

УДК 541.64:542.943

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОЦЕНКИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

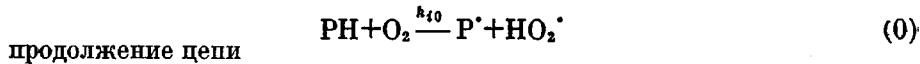
Денисов Е. Т.

При комнатной и более низких температурах неинициированное окисление полимеров протекает столь медленно, что скорость процесса измерить не удается. Используя кинетические параметры окисления полимеров в их аррениусовой форме, можно сделать оценку окисляемости полимера при комнатной и более низких температурах. Такие оценки, сделанные для изотактического полипропилена, показали, что его окисление при 0° и ниже сохраняет характер цепной реакции с вырожденными разветвлениями, но в присутствии ингибиторов окисление превращается в радикальную цепочечную реакцию.

Среди разнообразных причин старения полимеров, пожалуй, главной являются окислительные процессы, которые приводят в конечном счете к изменению морфологии, физических и механических свойств полимеров. Окисление карбоцепных полимеров со скоростью, измеримой экспериментально, протекает при температурах выше 100°. При комнатной и более низких температурах окислительные процессы идут столь медленно, что их скорость измерить не удается. Дополнительную трудность в изучении старения в естественных условиях создает переменная температура, переменное фотоинициирование и т. д. В силу этих особенностей серьезного внимания заслуживают теоретические модели таких процессов, позволяющие произвести приближенную оценку химических изменений в полимерах за тот или иной срок. Данная статья посвящена экстраполяционной кинетической модели окисления карбоцепных полимеров при умеренных температурах. Количественные оценки сделаны для изотактического ПП. Необходимые для этого параметры получены путем экстраполяции величин, измеренных в интервале 130—80°.

Цепной механизм окисления карбоцепных полимеров. Окисление твердых карбоцепных полимеров при 100° и выше (это в настоящее время доказано надежно) протекает по механизму цепной автоинициированной реакции с участием в продолжении цепи алкильных и перекисных радикалов и обрывом цепи по бимолекулярной реакции. Схема окисления полимера имеет следующий вид:

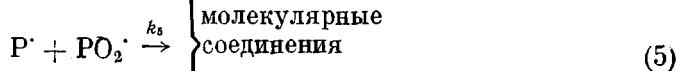
зарождение цепи



автоинициирование



обрыв цепей



При постоянной скорости инициирования (пока $k_3[POOH] < W_{i0}$) скорость окисления описывается простым выражением

$$W_{O_2} = a W_{i0}^{1/2},$$

где $a = k_2[RH]/\sqrt{k_6}$ при $[P \cdot] \ll [PO_2 \cdot]$. Это выражение справедливо для цепного режима окисления, когда $a W_{i0}^{1/2} \gg W_{i0}$ или $a^2 \gg W_{i0}$.

Зарождение цепей в углеводородах с прочностью связи C—H выше 330 кДж/моль происходит по реакции (0). В реальных полимерах (ПЭ, ПП) скорость зарождения цепей существенно выше [1] и, видимо, связана с химическими реакциями примесей в полимерах. В ПП на воздухе, согласно [1], $\lg W_{i0} = 5,6 - 92 (\text{кДж/моль}) / 2,3 RT$. Для параметра a (твердый изотактический полимер) получена температурная зависимость [2]

$$\lg a = 6,15 - 56,5 (\text{кДж/моль}) / 2,3 RT$$

Величины W_{i0} и a относятся к аморфной фазе ПП, где и протекают окислительные процессы. Проведем оценку скорости окисления ПП в условиях естественного старения, предполагая, что аррениусовский ход W_{i0} и a сохраняется и для интервала $-40 - +40^\circ$.

