

УДК 541.64:532.5:542.943

ДИФФУЗИОННЫЙ РЕЖИМ АВТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Денисов Е. Т., Вольперт А. И., Филипенко В. П.

Проанализированы факторы, влияющие на скорость автоокисления полимера в зависимости от концентрации кислорода; получена формула, описывающая скорость автоокисления полипропилена в режиме, квазистационарном по гидропероксидным группам. С помощью ЭВМ получен ряд частных решений для скорости автоокисления полимера в диффузионном режиме и предложены интерполяционные формулы, описывающие кинетику такого окисления в широком диапазоне изменения парциальных давлений кислорода. Результаты теоретических расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Автоокисление полимеров происходит с самоускорением вследствие накопления гидропероксидных групп. Из-за медленной диффузии кислорода окисление полимера часто протекает в диффузионном режиме. Диффузионному режиму окисления полимеров, в частности ПП, посвящено значительное число работ, где автоокисление полимера изучалось в зависимости от толщины пленки и парциального давления кислорода [1–7]. Однако полученные результаты проанализированы в рамках далекой от реальности модели окисления как реакции первого порядка [2–9], хотя автоокисление полимера — сложная цепная автоинициированная реакция. В работе [10] была рассмотрена теория инициированного окисления полимера в диффузионном режиме, результаты теоретических расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению более сложного случая, а именно диффузионного режима автоокисления полимера в квазистационарном режиме, когда скорости образования и расходования гидропероксидных групп равны. Объектом исследования служил изотактический ПП, кинетика окисления которого хорошо изучена. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными.

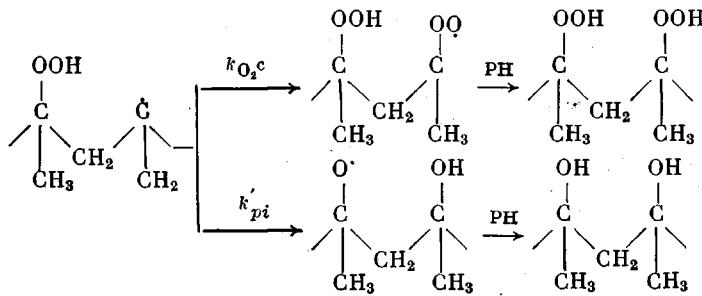
Кинетика автоокисления ПП в квазистационарном режиме. При диффузионном режиме окисления концентрация кислорода уменьшается по мере удаления от поверхности образца полимера. Поэтому для решения задачи об окислении полимера в диффузионном режиме особенно важна зависимость скорости окисления v от концентрации растворенного кислорода c , которая в случае окисления ПП определяется следующими тремя факторами.

Окисление полимера происходит с участием макрорадикалов P^\cdot и PO_2^\cdot . Когда c мала, продолжение цепи лимитируется стадией присоединения кислорода к P^\cdot (константа скорости k_{O_2}), цепи обрываются при встрече двух радикалов P^\cdot (константа скорости k_t') и скорость цепного окисления $v = k_{O_2} c$ [P^\cdot] = $k_{O_2} (2k_t')^{-1/2} c v_i^{1/2}$, v_i — скорость инициирования. При достаточно высокой c цепи обрываются по реакции двух PO_2^\cdot (константа скорости k_t), продолжение цепи лимитирует реакция PO_2^\cdot с РН (константа скорости k_p) и $v = v_m = k_p (2k_t)^{-1/2} [RN] v_i^{1/2} = a v_i^{1/2}$. По мере увеличения c скорость v растет, стремясь к v_m . Зависимость скорости инициированного окисления от c описывается формулой [10]

$$v = \frac{v_m c}{b + c} \quad \text{или} \quad \omega = y(1+y)^{-1}, \quad (1)$$

где $b = a k_{O_2}^{-1} (2k_t')^{1/2}$, $a = k_p [RN] (2k_t)^{-1/2}$, $\omega = v/v_m$, $v_m = a v_i^{1/2}$.

