

УДК 541.64:535.376

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

*Никольский В. Г., Филиппов В. В., Кирюшин С. Г.,
Шляпников Ю. А.*

Исследовано изменение концентрации растворенного кислорода в процессе ингибирированного окисления ПП в диффузионном режиме в интервале температур 453—493К. Впервые определены эффективные константы скорости поглощения кислорода, которые составили $5,4 \cdot 10^{-4}$, $8,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ при 453, 473 и 493К соответственно. Показано, что растворимость кислорода в ПП при повышении температуры от 453 до 493К увеличивается с $4,3 \cdot 10^{-3}$ до $8,7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·Па. В образцах ПП измерены распределения растворенного кислорода на разных стадиях окисления при 453К. Показано, что в стационарном режиме концентрация растворенного кислорода уменьшается приблизительно на порядок на расстоянии 1 см от поверхности образца.

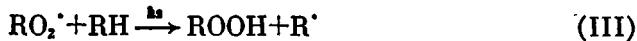
Скорость окисления полимера может определяться либо кинетическими особенностями реакции, либо возможностями диффузии кислорода к месту реакции. Неингибирированное окисление полимеров в кинетическом и диффузионном режимах было изучено в ряде исследований [1—8]. В случае ингибирированного окисления полимеров регистрация поглощения O₂ и регистрация образующихся при этом кислородсодержащих групп требует использования методов с очень высокой чувствительностью. Это связано с тем, что скорость поглощения кислорода во время индукционного периода ингибирированного окисления мала. Поэтому ранее ее не удалось изменить ни в диффузионной, ни в кинетической областях.

Рассмотрим основные реакции, протекающие в окисляющемся полимере при наличии в нем фенольного ингибитора (IH) и восстановителя гидроперекиси (R₂S).

Согласно работе [9], первой стадией процесса является прямое взаимодействие кислорода с ингибитором, в результате которого с вероятностью f образуются свободные радикалы R[·].



В дальнейшем развивается цепная реакция



Обрыв цепи происходит в результате реакции



Согласно работе [10], длина кинетической цепи v равна

$$v = 1 + k_2[\text{RH}] / k_3[\text{IH}] \quad (1)$$

Образовавшаяся на стадиях (III) и (IV) гидроперекись разрушается в реакции



Общая скорость поглощения O_2 W_{O_2} равна сумме скоростей поглощения его в реакциях (I) и (II). В стационарных условиях W_{O_2} равна

$$W_{O_2} = k_0 [IH] [O_2] (1 + f_v) = (1 + f) k_0 [IH] [O_2] + f \frac{k_0 k_2 [RH]}{k_3} [O_2] \quad (2)$$

Как следует из уравнения (2), скорость поглощения O_2 прямо пропорциональна концентрации кислорода. Это позволяет ввести эффективную константу скорости поглощения k_{eff} и записать уравнение (2) в виде

$$W_{O_2} = k_{\text{eff}} [O_2] \quad (3)$$

Более подробно механизм ингибионного окисления полимеров рассмотрен в работах [9, 11, 12].

Уравнение, описывающее стационарную диффузию кислорода в цилиндрический образец радиуса r_0 через его боковую поверхность при одновременном протекании реакции окисления внутри образца по первому порядку (уравнение (3)) в цилиндрических координатах имеет вид

$$D \left\{ \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \cdot \left(r \cdot \frac{d [O_2]}{dr} \right) \right\} - k_{\text{eff}} [O_2] = 0, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии O_2 в полимер, r – расстояние от оси цилиндра.

Решение уравнения (4) при достаточно большом r_0

$$r_0 \gg (D/k_{\text{eff}})^{0.5} \quad (5)$$

и граничном условии

$$[O_2] |_{r=r_0} = [O_2]_0 = \text{const}, \quad (6)$$

согласно работе [13], имеет вид

$$[O_2] = [O_2]_0 \exp(-\sqrt{k_{\text{eff}}/D} \cdot x), \quad (7)$$

где $[O_2]_0$ – концентрация кислорода на поверхности цилиндра, x – расстояние от поверхности цилиндра.

