

УДК 541(127+64):542.943

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Киргин А. В., Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т.,
Ефимов А. А.

Изучены кинетические закономерности окисления изотактического ПП в присутствии инициатора дикумилпероксида и в режиме автоокисления. Получены кинетические и диффузионные параметры окисления. Установлено, что в процессе окисления константа скорости распада гидропероксидных групп на радикалы увеличивается, что обусловлено накоплением других кислородсодержащих групп в полимере.

Кинетику окисления и закономерности распада гидропероксидных групп интенсивно изучали в последние годы [1, 2]. Подробно исследована кинетика инициированного окисления ПП [2], получены параметры, характеризующие окисление как цепной процесс. В то же время ряд вопросов кинетики автоокисления ПП остается невыясненным, в частности вопрос о кинетических закономерностях и механизме вырожденного разветвления цепей. Доказано, что при окислении ПП образуются одиночные и блочные гидропероксидные группы, причем первые распадаются медленнее вторых. Но по мере окисления ПП в нем накапливаются спиртовые группы как параллельно, так и в результате распада гидропероксидных групп РООН. Вопрос о том, как это отражается на поведении РООН как продукта-инициатора, в литературе не освещен. Этому, а также некоторым другим вопросам посвящена настоящая работа, в которой получена совокупность кинетических параметров, характеризующих как инициированное, так и автоокисление ПП.

Окисление изотактического ПП ($M=4,47 \cdot 10^5$, зольность 0,02 вес.%, степень кристалличности 0,49) проводили в присутствии инициатора дикумилпероксида (ДПК) и в режиме автоокисления. Концентрация гидропероксида РООН в исходном ПП составляла $4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Скорость образования радикалов при распаде ДПК в твердом ПП измеряли методом ингибиторов по скорости расходования стабильного нитроксильного радикала 2,2',6,6'-тетраметил-4-тозилпиперидин-1-оксила, который реагирует с алкильными радикалами со стехиометрическим коэффициентом $f=1$ [3, 4]. За расходованием нитроксильных радикалов следили методом ЭПР. Для ДПК $\lg k_{\text{н}}^{\text{ДПК}} = 23,26 - 212,9/\theta$, где $\theta = 19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T$ кДж/моль. Поглощение O_2 измеряли на дифференциальной манометрической установке с автоматической записью изменения давления. Образцы ПП, содержащие гидропероксидные группы, получали автоокислением ПП при 388 К, анализ на гидропероксидные группы проводили подометрически. Частоту вращения нитроксильных радикалов 2,2',6,6'-тетраметил-4-оксониперидин-1-оксила вычисляли из соотношения $v_c = 1/2\pi\tau$. Время корреляции τ_c рассчитывали по изменению формы ЭПР спектров нитроксильных радикалов при 373–410 К [5]

$$\lg v_c = 16,95 - 54,68/19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Доля объема ПП, доступная для растворения нитроксильных радикалов, составляет $0,5 \pm 0,05$.

На рис. 1–3 приведены данные по кинетике поглощения O_2 и накопления гидропероксида при окислении ПП в присутствии инициатора ДПК и при автоокислении. Наблюдаемое автоускорение связано с увеличением скорости генерирования свободных радикалов по мере накопления гидропероксидных групп. Поглощение кислорода и накопление РООН описывается кинетическими уравнениями, вытекающими из механизма цепного вырожденно-разветвленного процесса, [6]

$$\Delta [O_2]/f = av_u^{1/2} + b^2 t$$

$$\Delta [POOH]/t = \alpha av_u^{1/2} + \alpha b^2 t,$$

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 (1) и накопления гидропероксида (2) при инициированном ДПК окислении твердого ПП в атмосфере O_2 при 388 К и их трансформация в координатах $\Delta[P]/t-t$ ($[P]$ — концентрация O_2 и $POOH$, t — время при $v_i=4 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с)