При автоокислении источником свободных радикалов служат образующиеся гидропероксидные группы. Поэтому скорость инициирования зависит от выхода гидропероксидных групп на поглощенный кислород $\alpha = [POOH]/\Delta [O_2]$. Этот выход определяется конкуренцией реакций [11]

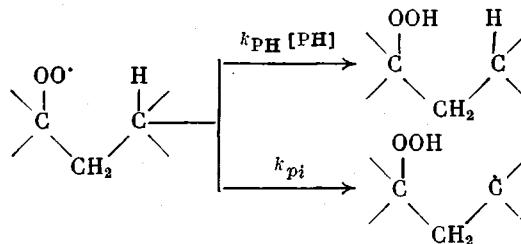


и выражается формулой

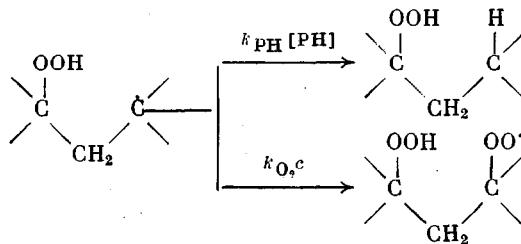
$$\alpha = \frac{c}{c+g} = \frac{y}{y+G}, \quad (2)$$

где $g = k_{pi}'/k_{O_2}$, $G = g/b$.

При окислении ПП образуются одиночные и блочные гидропероксидные группы [12]. Блочные группы распадаются на радикалы гораздо быстрее, чем одиночные [13]. Соотношение между этими двумя сортами групп зависит от двух обстоятельств. Во-первых, от соотношения констант скорости внутримолекулярной k_{pi} и межмолекулярной k_p [PH] передачи цепи



Во-вторых, оно зависит от конкуренции реакций [11]



В силу этого эффективная константа скорости распада POOH на радикалы k_i зависит от состава гидропероксидных групп, а следовательно, и от концентрации кислорода в момент их образования [13] ($[POOH]_z$ — суммарная концентрация POOH)

$$k_i = k'_i [POOH]' / [POOH]_z + k''_i [POOH]'' / [POOH]_z$$

$$\frac{[POOH]'}{[POOH]_z} = \beta + \frac{(1-\beta)h}{c+h}, \quad \frac{[POOH]''}{[POOH]_z} = \frac{(1-\beta)c}{c+h}$$

$$k_i = k'_i \left[\beta + \frac{(1-\beta)h}{c+h} + k''_i \frac{(1-\beta)c}{c+h} \right], \quad (3)$$

где $\beta = k_p [PH] (k_{pi} + k_p [PH])^{-1}$, $h = k_{PH} [PH] / k_{O_2}$.

Развившееся окисление полимера протекает в квазистационарном режиме по гидропероксидным группам, когда скорость их образования равна

скорости распада: $v_{\text{РООН}} = \alpha v = k_d [\text{РООН}]$. Квазистационарный режим устанавливается за время, соизмеримое с k_d^{-1} . Согласно работе [14], $k_d = 1,3 \cdot 10^{10} \exp(-100/RT) \text{ с}^{-1}$ и время жизни РООН в окисляющем ПП составляет 10^3 с при 400 К, 100 с при 430 К и 20 с при 460 К. Выражение для скорости окисления ПП в квазистационарном по РООН режиме можно получить, принимая во внимание, что $v_i = k_i [\text{РООН}]$, $[\text{РООН}]_{st} = \alpha v / k_d$, а v , α и k_i описываются формулами (1), (2) и (3); комбинируя эти формулы, получаем

$$v = \frac{a^2 c^3}{(b+c)^2 (g+c)} \left\{ \frac{k_i'}{k_d} \left(\beta + \frac{(1-\beta)h}{c+h} \right) + \frac{k_i''}{k_d} \frac{(1-\beta)c}{c+h} \right\} \quad (4)$$

С увеличением c скорость v стремится к своему максимальному значению v_m , которое выражается формулой

$$v_m = a^2 \left\{ \beta \frac{k_i'}{k_d} + \frac{k_i''}{k_d} (1-\beta) \right\} \quad (5)$$

Поскольку $k_i' \ll k_i''$ (по крайней мере они различаются в 10 раз [13]), то с достаточно хорошим приближением $v_m = a^2 (1-\beta) k_i'' k_d^{-1}$ (6). Относительная скорость автоокисления $\omega = v/v_m$ выражается формулой

$$\omega = \frac{y^3 (K+y)}{(1+y)^2 (G+y) (H+y)}, \quad (7)$$

где $y = c/b$, $G = g/b$, $H = h/b$, $K = k_i' H / k_i'' (1-\beta)$.

