

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 5

УДК 541(64+127)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер

Изучена кинетика низкотемпературного окисления изотактического ПП, инициированного гидроперекисью ПП (ROOH) и ДАК. Найдены энергии активации окисления ПП для обоих инициаторов. Методом ЭПР по расходу стабильного радикала 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-оксида определены значения констант инициирования для ROOH и ДАК. На основании полученных данных рассчитаны параметры  $k_2/\bar{k}_6$  и  $k_2$ .

Информация о кинетических параметрах низкотемпературного цепного окисления твердого ПП, необходимая для прогнозирования его старения в условиях эксплуатации, весьма ограничена [1, 2]. Основные результаты получены при температурах выше 100° в режиме автоокисления [3, 4] и выше 80° в режиме инициированного окисления [5]. Экстраполяция этих данных на более низкие температуры, естественно, сопряжена с большими ошибками.

В данной работе кинетика термоокисления ПП изучена в интервале температур 44—92°, причем использование в качестве инициатора гидроперекиси ПП (ROOH) моделировало реальный процесс автоокисления и практически не было связано с модификацией полимера низкомолекулярными добавками.

Использовали два образца тщательно очищенного изотактического ПП — ПП-I — производства фирмы Montedison (характеристическая вязкость  $[\eta]_0$  в тетралине при 135°—1,53 дL/g, степень кристалличности  $\chi=0,60$ ) и ПП-II производства Московского нефтеперерабатывающего завода ( $[\eta]=2,12$  дL/g,  $\chi=0,57$ ). ROOH получали инициированным окислением порошка ПП (инициатор — ДАК, очищенный трехкратной перекристаллизацией из этанола) при 85° и  $P_{O_2}=760$  тор. После окисления остатки ДАК и продукты его разложения отмывали последовательно бензолом и этанолом. Концентрацию ROOH определяли иодометрически. Низкомолекулярные добавки вводили в ПП через раствор в бензole с последующим удалением растворителя на воздухе при комнатной температуре. Полноту удаления бензола контролировали спектрофотометрически после экстракции из порошка ПП *n*-гептаном.

Кинетику окисления порошка ПП изучали в атмосфере  $O_2$  с помощью чувствительного капиллярного манометра. Последний калибровали по скорости выделения  $N_2$  при термическом разложении ДАК в хлорбензоле в инертной атмосфере. Специальные опыты показали, что окисление происходит в кинетическом режиме. Можно было пренебречь изменением скорости инициирования в течение кинетического опыта за счет уменьшения концентрации инициатора или накопления ROOH.

Экспериментально измеряемая скорость поглощения газа при окислении  $w_{\text{эксп}} = -w - w_1$  отличается от скорости цепного окисления  $w$  на величину  $w_1$ , которая зависит от характера инициатора и условий окисления. Величину  $w_1$  определяли как скорость выделения газа при окислении ПП в присутствии большой ( $\sim 10^{-2}$  моль/кг) концентрации ингибитора 2,4,6-три-трет.бутилфенола, когда цепной процесс практически полностью подавлен. О характере вносимых поправок можно судить по данным,

приведенным ниже для окисления ПП-І, инициированного ДАК ( $[ДАК] = 2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $P_{O_2} = 760$  тор).

$T, ^\circ C$	58,9	64,0	69,0	72,8	75,3	80,7	82,3	85,3
$w \cdot 10^6, \text{ моль/кг.сек}$	0,67	1,3	2,0	3,3	5,2	6,7	8,4	10,1
$w_1 \cdot 10^7, \text{ моль/кг.сек}$	0,58	1,2	2,3	3,7	7,1	10,0	12,9	18,2

Во всех случаях величина  $w_1$  не превышала 20% от  $w$ .

Скорость инициирования  $w_i$  определяли по расходу стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилперидиноксила ( $R_2NO$ ) в инертной атмосфере методом ЭПР. Образцы термостатировали в резонаторе ЭПР-спектрометра РА-100 с помощью жидкостного термостата. Иминоксильные радикалы эффективно взаимодействуют с алкильными [6] и с успехом применяются для определения  $w_i$  в жидкой фазе [7, 8]. Трудность использования этого метода в твердом полимере связана с тем, что уже при сравнительно небольших степенях превращения  $R_2NO$  (20–50%) кинетика его расходования отклоняется от нулевого порядка \*. Для определения  $w_i$  использовали начальный линейный участок кинетических кривых гибели  $R_2NO$ . Уменьшение концентрации  $R_2NO$  в нашем случае обусловлено только взаимодействием с алкильными радикалами, возникающими при распаде инициатора, о чем свидетельствует практическое отсутствие гибели  $R_2NO$  в ПП, не содержащем инициатор, а также независимость найденной таким способом константы инициирования  $k_i$  при изменении  $[R_2NO]_0$  от  $10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг.

На рис. 1 приведена температурная зависимость скорости окисления ПП, инициированного ROOH и ДАК. Энергия активации  $\bar{E}$  для ROOH составляет  $93,0 \pm 4,0$ , для ДАК —  $103,0 \pm 6,0$  кДж/моль. Скорость окисления не зависит от  $P_{O_2}$  в интервале 150–760 тор для ROOH и увеличивается в ~1,5 раза для ДАК при изменении  $P_{O_2}$ , в тех же пределах.

