

где R – полибутадиен (ПБ) (полимеры I, II, IV, VI, VII) и 20% ПБ+80% полизопрена (III); R_i – изопропилбензол.

В результате сравнительного анализа масс-спектров полимеров I – VII с масс-спектром окисленного термовулканизата СКМС-10 при $\varepsilon=160\%$ (рис. 3) находим, что наиболее вероятными структурами, разрушающими-ся при деформации, являются –COOH (гидроперекисная), –COOC (перекисная) и –COS— (простая эфирная).

Необходимо отметить также тот факт, что при близких степенях окисления термовулканизатов СКД и СКМС-10 их кривые масс-спектрометрического анализа газовыделения при деформации различны по характеру и интенсивностям выделяющихся кислородсодержащих продуктов. Эти различия обусловлены, вероятно, различиями в направлении окислительных процессов.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966.
3. A. Tobolsky, Y. Prettyman, Y. Dillon, J. Appl. Phys., 15, 380, 1944.
4. K. Hiltner, W. Scheele, Kautschuk und Gummi, 9, 82, 1956; 11, 210, 1958.
5. G. Beatty, A. Yuve, Indian Rubber World, 121, 537, 1950.
6. А. С. Кузьминский, Л. И. Любчанская, Каучук и резина, 1958, № 6, 3.
7. А. А. Соколовский, Е. М. Ухова, В. А. Бандурина, Н. И. Киршенштейн, Каучук и резина, 1976, № 6, 36.

УДК 541(64+127)

О КИНЕТИКЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

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

В твердом ПП эффективная константа скорости гибели перекисных радикалов k_6 , как это следует из опытов по ее непосредственному измерению методом ЭПР, растет с уменьшением концентрации гидроперекиси ПП (ROOH) наиболее сильно при малых [ROOH] [1]. В области концентраций ROOH < $4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг полученная зависимость удовлетворительно описывается выражением $k_6 = a/(b+c[ROOH])$ (a, b, c – постоянные). Этот результат можно объяснить, если предположить, что перемещение свободной валентности, приводящее к встрече и гибели перекисных радикалов (подробнее см. [1]), происходит при участии низкомолекулярных радикалов \dot{r} . В этом случае реакция $ROOH + \dot{r} \rightarrow R^{\bullet}O_2 + rH$, вклад которой тем больше, чем выше [ROOH], должна замедлять перемещение свободной валентности, приводя к замене подвижных радикалов \dot{r} макрорадикалами. Следствием этого является уменьшение k_6 с ростом [ROOH]. Вопросу о том, каким образом эта зависимость проявляется в процессе окисления твердого ПП, посвящена настоящая работа.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП марки «Моплен» с характеристической вязкостью $[\eta]=1,53 \text{ дL/g}$ (тетралин, 135°) и степенью кристалличности 60%. Для разложения следов ROOH полимер прогревали в вакууме при 140°. Инициатор – ДАК очищали трехкратной перекристаллизацией из этанола, чистота гидроперекиси кумила (ГПК) составляла 99%. ROOH получали инициированным ДАК окислением ПП при 85°. Методика ввода низкомолекулярных веществ в ПП и измерения скорости окисления описаны в [2]. Концентрацию ROOH определяли по скорости окисления с использованием определенных в [2] параметров окисления твердого ПП. Концентрацию ГПК определяли спектрофотометрически на приборе Specord UV-Vis после вымывания ее из ПП изооктаном ($\varepsilon=184 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ при $\lambda=258 \text{ нм}$). Молекулярную подвижность характеризовали частотой вращения стабильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида [3]. Все концентрации приведены в пересчете на аморфную фазу ПП.

Рассмотрим некоторые экспериментальные факты, для объяснения которых приходится привлекать представление о существовании зависимости k_6 от [ROOH].

1. При действии УФ-света на окисленный ПП при 25° происходит эффективное образование перекисных радикалов [4]. Роль фотоинициатора в этом случае играет ROOH [5]. В неокисленном ПП при использовании таких инициаторов, как гидроперекись трет.бутила, ГПК, перекись бензоила, ДАК, антрахинон, в тех же условиях не удается получить RO₂ в концентрации, достаточной для регистрации*. Такой эффект естественно объяснить тем, что величина k_6 в неокисленном ПП существенно выше, чем в окисленном, и соответственно ниже стационарная концентрация RO₂. Хотя в неокисленном полимере величина k_6 непосредственно не измерена, экстраполяция полученной в [1] зависимости приводит к значениям k_6 на ~2 порядка более высоким, чем определенные ранее для окисленного ПП [4].