Как видно из формул (4) и (7), автоокисление имеет переменный по кислороду порядок, меняющийся от 3 до 0 по мере увеличения y . Используя литературные данные, можно оценить все параметры, входящие в формулу (7): $b = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг (366 К, [10]); $g = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (365 К, [11]) и $g = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л (298 К, [15]); следовательно, среднее значение $g = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг и $G = 0,7$; $h = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (365 К, [11]) и $H = -10$, $k_i'/k_i'' = 0,1$ (403 К, [13]) и $K = 1,25$, $\beta = 0,2$ [16]. После подстановки получаем следующую формулу для ω , описывающую ее зависимость от y :

$$\omega = \frac{y^3 (1,25+y)}{(1+y)^2 (0,7+y) (10+y)} \quad (8)$$

Графический вид $\omega(y)$ показан на рис. 1, где для сравнения приведена зависимость ω от y для инициированного окисления. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что при инициированном окислении v приближается к v_m при сравнительно малых значениях y (3–5), в то время как v автоокисления достигает v_m при значениях y , на порядок более высоких. Из экспериментальных данных по автоокислению тонких пленок ПП (кинетический режим окисления) [2] известно, что при парциальных давлениях кислорода p в диапазоне 10–100 кПа скорость $v \sim p$ [2]. Из рис. 1 видно, что линейная зависимость ω от y представляет собой грубую форму более сложной зависимости. Из кривой 2 рис. 1 для диапазона изменения y от 1 до 10 получаем $\omega \approx 0,045y_0$ или $v \approx 0,045v_m \gamma p/b = 4,4 \cdot 10^{-6} v_m p$, если принять $\gamma/b = 9 \cdot 10^{-5}$ Па⁻¹ [10].

Диффузионный режим автоокисления. Постановка и решение задач. При рассмотрении диффузионного режима окисления необходимо принять во внимание переменную по глубине образца концентрацию кислорода, решив для соответствующих условий диффузионное уравнение. Будем рассматривать стационарный режим диффузионного окисления, когда $\partial c / \partial t = 0$. Такой режим достигается за время, превышающее $l^2 / 2D$; при $l \approx 10^{-2}$ см и $D \approx 10^{-6}$ см²/с $t \approx 50$ с. В экспериментальных условиях диффузионный режим изучают на примере окисления пленок полимера разной толщины. Поэтому рассмотрим процесс окисления пластинки полимера толщиной $2l$. Будем считать, что коэффициент диффузии кислорода в полимере D не зависит от c (рассматривается диффузия при низких значе-

ниях c). Диффузионное уравнение имеет вид

$$D \frac{d^2c}{dx^2} = v(c) \quad (9)$$

После замены переменных $c=by$, $x=lz$ и $f^2=l^2v_m/Db$ получаем уравнение

$$\frac{d^2y}{dz^2} = f^2\omega(y) \quad (10)$$

с граничными условиями $y=y_0$ при $z=\pm 1$. Здесь $\omega(y)$ задается равенством (7).

Для расчетов удобней свести эту граничную задачу к следующей:

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \omega(y), \quad y|_{\xi=0}=y_0, \quad \left. \frac{dy}{d\xi} \right|_{\xi=f} = 0$$

с помощью замены переменной $\xi=f(1-z)$.

