распадом ДАК (рис. 6). В момент, отмеченный стрелкой, эксперимент был прерван, образец растворен в бензole и приготовлен вновь. Видно, что расходование стабильного радикала возобновляется. Это можно объяснить тем, что в результате растворения произошло «перемешивание» зон, и стабильный радикал вновь попал в зоны с большими величинами β . Несколько часто встречаются закономерности, объясняемые с точки зрения рассматриваемой модели, сказать пока трудно. Однако с ее помощью удовлетворительно описываются кинетические кривые расходования стабильных радикалов, не только в ПС, но и в других полимерах (поливинилциклогексане, ПММА при инициировании ДАК), а также в ПС при использовании других инициаторов (дициклогексилпероксидикарбоната, перекиси пальмитиновой кислоты).

Необычной кажется малая концентрация окисляемого вещества $[\text{RH}]_0$, полученная для ПС. Специальными экспериментами было показано, что $[\text{RH}]_0$ существенно не изменяется при изменении молекулярного веса ПС от 5 000 до 300 000. Вероятно, эта величина характеризует концентрацию «слабых связей» в ПС, обнаруженных в работе [7].

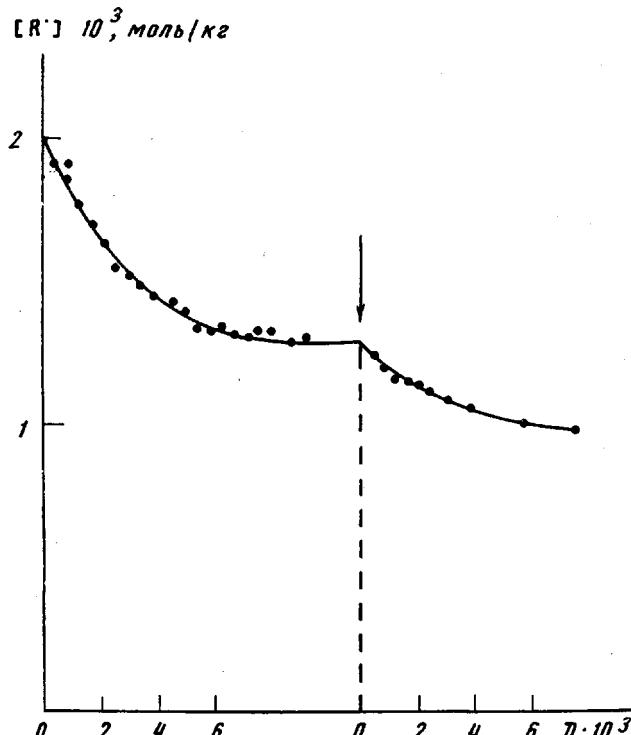


Рис. 6. Кинетика расходования стабильного радикала в ПС; 70°; $[\text{R}']_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

Физическая природа неоднородностей, приводящих к появлению зон, по-видимому, не связана с неравномерным распределением инициатора по образцу, так как кинетика описанных реакций определяется только дозой и не зависит от концентрации инициатора, изменявшейся в 40 раз. Скорее всего структурная неоднородность качественно аналогична рассмотренной в работах [4—6, 8].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А13, 22, 1971.
2. Т. В. Похолок, О. Ф. Копытова, Л. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А15, 1024, 1973.
3. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., Б11, 725, 1969.
4. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
5. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 1020, 1964.
6. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 6, 48, 1965.
7. N. Grassie, W. Kegg, Trans. Faraday Soc., 55, 1052, 1959.
8. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.