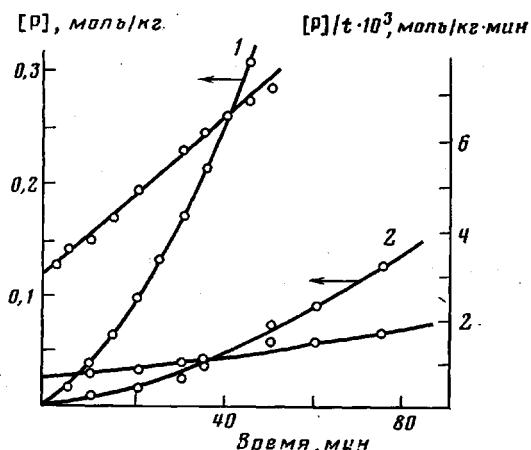


Рис. 1

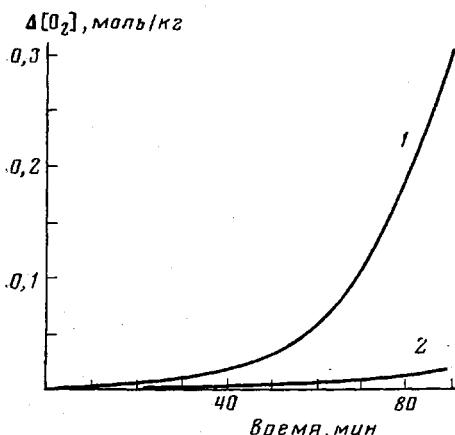


Рис. 2

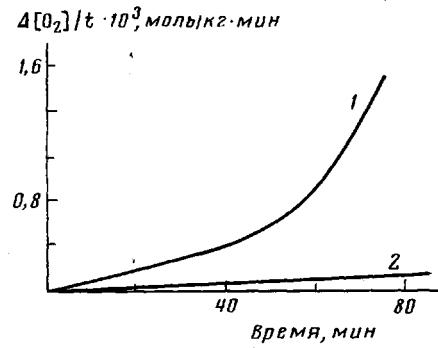


Рис. 3

где $\alpha = \Delta[POOH]/\Delta[O_2]$ характеризует долю кислорода, превращающегося в гидропероксид в актах продолжения цепи; v_i — скорость инициирования. С момента времени $t > av_i b^{-2}$ поглощение O_2 описывается параболическим законом

$$\Delta[O_2] \approx (bt)^2$$

Выполнение параболического закона (рис. 1 и 3) означает, что автоинициирование протекает по реакции первого порядка, а обрыв цепей по бимолекулярному механизму. Параметр $a = k_2 [PH]/k_6^{1/2}$ характеризует окисляемость данного полимера (k_2 и k_6 — брутто-константы продолжения и обрыва цепей). Параметр b характеризует кинетику автоокисления полимера и связан с константой скорости автоинициирования k_i и параметрами a и α соотношением

$$b = 0,5a\alpha^{1/2}k_i^{1/2}$$

Он позволяет сравнить образцы полимеров по их склонности к автоокислению, а также вычислять k_i . Значения a и α были определены из опытов по инициированному окислению с известным v_i . Поскольку в течение опыта $v_i = k_i^{\text{ДПК}} [\text{ДПК}]_0 \approx \text{const}$, а ускорение реакции окисления вызвано накоплением и распадом на радикалы гидропероксида, то путем трансформации кинетических кривых поглощения O_2 в координатах $\Delta[O_2]/t-t$ и $\Delta[POOH]/t-t$ были определены скорость инициированного окисления и скорость накопления гидропероксида при $v_i = \text{const}$ как отрезки, отсекаемые экспериментальными прямыми на оси ординат $\Delta[O_2]/t-t = v = av_i^{1/2}$ и $\Delta[POOH]/t-t = v_{POOH} = \alpha av_i^{1/2}$ при $t \rightarrow 0$ (рис. 1). Скорости инициированного окисления $v = av_i^{1/2}$, вычисленные методом трансформации кинетиче-