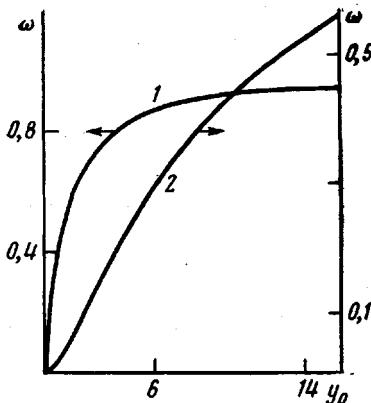


Рис. 1

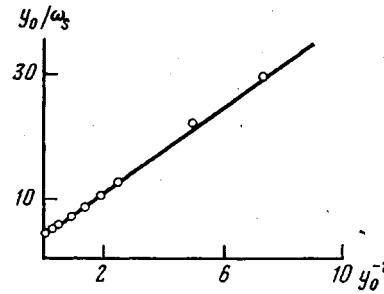


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительной скорости окисления ПП от безразмерной концентрации кислорода: 1 — получена для инициированного окисления по формуле (1), 2 — для автоокисления по формуле (8).

Рис. 2. Результаты решения диффузионного уравнения (10) для $\omega_s = (f\omega_D)_{\max}$ в координатах $y_0\omega_s^{-1} - y_0^{-1}$

Решение на ЭВМ этой задачи проводилось после сведения к уравнению первого порядка

$$\frac{dy}{d\xi} = -\sqrt{2[F(y) - F(\alpha)]}, \quad (11)$$

где $F(y)$ есть первообразная функция от $\omega(y)$ и $\alpha=y(f)$. Функция $F(y)$ находится явным вычислением неопределенного интеграла от $\omega(y)$ путем разложения на простейшие дроби. К уравнению (11) присоединяется начальное условие

$$y=y_0 \text{ при } \xi=0,$$

и задача решалась при заданном α до тех значений ξ , при которых подкоренное выражение обращалось в нуль. Это значение ξ равно f . Таким образом, при решении в качестве параметра выбирается α , а f находится в результате счета. При заданном f нужный результат получается варьированием α . Решение задачи приводилось по явной разностной схеме

$$\frac{y_{k+1} - y_k}{h} = -\sqrt{2[F(y_k) - F(\alpha)]} \quad (12)$$

Для оценки погрешности счета заметим, что из уравнения (11) следует

$$\xi = \int_{y_0}^f \frac{ds}{\sqrt{2[F(s)-F(\alpha)]}} \quad (13)$$

Разностная схема (12) означает, что интеграл считается по методу прямоугольников с равномерным шагом по ξ , и поэтому из обычных оценок погрешности этого метода следует, что погрешность в определении f не превосходит $h(y_0-\alpha)$. Решение проводилось для зависимости ω от y , выраженной формулой (8), безразмерная скорость окисления на единицу объема образца находилась интегрированием

$$\omega_D = \frac{1}{f} \int_0^f \omega d\xi$$

Результаты решения показали, что при фиксированной y_0 ($p=\text{const}$) и переменном параметре f произведение $f\omega_D$ с увеличением f достигает некоторого предельного значения $(f\omega_D)_m = \omega_s$, которое тем выше, чем больше y_0 (рис. 2). В области, где ω_D не зависит от f , а $f\omega_D \sim f$, окисление идет в кинетическом режиме, и $\omega_D \approx \omega$, а в области, где $f\omega_D = \text{const} = \omega_s$,

Таблица 1

Результаты расчета на ЭВМ скорости диффузионного автоокисления III

y_0	$\omega \cdot 10^2$	f	$\omega_D \cdot 10^3$	$\omega_s \cdot 10^2$	y_0/ω_s
0,10	$2,30 \cdot 10^{-3}$	19,67	$9,548 \cdot 10^{-3}$	0,1878	53,19
0,15	$8,13 \cdot 10^{-3}$	28,13	0,1793	0,5044	29,74
0,20	0,026	23,57	0,3767	0,8879	22,52
0,30	0,066	23,91	0,8034	1,921	15,62
0,40	0,100	22,75	1,407	3,200	12,50
0,50	0,275	25,33	1,861	4,715	10,60
0,70	0,40	25,35	3,215	8,150	8,59
1,00	1,50	25,53	5,514	14,08	7,09
2,00	5,82	20,42	18,01	36,78	5,44
3,00	10,96	19,46	31,29	60,89	4,97
5,00	20,81	20,84	52,04	108,45	4,61
10,00	39,10	20,88	103,61	216,34	4,62