$T, {}^\circ\text{C}$	40	0	-40
$W_{O_2} = a W_{i0}^{1/2}, \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{сек}}$	$5,6 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$
$v = W_{O_2}/W_{i0}$	40	20	10

С понижением температуры скорость окисления резко падает, но даже при 40° она меньше тех значений W_{O_2} , которые могут быть измерены современными экспериментальными методами. Процесс окисления остается цепным. Уменьшение длины цепи с понижением температуры обусловлено разницей энергий активации E_a и E_{i0}

$$E_v = E_a - 1/2 E_{i0} = 56,6 - 46 \approx 10 \text{ кДж/моль}$$

При ином соотношении величин E_a и E_{i0} ($2E_a < E_{i0}$) будет наблюдаться рост длины цепи с понижением температуры.

Сделанные выше оценки справедливы для начального периода окисления, пока $W_{i0} > k_3[POOH]$. Кинетика окисления в автоинициированном режиме будет развиваться автоускоренно по параболическому закону [3]

$$\Delta [O_2] = b^2 t^2, \quad b = 1/2 a \alpha k_3, \quad k_3 = [POOH] > W_{i0},$$

где $\alpha = [POOH]/\Delta [O_2]$ — доля поглощенного O_2 , превратившегося в $POOH$ [3]. При окислении ПП в твердой фазе образуются одиночные и блочные гидроперекисные группы [3], последние преобладают и имеют более высокую константу скорости инициирования: $\lg k_3 = 6,4 - 79 (\text{кДж/моль}) / 2,3 RT$. Используя указанную выше k_3 , получаем для b (при $\alpha=1$) следующее выражение: $\lg b = 9,05 - 96 (\text{кДж/моль}) / 2,3 RT$. Если задаться глубиной окисления в $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л поглощенного кислорода, то получаем следующие времена окисления:

$T, {}^\circ\text{C}$	40	0	-40
$t, \text{ годы}$	0,5	19	$2 \cdot 10^4$

Полученные цифры справедливы для очень малых W_{i0} .

В самом общем случае, когда $W_i = W_{i0} + k_3[\text{POOH}]$, кинетика окисления описывается параболическим законом

$$\Delta[\text{O}_2]/t = aW_{i0}^{1/2} + b^2 t$$

и для приведенных выше значений a , b и W_{i0} получаются следующие времена окисления:

$T, ^\circ\text{C}$	40	0	-40
$t, \text{ годы}$	0,48	11	$1,5 \cdot 10^4$

Само по себе поглощение кислорода и возникновение кислородсодержащих групп еще слабо влияют на физико-механические свойства полимера. Решающую роль здесь играет сопровождающая окисление деструкция макромолекул полимера. Согласно последним экспериментальным данным по кинетике деструкции ПП и ПЭ, полученным Харитоновым, скорость деструкции

$$W_s \sim W_{O_2} \sim W_i \sim [\text{PO}_2^\cdot]$$

Деструкция полимера происходит, вероятней всего, в результате диссоциативной изомеризации перекисного радикала. При 115° в ПП отношение $W_s/W_{O_2} = 0,07$. При таком соотношении скоростей деструкции и окисления падению молекулярной массы в e раз соответствует количество поглощенного кислорода $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при исходной молекулярной массе \bar{M}_{n0} полимера 10^6

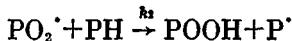
$$10^3(\bar{M}_n^{-1} - \bar{M}_{n0}^{-1}) = 0,07\Delta[\text{O}_2]$$

и

$$\Delta[\text{O}_2] = \frac{10^3}{0,07 \cdot \bar{M}_{n0}} \left(\frac{\bar{M}_{n0}}{\bar{M}_n} - 1 \right) = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Поэтому в приведенных выше оценках принята именно такая глубина окисления. При $\bar{M}_{n0} = 10^5$ она должна быть в 10 раз больше. Следует, однако, иметь в виду, что W_s/W_{O_2} может меняться с температурой; при низкой температуре могут проявиться и другие, неизвестные пока механизмы деструкции.