ских кривых в координатах $\Delta[\text{O}_2]/t-t$ и измеренные по начальным участкам кривых поглощения O_2 , отличаются не более чем на 8%. Для инициированного окисления выполняется зависимость $v=av_{\text{и}}^{-\frac{1}{2}}$. Длина цепи окисления $v=v/v_{\text{и}}$ меняется от 350 до 100 при изменении ДПК от $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг до $15 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Параметр a , рассчитанный на аморфную фазу полимера из отношения

$$a=vv_{\text{и}}^{-\frac{1}{2}}[\text{X}]^{-\frac{1}{2}},$$

где $[\text{X}]=0,49$ – доля аморфной фазы, составляет при 383 К $6,6 \cdot 10^{-2}$ ($4,6 \cdot 10^{-2}$), 388 К $10,7 \cdot 10^{-2}$ ($7,5 \cdot 10^{-2}$), 393 К $12,5 \cdot 10^{-2}$ ($8,8 \cdot 10^{-2}$)

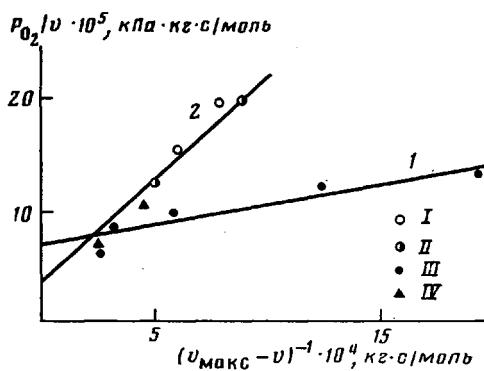


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость P_{O_2}/v от $(v_{\text{макс}} - v)^{-1}$ для окисления твердого ПП, инициированного ДПК при 388 К и разных P_{O_2} при разбавлении O_2 гелием (1) и воздухом (2). $v_{\text{и}} \cdot 10^7 = 1,0$ (I); $2,0$ (II); $4,0$ (III) и $6,0$ моль/кг·с (IV)

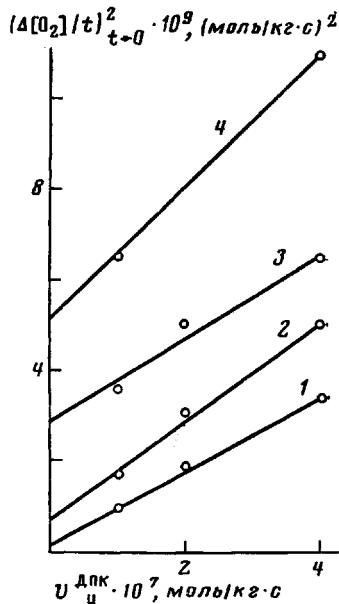
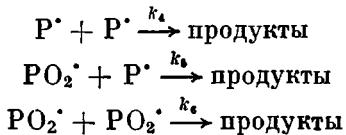


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $(\Delta[\text{O}_2]/t)_{t \rightarrow 0}^2$ от $v_{\text{i}}^{\text{ДПК}}$ для окисления твердого ПП в атмосфере O_2 при 388 К, инициированного ДПК и POOH -группами; $[\text{POOH}]_0 \cdot 10^2 = 0,48$ (1); $1,04$ (2); $1,88$ (3) и $2,92$ моль/кг (4)

(моль/кг·с) $^{\frac{1}{2}}$; в скобках указаны значения a в расчете на весь полимер. Наблюдается хорошее согласие с данными, имеющимися в литературе: $a=6,3 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с) $^{\frac{1}{2}}$ 383 К [7], $a=8,0 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с) $^{\frac{1}{2}}$ 388 К [8]. Параметры a получены в условиях, когда в системе преобладают пероксидные радикалы, т. е. при парциальном давлении O_2 100 кПа. В общем случае обрыв цепи происходит по реакциям



Зависимость скорости инициированного окисления ПП от парциального давления O_2 описывается формулой [9, 10] (рис. 4).

$$P_{\text{O}_2}/v = \frac{1}{\kappa\gamma} + \frac{\beta}{\gamma} (v_{\text{макс}} - v)^{-1},$$

где $\kappa=D_{\text{O}_2}/l^2$ характеризует скорость диффузии кислорода в полимер; γ (моль/кг·кПа) – коэффициент Генри для растворения O_2 в твердом ПП;

$\beta = a/k_1 k_4^{1/2}$; k_1 относится к реакции $P + O_2 \rightarrow PO_2^+$. Значения $\kappa\gamma$ и $\beta\gamma^{-1}$, как оказалось, зависят от состава газовой смеси. При разбавлении O_2 гелием $\kappa\gamma = 1,42 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с·кПа, $\beta\gamma^{-1} = 4$ кПа (388 К), а при разбавлении O_2 воздухом $\kappa\gamma = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с·кПа, $\beta\gamma^{-1} = 18$ кПа. Для аморфной фазы полукристаллического ПП выполняется зависимость $\gamma = \gamma_0 [X]$, где $\gamma_0 = -8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·кПа [11]. Для данного ПП с $[X] = 0,49$ имеем $\gamma = -4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·кПа.