имеем дело с диффузионным режимом окисления. Этот результат соглашается с экспериментальными данными, согласно которым скорость окисления в расчете на единицу поверхности $v_s = vl$ стремится к своему предельному значению v_{sm} при $l \rightarrow \infty$ [1-4]. Эти результаты позволяют сформулировать критерий для протекания автоокисления в кинетической области. Рассчитанная по диффузионному уравнению скорость ω_D не зависит от f для $f < 1,5$, т. е. для $v_m < 2Db/l^2$. Результаты расчета ω_D при таких значениях f , когда ω_D/f принимает максимальное значение ω_s , представлены в табл. 1. Используя полученные результаты, мы постарались установить количественную связь между ω_s и y_0 . Как видно из табл. 1, произведение $y_0 \omega_s^{-1}$ не зависит от y_0 в диапазоне от 3 до 10 и растет с уменьшением y_0 от 3 до 0,1. Этот рост носит линейный характер в координатах $y_0 \omega_s^{-1} - y_0^{-1}$ (рис. 2). В целом зависимость ω_s от y_0 можно описать следующими двумя формулами:

$$\omega_s = 0,22y_0 \quad \text{для } 3,5 \leq y_0 \leq 10 \quad (14)$$

$$\omega_s = \frac{y_0}{3,5 + 3,65y_0^{-1}} \quad \text{для } 3,5 \geq y_0 > 0,12,$$

а поскольку $y_0 = p\gamma/b$ и $\omega_s = \omega_D f = \frac{v}{v_m} \left(\frac{l^2 v_m}{Db} \right)^{1/2} = vl(Db v_m)^{-1/2}$, то для скоп-

ности автоокисления пленки ПП в диффузионном режиме получаем интерполяционные формулы

$$v_s = v_l = 0,22p\gamma(Dv_m/b)^{1/2} \text{ для } 3,5b/\gamma \leq p \leq 10b/\gamma \quad (15a)$$

$$v_s = v_l = \frac{p^2\gamma^2(Dv_m/b)^{1/2}}{3,5p\gamma + 3,65b} \text{ для } 3,5b/\gamma \geq p > 0,12b/\gamma \quad (15b)$$

Как видно из этих формул, порядок реакции автоокисления ПП по кислороду в диффузионном режиме меняется от 2 до 1 при изменении y_0 от 0,1 до 10. При дальнейшем увеличении y_0 , т. е. p , когда $\omega \rightarrow 1$, он будет стремиться к 0,5, как это имеет место в случае инициированного окисления ПП (уравнение (10)).

Сопоставление расчета с экспериментом. Выведенные формулы позволяют оценить кинетическую характеристику v_m по скорости окисления v_s в диффузионном режиме. Имеющиеся в литературе данные по окислению ПП охватывают диапазон p от 20 до 100 кПа (табл. 2). В этом диапазоне справедлива зависимость $v_s \sim p$. Как видно из табл. 2, в этих условиях действительно $v_s \sim p$, т. е. налицо качественное согласие экспериментальных данных с теоретическими расчетами.

Таблица 2

Значения v_s и рассчитанные отсюда v_m для автоокисления ПП ($D=6 \cdot 10^{-6}$ см²/с; $\gamma=3 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·Па; $b=3 \cdot 10^4$ моль/кг; 403 К)

p , кПа	$v_s \cdot 10^6$, моль·см кг·с	$(v_s/\gamma p) \cdot 10^3$, см/с	$v_m \cdot 10^3$, моль/кг·с	Литература
20	1,2	2,0	4,4	[5]
20	1,2	2,0	4,4	[4]
53	6,0	3,8	11,2	[1]
100	8,5	2,8	6,1	[7]