2. В присутствии ГПК окисление ПП замедляется в результате увеличения k_6 [6] (вследствие реакции RO₂+rOOH→ROOH+rO₂) макрорадикалы ПП вымениваются на низкомолекулярные кумилпероксирадикалы, высокий коэффициент диффузии которых обеспечивает более высокую скорость перемещения свободной валентности [7] **). Из таблицы видно, что величина данного эффекта зависит от концентрации ROOH.

Изменение скорости окисления ПП в присутствии ГПК

[ROOH], моль/кг	$k_6(25^\circ)$, кг/моль·сек	Скорость (моль/кг·сек) окисления при 82°		w_1/w_2
		w_1 в отсутствие ГПК	w_2 в присутствии $(1,2\pm0,2)\cdot10^{-1}$ моль/кг ГПК *	
0,02±0,004	12,0	2,6±0,3	2,9±0,3	1,0
0,09±0,02	5,2	5,4±0,5	3,1±0,3	1,7
0,5±0,1	2,0	13,0±1,0	5,6±0,6	2,3

* Увеличение k_6 не связано с увеличением молекулярной подвижности [8]; эта концентрация ГПК не увеличивает частоту вращения радикала-зонда.

Этот результат свидетельствует о том, что механизм обрыва цепи с участием радикалов ГПК становится более эффективным только тогда, когда происходящие в полимере в отсутствие ГПК процессы перестают обеспечивать достаточно высокие значения k_6 .

3. На начальной стадии инициированного ДАК окисления ПП наблюдается постепенное увеличение скорости окисления, что противоречит

* Этот результат не является следствием только более низкой эффективности используемых фотоинициаторов, так как, например, в окисленном ПП при использовании в качестве инициатора ДАК, а не ROOH (при освещении выделяется область спектра, в которой поглощает практически только ДАК) наблюдается спектр ЭПР перекисного радикала.

** Непосредственно измеренная методом ЭПР величина k_6 возрастает в ~7 раз при [ГПК]= $1,2\cdot10^{-1}$ моль/кг ([ROOH]= $2,5\cdot10^{-1}$ моль/кг).

представлению о том, что при постоянной скорости инициирования скорость поглощения кислорода должна быть постоянной. При 82° и $[ДАК] = 7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг к моменту, когда процесс выходит на стационарный режим, скорость окисления в ~ 4 раза превышает начальную (рис. 1, кривая 1). В то же время скорость поглощения O_2 предварительно окисленным ($[ROOH] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) ПП с той же, что и в первом случае, концентрацией ДАК (скорости инициирования, рассчитанные по данным

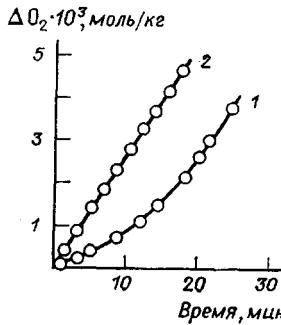


Рис. 1. Кинетика окисления ПП при 82° и концентрации ДАК $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг в отсутствие (1) и в присутствии $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ROOH (2)

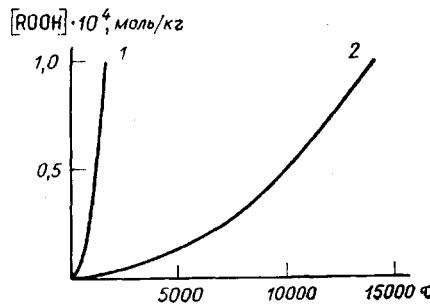


Рис. 2. Кинетика накопления ROOH при автоокислении ПП (расчет) для значений $k_6 = \text{const}$ (1) и $k_6 = a/(b+c[ROOH])$ (2) (τ – условное время)