Ингибиранное окисление полимера. Реальные полимеры содержат всегда стабилизатор, и поэтому для практики более важен вопрос о долговечности стабилизированного полимера. Механизм тормозящего действия большинства ингибиторов (фенолы, ароматические амины) заключается в обрыве цепей по реакции ингибиторов с перекисными радикалами. Эффективность тормозящего действия ингибиторов определяется конкуренцией реакций продолжения и обрыва цепей



Кинетика ингибиранного окисления полимера очень сильно зависит от того, протекает ли окисление как цепной или нецепной процесс. Это в свою очередь зависит от отношения констант k_1/k_2 и концентрации ингибитора, так как длина цепи $v = k_2[\text{PH}]/k_1[\text{InH}]$. Если принять разницу энергий активации $E_2 - E_1 = 21 \text{ кДж/моль}$, как для фенолов в жидкой фазе [4], и отношение $k_1/k_2[\text{PH}] = 1,6 \cdot 10^2$ (при 115° в ПП для фенольных ингибиторов [5]), то для $k_1/k_2[\text{PH}]$ получаем выражение

$$\lg(k_1/k_2[\text{PH}]) = 1,4 + 21 \text{ кДж/моль}/2,3 RT$$

Для длины цепи v имеем

$T, ^\circ\text{C}$	40	0	-40
v при $[\text{InH}]_0 = 10^{-2}$, моль/л	0,12	0,018	0,008
v при $[\text{InH}]_0 = 10^{-3}$, моль/л	1,2	0,18	0,08

Таким образом, ингибиранное окисление ПП (а тем более ПЭ, так как $k_{2\text{ПЭ}} < k_{2\text{ПП}}$) протекает в естественных условиях нецепным путем. Следовательно, здесь неприменима теория критических явлений ингибиранного окисления, справедливая для цепных автоинициированных реакций. В первом приближении можно рассматривать ингибиранное окисление как радикальный процесс, где ингибитор расходуется со скоростью зарождения цепей. В этом случае скорость расходования ингибитора W_{InH} равна $W_{\text{InH}} = \frac{1}{f} W_{i_0}$ и период заторможенного окисления $\tau = f[\text{InH}]_0/W_{i_0}$.

При $f=2$, $[\text{InH}]_0=10^{-2}$ моль/л и W_{i_0} , приведенном выше, получаем

$T, ^\circ\text{C}$	40	0	-40
$W_{i_0}, \text{моль/л}\cdot\text{сек}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	10^{-12}	$8 \cdot 10^{-16}$
$\tau, \text{сек.}$	$1,2 \cdot 10^8 (\sim 4 \text{ года})$	$2 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{13}$

При более строгом подходе необходимо учитывать образование радикалов из гидроперекисных групп полимера

$$W_{\text{InH}} = \frac{1}{f} (W_{i_0} + k_3 [\text{POOH}])$$

В присутствии ингибитора гидроперекисные группы образуются практически только по реакции (7) со скоростью $\frac{1}{f} W_i = \frac{1}{f} (W_{i_0} + k_3 [\text{POOH}])$

и расходуются молекулярно со скоростью $k[\text{POOH}]$. Вероятность выхода радикалов в объем $f_i = k_3/2k$ меньше 10% при температурах ниже 100°. Поэтому для стационарной концентрации POOH в присутствии ингибитора имеем: $[\text{POOH}]_{\text{cr}} = W_{i_0}/k(f-2f_i) \approx W_{i_0}/2k$ при $f=2$ и $f_i \ll 1$, а скорость инициирования W_i действительно близка к W_{i_0} : $W_i = W_{i_0} + k_3 [\text{POOH}]_{\text{cr}} = W_{i_0}(1+f_i) \approx W_{i_0}$.

Таким образом, для оценки долговечности действия стабилизатора необходимо знать прежде всего значение W_{i_0} в условиях естественного старения.