Проведем количественное сопоставление. Согласно формуле (6), $v_m = a^2(1-\beta)k_i''/k_d$. Для изотактического ПП при 403 К коэффициент $a = -0,13 \pm 0,03$ [17, 18] $\beta = 0,2$ [16] и $k_i''/k_d = 0,2$ [19]. После подстановки минимального и максимального значений a в формулу (6) получаем следующий диапазон значений v_m : минимальное $1,6 \cdot 10^{-3}$ и максимальное $4,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·с. Сопоставим с ним значения v_m , вычисленные из экспериментальных данных. Приведенные в табл. 2 данные относятся к диапазону парциальных давлений кислорода 20–100 кПа, что при $b = -3 \cdot 10^{-4}$ моль/кг и $\gamma = 3 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·Па соответствует диапазону $y_0 = 2-10$, для $p=50$ и 100 кПа справедлива формула (15a), для $p=20$ кПа (15b). Коэффициент диффузии кислорода в ПП при 403 К $D = 8 \cdot 10^{-6}$ см²/с. В табл. 2 приведены величины v_m , рассчитанные из экспериментальных значений v_s с использованием приведенных выше значений b , γ и D . Как видно из таблицы, рассчитанные таким образом значения v_m лежат в диапазоне (если отбросить первое значение) $4-11 \cdot 10^{-3}$ моль/кг·с, что примыкает к диапазону значений, рассчитанных по формуле (6) на основании литературных данных по окислению ПП в кинетической области. Таким образом, полученные формулы можно использовать как для оценки v_m по данным диффузионного окисления полимера, так и для оценки v_s по параметрам a , b , D , и γ при различных парциальных давлениях кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

- Пудов В. С., Нейман М. Б. В кн.: Старение и стабилизация полимеров/Под ред. Кузьминского А. С. М.: Химия, 1966, с. 10.
- Boss C. R., Chien J. C. W. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 6, p. 1543.
- Jellinek H. H. G., Lipovac S. N. Macromolecules, 1970, v. 3, № 2, p. 231.
- Громов В. А., Зубов Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. Рапорт Н. Я., Селихова В. И., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 8, с. 580.

5. Кирюшкин С. Г., Филипенко В. П., Гонтковская В. Т., Ловачев Л. А., Шляпников Ю. А. В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 10.
6. Billingham N. C., Walker T. J. J. Polymer Sci. Chem., 1975, v. 13, № 5, p. 1209.
7. Russel C. A., Pascale J. V. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, № 3, p. 959.
8. Wilson J. E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 2, p. 334.
9. Billingham N. C., Calvert P. D. In: Developments in Polymer Stabilization-3/Ed. by Scott G. L.: Appl. Sci. Publ., 1980, p. 143.
10. Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1196.
11. Denisov E. T. In: Developments in Polymer Stabilization-5/Ed. by Scott G., L.: Appl. Sci. Publ., 1982, p. 23.
12. Chien J. C. W., Vandenberg E. J., Jabloner H. J. Polymer Sci., A-1, 1968, v. 6, N 2, p. 381.
13. Zolotova N. V., Denisov E. T. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 11, p. 3311.
14. Chien J. C. W., Jabloner H. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 393.
15. Ранопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акугин М. С., Ширяева Л. С., Пономарева Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1652.
16. Mayo F. R. Macromolecules, 1978, v. 11, № 5, p. 942.
17. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2385.
18. Шанина Е. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1160.
19. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1244.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15.II.1985

DIFFUSIONAL REGIME OF AUTOXIDATION OF POLYMERS

Denisov Ye. T., Vol'pert A. I., Filipenko V. P.

Summary

The factors affecting the rate of autoxidation of a polymer for various oxygen concentrations are analysed. The formula describing the rate of autoxidation of PP in the regime being quasistationary towards the hydroperoxide groups has been derived. Some particular solutions for the rate of autoxidation of a polymer in diffusional regime have been obtained. The interpolation expressions describing the kinetics of this process in the wide range of the oxygen partial pressures are proposed. The results of theoretical calculations coincide with experimental data.