При разбавлении O_2 гелием $\beta = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, $\kappa = 3,6 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, при разбавлении азотом воздуха $\beta = 7,2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, $\kappa = 6,2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Поскольку $k_1 k_4^{1/2} = a/\beta$, то в опытах с гелием $k_1 k_4^{1/2} \approx 4,7 \cdot 10^{-2}$ (кг/моль·с)^{1/2}, в опытах с воздухом $k_1 k_4^{1/2} \approx 1,0 \cdot 10^{-2}$ (кг/моль·с)^{1/2}. Так как реакция P с O_2 протекает в микродиффузационном режиме, то более высокое значение $k_1 k_4^{1/2}$ в случае гелиевой атмосферы, видимо, обусловлено более быстрой диффузией кислорода. Скорость распада гидропероксидных групп ПП на радикалы оценивали по экспериментально измеряемой скорости поглощения O_2 , когда инициатором служили сами гидропероксидные группы окисленного ПП, а также методом смешанного инициирования в присутствии групп ДПК и РООН. Поскольку кинетические кривые поглощения O_2 носят автокаталитический характер, то представленные в координатах $\Delta [O_2]/t - t$ прямые отсекают на оси ординат отрезки, равные $v = av_n^{1/2}$, где $v_n = k_n [POOH]$ — скорость инициирования гидропероксидом. При смешанном инициировании ДПК и группами РООН окисленного ПП имеет место зависимость типа

$$v^2 = a^2 k_n [POOH]_0 + a^2 [DPK]_0 k_n^{DPK},$$

и в координатах $v^2 - k_n^{DPK} [DPK]_0$ на оси ординат отсекается отрезок, равный $a^2 k_n [POOH]_0$ (рис. 5). При изменении концентрации ДПК при $[POOH] = \text{const}$ из наклона прямой $v^2 - k_n^{DPK} [DPK]_0$ определяется параметр a для окисленного ПП, содержащего гидропероксидные группы, а из отсечения прямой на оси ординат — $a^2 k_n [POOH]_0$. По формуле

$$k_n = v^2 a^{-2} [POOH]_0^{-1}$$

рассчитывается k_n для образцов ПП с разным содержанием в них гидропероксидных групп.

Значения k_n были рассчитаны и по величине периода индукции τ в присутствии 2,4,6-три-терт-бутилфенола (InH), эффективно тормозящего инициированное окисление ПП. При $f = 2,0$ значения k_n , рассчитанные по формуле

$$k_n = f [InH]_0 / \tau [POOH]_0,$$

совпадают со значениями k_n , рассчитанными по скорости поглощения кислорода. Как видно из данных табл. 1, измеренные разными способами величины k_n удовлетворительно согласуются друг с другом. В процессе окисления ПП величина k_n заметно растет. Этот рост естественно связан с на-

Таблица 1

Кинетические параметры распада гидропероксидных групп окисленного ПП на радикалы при 388 К и $P_{O_2} = 100$ кПа, полученные различными методами

$[POOH]_0 \cdot 10^4$, моль/кг	$a \cdot 10^2$, (моль/кг·с) ^{1/2}	$k_n \cdot 10^4$, с ⁻¹	$ak_n^{1/2} \cdot 10^4$, моль ^{1/2} /кг ^{1/2} ·с	$k_n \cdot 10^4$, с ⁻¹	$ak_n^{1/2} \cdot 10^4$, моль ^{1/2} /кг ^{1/2} ·с	$k_n \cdot 10^4$, с ⁻¹
	смешанное инициирование			окисление в присутствии РООН		по периоду индукции
0,4	7,5	—	—	1,1	0,18	—
4,8	8,9	2,6	1,43	2,1	1,3	—
10,4	10,1	6,6	2,61	3,9	1,96	—
18,8	10,1	14,6	3,82	13,1	3,65	11,0
29,2	11,2	14,8	4,28	20,0	5,05	14,3