Погрешности температурной экстраполяции. Экстраполяция кинетических величин на более низкие температуры неизбежно связана с внесением погрешности. Если аррениусовский ход параметра действительно сохраняется при более низкой температуре, то главный источник погрешности — неточность в измерении энергии активации. Когда скорость W (или другая величина) измерена при температуре T_1 (средняя температура в изученном температурном интервале), а экстраполируется на температуру T_2 , то погрешность в оценке логарифма скорости равна

$$\Delta \lg W = \frac{\Delta E}{2,3R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2},$$

т. е. прямо пропорциональна ошибке измерения энергии активации и величине температурного интервала. При $\Delta E = 6 \text{ кДж/моль}$ и $T_1 = 100^\circ$ ошибка в оценке $\lg W = 0,15 (40^\circ)$, $0,30 (0^\circ)$ и $0,5 (-40^\circ)$.

Более серьезные погрешности экстраполяции связаны с нарушением аррениусовской зависимости в полимерах. Для скорости образования радикалов (W_{i_0} и k_3) такое нарушение вытекает из клеточного эффекта и изменения характера клетки с изменением температуры. При достаточно высокой температуре ($>100^\circ$ для ПЭ и ПП) интенсивность молекулярных движений в полимере высока, выход радикалов из клетки происходит сравнительно легко и поэтому вероятность f_i высока (больше 10%), а E_{f_i} близка к жидкофазной (5–10 кДж/моль). С понижением температуры молекулярная подвижность снижается, клетка становится более жесткой, вероятность f_i резко снижается с понижением температуры, что нарушает аррениусовскую зависимость для скорости инициирования. Та-

кое явление наблюдалось для генерирования радикалов из ДАК в полиэтилене [6]. Такого рода эффект можно ожидать и для k_3 , что внесет существенную погрешность (завышение) в оценку k_3 при низкой температуре.

Низкая молекулярная подвижность в полимере при низкой температуре должна снижать и константы скорости медленных реакций, таких, как реакции (2) и (7) [7]. Следует, однако, ожидать, что на отношении k_3/k_7 это скажется слабо, так как они будут уменьшаться симбатно. Для реакции ингибирования не исключен переход в диффузионную область со снижением температуры, потому что в полимере энергия активации диффузии $E_D > E_t$. Можно ожидать нарушение аррениусовского хода и для параметра a , так как обрыв цепей в окисляющихся полимерах происходит по эстафетному механизму [8] и тесно связан с сегментальной подвижностью, для которой можно ожидать переменной энергии активации.

Таким образом, экстраполяционные оценки являются пока весьма приближенными. Для их уточнения необходимо расширение температурного интервала, в котором изучается кинетика, в сторону низких температур. Очень важен эксперимент при комнатной температуре, а следовательно, важна разработка высокочувствительных кинетических методов измерения низких (10^{-8} – 10^{-10} моль/л·сек) скоростей химических реакций.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596, 1976.
2. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А14, 2385, 1972.
3. Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А19, 2513, 1977.
4. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
5. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б18, 605, 1976.
6. А. П. Гриева, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А19, 219, 1977.
7. А. П. Гриева, Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 232, 1343, 1977.
8. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.

THEORETICAL ASPECTS OF ESTIMATING OXIDATIVE PROCESSES IN POLYMERS UNDER NATURAL CONDITIONS

Denisov E. T.

Summary

Noninitiated oxidation of polymers so slowly occurs at the room and lower temperatures that one can not succeed in measuring the process rate. By using the kinetic parameters of polymer oxidation in the Arrhenius form, it is possible to estimate polymer oxidability at the room and lower temperatures. Such estimates made for isotactic polypropylene, have shown that its oxidation at 0° and below preserves the character of chain reaction with degenerative branches, but in the presence of inhibitors, oxidation is transformed into a radical nonchain reaction.