Измеряя распределение растворенного кислорода по толщине полимера на разных стадиях ингибионного окисления, можно в принципе проследить за процессом. Однако решение такой задачи связано с большими экспериментальными трудностями: необходимо каким-то образом зафиксировать распределение кислорода и подобрать высокочувствительный метод, обеспечивающий его регистрацию в количествах 10^{-2} – 10^{-3} моль/кг полимера [14].

В настоящей работе предложена схема эксперимента, которая позволяет преодолеть отмеченные выше экспериментальные затруднения и исследовать процесс ингибионного окисления в диффузионном режиме. Схема включает: 1) моделирование толстых полимерных образцов тонкими дисками, защищенными от проникновения кислорода через их плоские поверхности алюминиевыми фольгами; 2) фиксацию распределения кислорода внутри образца путем быстрого охлаждения полимерного диска с фольгами от температуры проведения опыта до температуры жидкого азота; 3) качественный анализ растворенного в замороженном полимере кислорода методом радиотермолюминесценции.

Для изучения ингибионного окисления в данной работе использовали изотактический ПП, содержащий 1,1,3-три- $(4$ -окси-2-метил-5-тет-бутилфенил)бутан, дилаурилтиодипропионат и 5-хлор-2-(2-окси-5-тет-бутилфенил)бензотриазол в количестве 0,3, 0,5 и 0,3% соответственно.

Окисление проводили в изотермических условиях при 453, 473 и 493К. Минимальное время окисления составляло 30 с, максимальное – 200, 10 и 5 мин при 453, 473 и 493К соответственно. Время окисления при температуре опыта выбирали таким образом, чтобы оно не превышало индукционный период ингибионированного окисления при соответствующей температуре¹.

Перейдем к более конкретному описанию эксперимента. Образцы ПП, изготовленные в виде дисков толщиной $(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ м и диаметром 0,07 м, насыщенные кислородом на воздухе при атмосферном давлении и 293К, накрывали с двух сторон листками алюминиевой фольги толщиной $3 \cdot 10^{-4}$ м. По периметру диска между листками фольги вставляли либо кольцо из нержавеющей стали толщиной $3 \cdot 10^{-4}$ м и внутренним диаметром, равным диаметру образца (схема I), либо четыре пластиинки из нержавеющей стали толщиной $3 \cdot 10^{-4}$ и диаметром 0,005 м (схема II). Такой «сандвич» вкладывали в нагретый до температуры опыта пресс и быстро подавали давление. Эта операция занимала 3–5 с. При сжатии толщина диска уменьшалась до $3 \cdot 10^{-4}$ м, а его диаметр соответственно увеличивался. Из-за хорошей адгезии расплава полимера к алюминиевой фольге и ограничительному кольцу доступ воздуха внутрь исследуемого образца мог осуществляться только через его боковую поверхность в схеме II и практически не осуществлялся в схеме I. Чтобы обеспечить постоянство концентрации кислорода в газовой фазе у боковой поверхности пленки, в схеме II использовали слабый обдув этой поверхности воздухом. Пленку полимера выдерживали в прессе при заданной температуре, поддерживаемой с точностью $\pm 2^\circ$ в течение определенного промежутка времени. Затем сандвич вынимали из пресса и быстро охлаждали, погружая в сосуд с жидким азотом. Время охлаждения до 77К составляло 7–10 с. В жидком азоте с образца снимали обе фольги и вырубали из него диски диаметром 0,007 м, которые закладывали в охлажденные до 77К металлические кюветы. Кюветы с исследуемыми образцами подвергали облучению γ -лучами на источнике ^{60}Co до дозы 10^6 Дж/кг при $T=77\text{K}$. После этого образцы разогревали на термolumинографе ТЛГ-69М со скоростью 0,7 град/с, регистрируя при этом кривую высовечивания радиотермолюминесценции².