Скорость окисления пропорциональна  $\sqrt{ROOH}$  при изменении ROOH от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $1,05 \cdot 10^{-1}$  моль/кг (рис. 2), что свидетельствует о квадратичном обрыве цепей. Ранее этот результат был получен непосредственно методом нестационарной кинетики для  $[R\dot{O}_2] \approx 10^{-5}$  моль/кг [10], в данной работе бимолекулярный закон гибели  $R\dot{O}_2$  подтвержден для значений  $[R\dot{O}_2]_{\text{стак}}$  вплоть до  $10^{-7}$  моль/кг.

Выражения для температурной зависимости  $k_i$  (сек<sup>-1</sup>) (рис. 3) имеют вид

$$k_i = 5,1 \cdot 10^{17} \exp(-154,0 \pm 6,0/RT) \quad (\text{ДАК в ПП-І})$$

$$k_i = 1,0 \cdot 10^{13} \exp(-128,0 \pm 4,0/RT) \quad (\text{ROOH в ПП-І})$$

$$k_i = 3,1 \cdot 10^{11} \exp(-119,0 \pm 6,0/RT) \quad (\text{ROOH в ПП-ІІ})$$

Из сравнения величин  $w_i$  и  $w$  можно видеть, что длина цепи, например в случае окисления ПП-І, инициированного ROOH ( $5,9 \cdot 10^{-2}$  моль/кг), меняется от 220 ( $44,2^\circ$ ) до 65 ( $92,1^\circ$ ). Отметим, что вероятность выхода из клетки  $f$  активных радикалов при распаде инициаторов в твердом ПП весьма мала: при  $80^\circ$  в ПП-І  $f = 0,05 \pm 0,01$  (ROOH) и  $0,04 \pm 0,01$  (ДАК) \*\*. Значения  $f$  при разложении ДАК при  $80^\circ$  в ПЭ равны 0,12, в ПС — 0,05 [12] (даны для сравнения).

Параметр  $k_2/\sqrt{k_6} = w/[RH]\sqrt{w_i}$ , характеризующий окисляемость твердого ПП ( $k_2$  и  $k_6$  — константы скоростей продолжения и обрыва цепи соответственно) рассчитывали с учетом того, что окисление развивается только в аморфной части полимера [13], а  $[RH]$  — концентрация мономерных звеньев в ПП — 23,8 моль/кг. Используя найденное нами ранее [10] значение  $k_6 = 3,2 \cdot 10^{21} \exp(-119,0/RT)$  кг/моль·сек, можно рассчитать также константу  $k_2$  (таблица). Можно видеть, что параметры  $k_2/\sqrt{k_6}$  и  $k_2$  удовлетворительно согласуются с результатами работ [1–3]. Несколько большее расхождение с данными [4], по-видимому, обусловлено

\* Одна из причин такого явления рассмотрена в работе [9].

\*\* Значения констант скорости разложения ДАК и ROOH, необходимые для расчета  $f$ , заимствованы из работ [3, 11].

тем, что в этой работе вероятность выхода радикалов из клетки при распаде твердой ROOH ошибочно принимается равной единице.

Величина  $k_2$  в твердом ПП близка к аналогичной величине для 2,4-диметилпентана — низкомолекулярной модели ПП, однако в случае ПП энергия активации и предэкспоненциальный множитель существенно выше — наблюдается компенсационный эффект, что вообще характерно для реакций в твердой фазе.

При рассмотрении кинетики низкотемпературного автоокисления твердого ПП необходимо знание еще одного параметра — начальной скорости инициирования  $w_0$ . Хотя в начальной стадии окисление развивается, по-видимому, существенно неравномерно [15] и величина  $w_0$  по этой причине носит несколько формальный характер, мы грубо оценим ее как усредненную по всему объему в предположении квадратичного обрыва цепей. Из работы [15] можно найти, что при  $70^\circ$  ( $P_{O_2}=760$  torr) к моменту  $\sim 8$ .

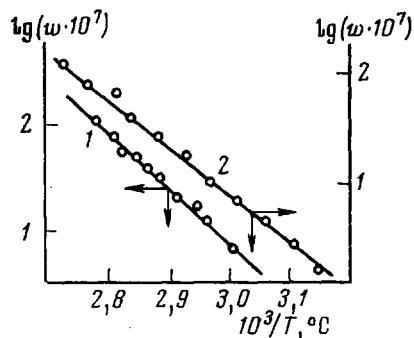


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости окисления ПП-І от температуры:  
1 — ДАК =  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг;  
2 — [ROOH] =  $5,9 \cdot 10^{-2}$  моль/кг

Рис. 2. Зависимость скорости окисления ПП-І от концентрации ROOH при  $68^\circ$

Рис. 3. Зависимость  $k_u$  от температуры в ПП-І (1-3) и ПП-ІІ (4); ДАК =  $2,0 \cdot 10^{-2}$  моль/кг (1); [ROOH] =  $1,05 \cdot 10^{-1}$  (2);  $5,9 \cdot 10^{-2}$  (3) и  $10^{-1}$  моль/кг (4)