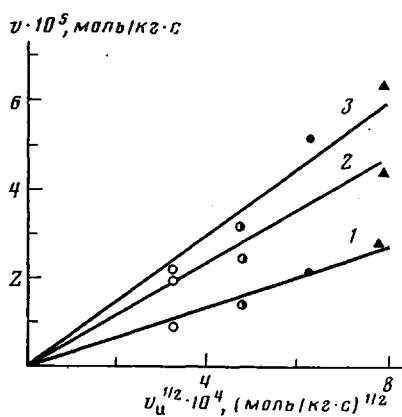
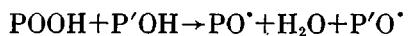


Рис. 6. Зависимости скорости окисления твердого ПП от $v_i^{1/2}$ при P_{O_2} 21 (1); 50 (2) и 100 кПа (3)

ли из опытов инициированного окисления ПП из отношения $v_{POOH}/v = \alpha a v_i^{1/2}/av_i^{1/2}$, а также путем экстраполяции $\Delta[POOH]/\Delta[O_2]$ к $[O_2] \rightarrow 0$. При 388 К $\alpha = 0,3 \pm 0,08$ и не меняется при уменьшении парциального давления O_2 от 100 до 21 кПа. В атмосфере O_2 при 100 кПа $b^2 = 1,4 \cdot 10^{-2} - 228,2/19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T = 2,6 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с² (388 К), $k_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹, при $P_{O_2} = 21$ кПа, $b^2 = 0,66 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с², $k_a = 1,5 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹. Увеличение k_a с повышением P_{O_2} связано с изменением соотношения между одиночными ($POOH$)' и «блочными» ($POOH$)'' гидропероксидными группами. С повышением P_{O_2} возрастает доля групп ($POOH$)'', которые распадаются быстрее [13, 14].

Для того чтобы убедиться, что продукты окисления ускоряют распад гидропероксида на радикалы, были проведены следующие опыты. ПП был предварительно окислен до $[POOH]_0 = 1,04 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $[POOH]_0 = 2,92 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, затем гидропероксидные группы подвергли термическому разложению при 423 К в вакууме в течение 5 ч и такие образцы ПП подверглись автоокислению. Оказалось, что накопление продуктов разложения сказалось на скорости автоокисления ПП; при 388 К $b^2 = 11 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с² и $k_a = 1,0 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, тогда как для исходного ПП $b^2 = 2,6 \cdot 10^{-9}$ и $k_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$.

коплением в ПП других групп, прежде всего спиртовых. Из данных по жидкокомпозитному окислению углеводородов известно, в частности, что гидропероксиды реагируют со спиртами с образованием радикалов по реакции [12]



Скорость распада на радикалы гидропероксидных групп, образующихся в процессе автоокисления ПП, оценена и по кинетике автоокисления ПП. Для этого из опытов по автоокислению ПП из тангенса угла наклона прямой $\Delta[O_2]/t - t$ (рис. 3) определяли b^2 и по формуле

$$k_a = 4b^2/a^2\alpha$$

находили k_a . Коэффициент α вычислялся из опытов инициированного окисления ПП из отношения $v_{POOH}/v = \alpha a v_i^{1/2}/av_i^{1/2}$, а также путем экстраполяции $\Delta[POOH]/\Delta[O_2]$ к $[O_2] \rightarrow 0$. При 388 К $\alpha = 0,3 \pm 0,08$ и не меняется при уменьшении парциального давления O_2 от 100 до 21 кПа. В атмосфере O_2 при 100 кПа $b^2 = 1,4 \cdot 10^{-2} - 228,2/19,14 \cdot 10^{-3} \cdot T = 2,6 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с² (388 К), $k_a = 6,2 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹, при $P_{O_2} = 21$ кПа, $b^2 = 0,66 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с², $k_a = 1,5 \cdot 10^{-8}$ с⁻¹. Увеличение k_a с повышением P_{O_2} связано с изменением соотношения между одиночными ($POOH$)' и «блочными» ($POOH$)'' гидропероксидными группами. С повышением P_{O_2} возрастает доля групп ($POOH$)'', которые распадаются быстрее [13, 14].