Концентрацию кислорода в образце определяли по интенсивности так называемого кислородного максимума, который проявляется на кривых высовечивания радиотермолюминесценции практически всех полиолефинов, содержащих растворенный кислород [15, 16]. В случае ПП этот максимум наблюдается в температурной области 135–140К. Наличие в полиолефинах растворенного кислорода приводит также к уменьшению интенсивности β -максимума, расположенного в области стеклования полимера. Объяснения этого явления изложены в работах [17–19]. Необходимо отметить, что метод радиотермолюминесценции обладает высокой чувствительностью и позволяет зарегистрировать концентрацию O_2 вплоть до 10^{-4} – 10^{-5} моль/кг.

Интенсивность кислородного и β -максимума (I_{O_2} и I_β соответственно) измеряли на кривой высовечивания радиотермолюминесценции, как показано на рис. 1. На этом рисунке приведены кривые высовечивания образцов ПП, прогретых при 453К без доступа воздуха в течение 15 мин и 2 ч. Как будет показано ниже, в образце, прогретом без доступа воздуха при 453К в течение 2 ч, концентрация растворенного кислорода составляет 10^{-5} моль/кг.

Для точного определения концентрации кислорода в образце проводили следующий градиуровочный опыт. Образцы ПП толщиной $3 \cdot 10^{-4}$ м, помещенные в металлические кюветы, вакуумировали при давлении 1 Па и 293К в течение 1 ч, а затем выдерживали в атмосфере кислорода при различных давлениях O_2 в газовой фазе P_{O_2} при той же температуре в течение того же промежутка времени, что и при вакуумировании. После этого образцы замораживали, погружая в сосуд с жидким азотом, облучали γ -лу-

¹ Величины индукционных периодов ингибионированного окисления ПП определяли в дополнительных опытах по скорости поглощения кислорода из газовой фазы.

² В принципе схема данного эксперимента не исключает возможности изучения процесса окисления при температурах ниже $T_{\text{пп}}$ полимера. Для этого следовало на первой стадии впрессовать алюминиевую фольгу в полимер при температуре выше $T_{\text{пп}}$, затем охладить «сандвич» до комнатной температуры, не нарушая хорошего контакта между полимером и фольгой, выдержать его при данной температуре на воздухе для того, чтобы в полимере восстановилась равновесная концентрация кислорода, затем нагреть образец до нужной температуры и повторить описанные выше операции по окислению.

чами и разогревали, регистрируя кривую высвечивания. На рис. 2 приведены результаты градуировки. За единицу по оси ординат принята интенсивность кислородного максимума при содержании кислорода в ПП $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, что является равновесной концентрацией при 293К и $P_{O_2} = 19 \cdot 10^3$ Па. В силу линейной зависимости между величинами I_{O_2} и $[O_2]$, наблюдавшейся на рис. 2 при $[O_2] < 7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, концентрацию кислорода в образце рассчитывали при $I_{O_2} < 1$ по формуле

$$[O_2] = 7,4 \cdot 10^{-4} \cdot I_{O_2} \quad (8)$$

Запределивание величины I_{O_2} при $[O_2] > 7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг связано с тем, что доза облучения в нашем эксперименте составляла 10^4 Дж/кг. Использо-

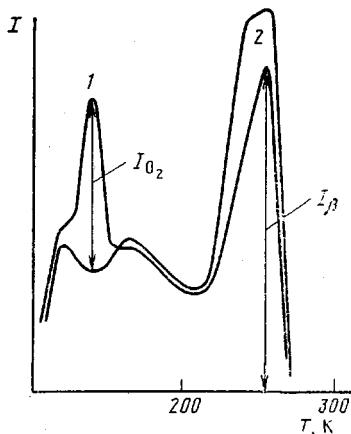


Рис. 1

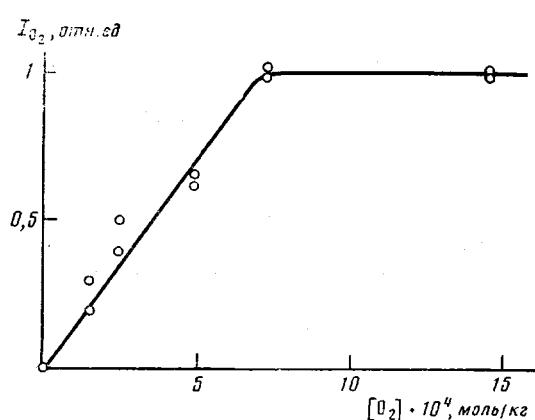


Рис. 2

Рис. 1. Кривые высвечивания ПП, облученного гамма-лучами. Образцы предварительно прогревали по схеме I при 453К в течение 15 мин (1) и 2 ч (2), а затем охлаждали в жидком азоте