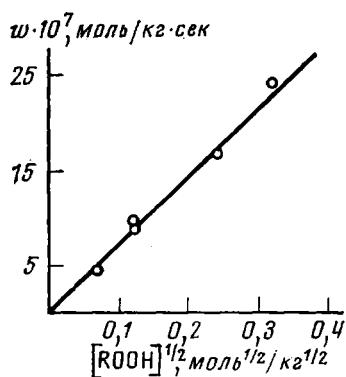


Рис. 2

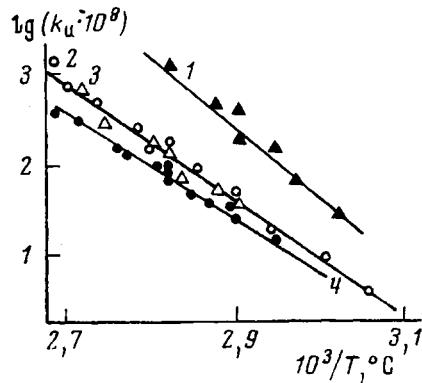


Рис. 3

$\cdot 10^5$  сек. (конец периода индукции) скорость окисления достигает  $\sim 10^{-7}$  моль/кг·сек, что с учетом приведенных выше значений  $k_u$  и  $k_2/\sqrt{k_6}$  соответствует  $[ROOH] \approx 2,0 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Верхнюю границу  $w_0$  оценим, предположив, что в течение всего периода индукции скорость инициирования не отличается от  $w_0$ . Тогда средняя скорость окисления составит  $2 \cdot 10^{-4}/8 \cdot 10^5 = 2,5 \cdot 10^{-10}$  моль/кг·сек, что соответствует  $w_0 = 3 \cdot 10^{-16}$  моль/кг·сек. Близкое значение  $w_0$  получается при рассмотрении кинетики начальной стадии окисления, проведенного без привлечения принципа квазистационарности для радикалов, поскольку последний, строго говоря, неприменим при очень низких скоростях инициирования [16]. Таким  $w_0$  соответ-

**Кинетические параметры окисления изотактического ПП**

Условия окисления и инициирования	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \left( \frac{\kappa e}{\text{моль} \cdot \text{сек}} \right)^{1/2}$	$\left( \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \right)^{60^\circ}$	$k_2, \text{кг}/\text{моль} \cdot \text{сек}$	$k_2^{60^\circ}$	Литература
Автоокисление при $130^\circ$	$2,5 \cdot 10^{-4} \exp \left( -\frac{53\,500}{RT} \right)$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	—	—	[3]
То же, $110-140^\circ$	$1,4 \cdot 10^2 \exp \left( -\frac{37\,600}{RT} \right)$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^6 \exp \left( -\frac{37\,600}{RT} \right)$	0,25	[4]
Фотоокисление при $20^\circ$ и экстраполяция данных [4] *	$1,4 \cdot 10^2 \exp \left( -\frac{35\,600}{RT} \right)$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—	[1]
Атактический ПП и ДТБПО ** при $33-63^\circ$	$1,1 \cdot 10^2 \exp \left( -\frac{35\,600}{RT} \right)$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^7 \exp \left( -\frac{62\,700}{RT} \right)$	0,025	[2]
ДАК и ROOH при $44-92^\circ$	$1,7 \cdot 10^1 \exp \left( -\frac{27\,800 \pm 6\,300}{RT} \right)$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$9,55 \cdot 10^{11} \exp \left( -\frac{87\,800 \pm 8\,400}{RT} \right)$	0,015	Данные настоящей работы [14]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$8,7 \cdot 10^2 \exp \left( -\frac{10\,700}{RT} \right)$	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^7 \exp \left( -\frac{58\,900}{RT} \right)$	0,0135	

\* Пересчитано в предположении  $\chi=0,6$ .

\*\* ДТБПО — ди-трет.бутилпероксиоксалат.

ствует  $[R\dot{O}_2]_{стад} \approx 10^{-9}$  моль/кг и длина цепи  $> 10^6$ , что едва ли реально. Поэтому не исключено, что обрыв цепей, квадратичный до  $[R\dot{O}_2]_{стад} \geq 10^{-7}$  моль/кг, становится линейным при более низких значениях  $[R\dot{O}_2]_{стад}$ .

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. H. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., A16, 1624, 1974.
2. E. Niki, C. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2813, 1973.
3. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
4. I. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
5. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A14, 2385, 1972.
6. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973.
7. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, А. Г. Васильева, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1296.
8. В. Я. Шляпников, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичугинский, В. Ф. Захаров, Хемиплюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», 1966.
9. О. Н. Карпухин, Т. В. Поголок, Высокомолек. соед., A15, 2210, 1973.
10. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
11. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
12. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 946, 1969.
13. Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B12, 693, 1970.
14. T. Mill, G. Montozs, Intern. J. Chem. Kinetics, 5, 119, 1973.
15. P. Richters, Macromolecules, 3, 262, 1970.
16. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969.