[2], равны $7,5 \cdot 10^{-9}$ и $7,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек для ROOH и ДАК соответственно, т. е. инициирование происходит практически полностью за счет распада ДАК) сохраняется постоянной (рис. 1, кривая 2). Таким образом, увеличение скорости окисления на начальном участке связано с накоплением ROOH, однако не является результатом ее инициирующего действия*. С учетом зависимости k_6 от $[ROOH]$ выражение для скорости инициированного окисления должно быть записано в виде

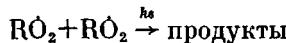
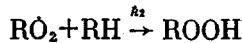
$$w_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{\frac{a}{b+c[ROOH]}}} w_i [RH]$$

(k_2 – константа скорости продолжения цепи, w_i – скорость инициирования). С ростом $[ROOH]$ зависимость k_6 от $[ROOH]$, как уже указывалось, становится более слабой, и изменение скорости окисления уже не заметно. Увеличение скорости поглощения O_2 на начальной стадии инициированного ДАК окисления ПП наблюдается и при более низких температурах, причем время достижения постоянной скорости в этом случае больше.

Характер зависимости k_6 от $[ROOH]$ таков, что наиболее сильно она должна проявляться в области очень низких концентраций гидроперекиси, например на начальном участке автоокисления ПП. К сожалению, чувствительность имеющихся методов не позволяет непосредственно изучать кинетику этой стадии. Приблизительно оценим, как влияет на кинетику накопления ROOH при автоокислении учет зависимости k_6 от $[ROOH]$.

* Увеличению скорости окисления в 4 раза должно соответствовать уменьшение k_6 в 16 раз. Этот эффект нельзя сравнивать количественно с тем, который следует из полученной в [1] зависимости, так как измерению w_{O_2} предшествует пятиминутный прогрев образца. Кроме того, для такого сравнения нужны точные данные о величине выхода ROOH на моль поглощенного O_2 , которая, по данным [9], может отличаться от единицы.

На рис. 2 приведены результаты расчета скорости накопления ROOH, полученные при рассмотрении простейшей схемы окисления ПП



в двух вариантах: 1) $k_6 = \text{const}$; гидроперекись выполняет только функцию разветвляющего агента. Кинетика ее накопления при этом условии описывается известным выражением

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -\alpha \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{\gamma k_6} \sqrt{w_0 + \delta k_3 [\text{ROOH}]} \alpha k_2 [\text{RH}]$$

2) k_6 зависит от $[\text{ROOH}]$; $k_6 = a/(b+c[\text{ROOH}])$. В этом случае накопление ROOH описывается выражением

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = -\alpha \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \alpha k_2 [\text{RH}] \cdot$$

$$\cdot \sqrt{(w_0 + \delta k_3 [\text{ROOH}]) \left(\frac{b}{a} + \frac{c}{a} [\text{ROOH}] \right)}$$

Величина w_0 принята равной 10^{-12} моль/кг·сек*, остальные константы оценены по данным [1, 2]. По оси абсцисс на рис. 2 отложено безразмерное время $\tau = k_2 [\text{RH}] \alpha t$. Видно, что во втором варианте развитие процесса автокоисления сильно замедляется.

Однако следует подчеркнуть, что вследствие чрезвычайно упрощенного рассмотрения кривые рис. 2 нельзя использовать для количественной оценки вклада рассматриваемой зависимости в кинетику накопления ROOH. Сделанный расчет является лишь доказательством необходимости учета зависимости k_6 от $[\text{ROOH}]$ при описании кинетики начальной стадии окисления ПП.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A20, 265, 1978.
2. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.
3. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Козарский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
4. D. Y. Carlsson D. M. Wiles, J. Macromolec. Sci., C14, 65, 1976.
5. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 215, 1164, 1974.
6. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 226, 887, 1976.
7. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., B14, 714, 1972.
8. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед. B19, 447, 1977.
9. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
10. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596, 1976.

* По данным [10], при 82° $w_0 \approx 6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек, что, согласно [2], соответствует $w_{\text{O}_2} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг. Чувствительная манометрическая установка, используемая в настоящей работе, позволяет измерять скорость окисления, начиная с 10^{-7} моль/кг·сек, однако даже на ней не удается измерить скорость поглощения O_2 неокисленным ПП. По-видимому, величина w_0 , полученная в [10], является завышенной.