Рис. 2. Зависимость интенсивности кислородного максимума на кривой высвечивания от концентрации кислорода в ПП

вание доз облучения больших, чем 10^4 Дж/кг, в принципе позволяет расширить область концентрации растворенного в полимере кислорода, в которой величина I_{O_2} будет прямо пропорциональна $[O_2]$.

Рассмотрим сначала результаты, которые были получены при использовании схемы с закрытой боковой поверхностью, т. е. схемы I. Было установлено, что при окислении пленок по этой схеме растворенный кислород достаточно равномерно распределен по радиусу диска в любой момент времени. На основании этого был сделан вывод, что при закрытой боковой поверхности диффузией кислорода из атмосферы в объем полимера можно пренебречь.

Для определения кинетических констант использовали образцы, вырезанные из центральной части дисков. На рис. 3 приведены величины I_{O_2} и I_β у таких образцов ПП, выдержанных в прессе при 453К в течение разных промежутков времени. Как видно из рисунка, после выдержки в течение 3 мин кислородный максимум начинает уменьшаться, а β -максимум — увеличиваться. После выдержки в течение $6 \cdot 10^4$ с первый из них полностью исчезает, а второй достигает некоторого предельного значения. При дальнейшем увеличении времени выдержки форма кривой высвечивания радиотермолюминесценции не изменяется³. Аналогичные результаты

³ Обращает на себя внимание одинаковая величина I_{O_2} у всех образцов, выдержанных в прессе < 180 с (рис. 3). Это связано с тем, что при помещении пленок ПП в пресс, нагретый до температуры опыта, концентрация кислорода в первый момент несколько увеличивается за счет повышения растворимости, т. е. становится

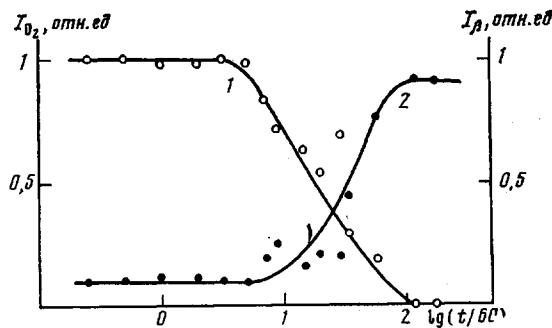


Рис. 3. Зависимость интенсивностей кислородного (1) и β -максимума (2) на кривой высыпчивания ПП от времени окисления при 453К. Эксперименты проводили по схеме I

были получены при исследовании образцов, выдержанных в прессе при 473 и 493К. Эти данные отличались от приведенных на рис. 3 тем, что повышение температуры опыта приводило к уменьшению времен начала спада и к полному исчезновению кислородного максимума.

По результатам, показанным на рис. 3, были рассчитаны концентрации кислорода в образцах ПП, выдержанных при 453К в течение различных промежутков времени. На рис. 4 (кривая 1) в координатах $\lg [O_2] - t$ приведена зависимость концентрации кислорода в образце ПП от времени выдержки его в прессе при 453К в интервале от 7 до 60 мин. Линейный характер зависимости в выбранных координатах свидетельствует о том, что скорость поглощения кислорода в данном эксперименте прямо пропорциональна его концентрации в полимере (уравнение (3)). По наклону прямой, рассчитанной по методу наименьших квадратов, была определена эффективная константа скорости поглощения кислорода $k_{\text{аф}}$, которая составила $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. На рис. 4 (кривые 2, 3) приведены аналогичные зависимости концентрации кислорода в центре диска от времени выдержки образца при 473 и 493К. Рассчитанные по ним эффективные константы скорости поглощения кислорода составили $8,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при 473 и 493К соответственно. Из рис. 4 с помощью экстраполяции концентрации растворенного в полимере кислорода к моменту времени $t=0$ впервые были получены значения растворимости кислорода в ПП S_0 , при 453, 473 и 493К. Эти величины, наряду с $k_{\text{аф}}$, приведены ниже.