Таблица 2

Кинетические параметры распада гидропероксидных групп, образующихся в процессе инициированного окисления ПП при 388 К при разных давлениях кислорода (кПа)

Инициатор	Содержание инициатора, моль/кг	$v_i \cdot 10^4$, моль/кг·с	$b^2 \cdot 10^8$, моль/кг·с ²		$k_a \cdot 10^5$, с ⁻¹		$b^2 \cdot 10^8$, моль/кг·с ²		$k_a \cdot 10^5$, с ⁻¹	
			$P_{O_2} = 21$		$P_{O_2} = 50$		$P_{O_2} = 79$		$P_{O_2} = 100$	
ДПК	0,010	0,4	—	—	—	—	—	—	8,9	2,1
	0,025	1,0	3,5	3,0	10,0	3,7	—	—	17,3	4,1
	0,050	2,0	4,8	4,2	11,8	4,4	15,2	4,4	19,4	4,6
	0,10	4,0	5,5	4,8	—	—	—	—	23,0	5,5
	0,15	6,0	5,2	4,6	12,1	4,5	16,6	4,8	23,2	5,5
[POOH] ₀	0,0044	0,004	—	—	—	—	—	—	2,6	0,62
	0,0048	0,12	—	—	—	—	—	—	12,9	2,1
	0,0104	0,68	—	—	—	—	—	—	26,0	3,4
	0,0188	2,75	—	—	—	—	—	—	38,8	5,0
	0,0282	4,32	—	—	—	—	—	—	48,3	5,0

Таким образом, накопление в ПП продуктов распада РООН ускоряет распад РООН на радикалы. В режиме инициированного группами ПК и РООН окисления ПП измерены b^2 при разных парциальных давлениях O_2 и разных v_n (табл. 2). Поскольку при разных P_{O_2} зависимость $v = av_n^{-1/2}$ сохраняется (рис. 6), то, определив коэффициент пропорциональности $a = vv_n^{-1/2}$ для разных P_{O_2} и используя значения b^2 , с помощью последнего уравнения были вычислены k_n при разных парциальных давлениях O_2 (табл. 2). Рост параметра b^2 с ростом P_{O_2} можно объяснить увеличением доли более быстро распадающихся блочных гидропероксидных групп. Увеличение k_n с ростом РООН вызвано, как уже отмечалось, накоплением гидроксильных групп по соседству с гидропероксидными. Как видно из приведенных данных, это существенно меняет (увеличивает) удельную скорость распада РООН на радикалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 157.
2. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
3. Хлоплянкина М. С., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Васильева А. Е. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 3, с. 314.
4. Кауц С. М., Бучаченко А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, № 8, с. 1483.
5. Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
6. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майкус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
7. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1167.
8. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 11, с. 2385.
9. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
10. Денисов Е. Т., Шилов Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1196.
11. Кирюшкин С. Г., Якимченко О. Е., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 385.
12. Денисов Е. Т., Мицкевич Н. И., Агабеков В. Е. Механизм жидкотвердого окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника, 1975, с. 64.
13. Chien J. C. W., Vandenberg E. J., Jabloner H. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 381.
14. Zolotova N. V., Denisov E. T. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 11, p. 3311.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.III.1985

KINETIC AND DIFFUSIONAL PARAMETERS OF OXIDATION OF POLYPROPYLENE

Kirgin A. V., Shilov Yu. B., Denisov Ye. T., Yefimov A. A.

Summary

Kinetic regularities of oxidation of isotactic polypropylene in the presence of di-cumyl peroxide initiator and in the autoxidation regime have been studied. Kinetic and diffusional parameters of oxidation were found. In the course of oxidation the rate constant of decay of hydroperoxide groups to radicals was shown to be increased as a result of accumulation of other oxygen-containing groups in the polymer.