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, полученные при использовании схемы II. На рис. 5 приведены зависимости концентрации кислорода от расстояния от боковой поверхности диска в образцах ПП, выдержаных в прессе при 453К в течение 15 с, 45 мин и 3 ч. Из рисунка видно, что распределение кислорода по радиусу диска изменяется в зависимости от времени окисления полимера. При времени окисления 15 с концентрация O_2 в пределах ошибки эксперимента постоянна по всему образцу. Очевидно, количество кислорода, поступающее в некую область диска за счет диффузии кислорода через боковую поверхность, тем больше, чем ближе расположена эта область полимера к краю диска. Так, при окислении в течение 45 мин концентрация кислорода на расстоянии 0,01 и 0,035 м (центр) от края диска меньше в 1,4 и 2,6 раза соответственно, чем на границе диска (рис. 5). С увеличением времени окисления градиент концентрации кислорода вблизи края диска еще больше возрастает по абсолютной величине. При окислении диска в течение 3 ч концентрация кислорода

больше $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Учитывая результаты градиуровочного эксперимента (рис. 2), легко понять, что уменьшение I_{O_2} у выдержанных образцов в прессе будет наблюдаться в этом случае с того момента, когда $[O_2]$ станет меньше $7,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

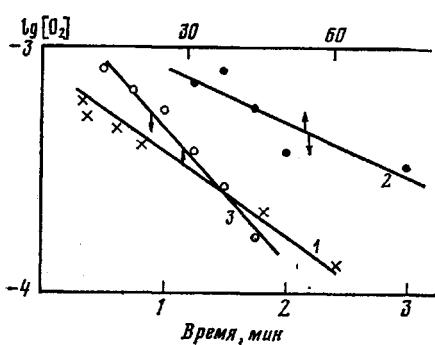


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость концентрации растворенного в ПП кислорода от времени окисления при 453 (1), 473 и 493К (2 и 3 соответственно, нижняя ось абсцисс). Эксперименты осуществляли по схеме I

Рис. 5. Распределение концентрации растворенного кислорода в образцах ПП, которые окисляли при 453К по схеме II в течение 15 с (1), 45 мин (2), 3 ч (3). Треугольником обозначена концентрация растворенного в ПП кислорода, рассчитанная при помощи экстраполяции прямой 1 на рис. 4 к моменту времени $t=0$. Сплошная линия соответствует стационарному распределению концентрации кислорода в образце ПП, рассчитанному по формуле (7). Стрелкой показан центр образца

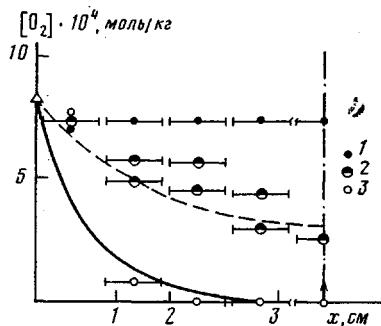


Рис. 5

при продвижении внутрь образца на 10^{-2} м от края уменьшается на порядок (рис. 5).

Согласно работе [20], коэффициент диффузии кислорода D ($\text{м}^2/\text{с}$) в интервале температур 294–340К изменяется по закону

$$D = 2,57 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-5250/T) \quad (9)$$

Ниже приведены параметры ингибиционного окисления расплава полипропилена в диффузионном режиме.

Температура, К	453	473	493
$k_{\text{зф}} \cdot 10^4$, с^{-1}	5,4	86	210
D (по формуле (9)), $\text{м}^2/\text{с}$	2,1	3,5	5,5
$(D/k_{\text{зф}})^{1/2} \cdot 10^3$, м	6,3	2,0	1,6
$S_{O_2} \cdot 10^8$, моль/кг·Па	4,3	7,2	8,7

Проверка условия (5) дает, что при 453–493К справедливо применение уравнения (7). Используя значение D , рассчитанное по формуле (9), и значение $k_{\text{зф}}$, определенное ранее по уравнению (7), находим распределение концентрации кислорода в образце при 453К в стационарных условиях (рис. 5, кривая 3). Эта кривая проходит несколько выше найденных нами экспериментальных точек, что можно объяснить неточностью в определении D по уравнению (9) при высоких температурах.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что предложенная схема эксперимента позволяет определять важные параметры процесса ингибиционного окисления расплава ПП: эффективную константу скорости поглощения кислорода, растворимость кислорода и его распределение в образце при диффузионном окислении. Отметим также, что высокая чувствительность метода радиотермолюминесценции позволяет уменьшить размер исследуемых образцов до 10^{-3} м и с их помощью исследовать распределение концентрации кислорода вблизи самого края диска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавамацу С. Ковунси кагаку, 1959, т. 16, № 170, с. 353.
2. Boss C. R., Chien J. C. W. J. Polymer Sci., A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1543.
3. Громов Б. А., Зубов Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. Н., Рапопорт Н. Я., Селихнов В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т 15, № 8, с. 580.
4. Кирюшкин С. Г., Филиппенко В. П., Гончарская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпни-

- ков Ю. А.** В сб.: Карбоцепные полимеры / Под ред. Платэ Н. А., Козлова П. В. М.: Наука, 1977, с. 90.
5. **Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А.** Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 8, с. 499.
 6. **Carlsson D. J., Willes D. M.** J. Polymer Sci. B, 1970, v. 8, № 6, p. 419.
 7. **Пентин Ю. А., Тарасевич Б. Н., Эльцефон Б. С.** Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 8, с. 2116.
 8. **Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А.** Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 350.
 9. **Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С.** Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1228.
 10. **Семенов Н. Н.** Ценные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934, с. 39.
 11. **Шляпников Ю. А., Миллер В. Б.** Ж. физ. химии, 1965, т. 39, № 10, с. 2418.
 12. **Шляпников Ю. А., Миллер В. Б.** О механизме действия антиоксидантов.— В сб.: Старение и стабилизация полимеров / Под ред. Кузыминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 27.
 13. **Франк-Каменецкий Д. А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, с. 91.
 14. **Монахова Т. В., Кирюшкин С. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А.** Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 2, с. 90.
 15. **Никольский В. Г.** Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966, 164 с.
 16. **Charlesby A., Partridge R. H.** Proc. Roy. Soc. A, 1963, v. 271, № 1345, p. 170.
 17. **Никольский В. Г., Чхеидзе И. И., Бубен Н. Я.** Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 1, с. 82.
 18. **Fleming R. J. J.** Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 7, p. 1283.
 19. **Парtridge R.** Термолюминесценция полимеров.— В сб.: Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978, с. 176.
 20. **Кирюшкин С. Г.** Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975, 208 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1980

THE STUDY OF INHIBITED OXIDATION OF POLYPROPYLENE BY RADIOTHERMOLUMINESCENCE METHOD

*Nikol'skii V. G., Filippov V. V., Kiryushkin S. G.,
Shlyapnikov Yu. A.*

Summary

The change of the concentration of dissolved oxygen in the process of inhibited oxidation of PP in diffusion regime in the 453-493K range has been studied. The effective rate constants of the oxygen absorption were for the first time determined being equal to $5.4 \cdot 10^{-4}$, $8.6 \cdot 10^{-3}$ and $2.1 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ at 453, 473 and 493K respectively. An increase of the oxygen solubility in PP from $4.3 \cdot 10^{-8}$ up to $8.7 \cdot 10^{-8}$ mol/kg·Pa with increasing of the temperature from 453 up to 493K was shown. The distributions of dissolved oxygen in PP samples were measured on various stages of the oxidation at 453K. It was shown for the stationary regime that the concentration of dissolved oxygen in the 1 cm distance from the sample surface is approximately one order lesser.