

УДК 541.64:542.943

**ТОРМОЖЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИДИМИЛФЕНИЛЕНОКСИДА
ДЕКАБРОМДИФЕНИЛОКСИДОМ**

Серенкова И. А., Сахарова Л. Н., Шляпников Ю. А.

Рассмотрена роль неоднородности полимерного вещества и образующихся в нем низкомолекулярных переносчиков свободной валентности в реакции высокотемпературного окисления полимера. Показано, что в реакции окисления полидимилфениленоксида при 240–260° участвует только часть мономерных звеньев этого полимера. Скорость процесса окисления может быть замедлена добавками декабромдифенилоксида – предшественника низкомолекулярных радикалов.

Одним из важнейших факторов, определяющих кинетику окисления полимерного вещества, является низкая подвижность его макромолекул. С одной стороны, из-за низкой подвижности макрорадикалов, участвующих в реакции окисления, их роль в перемещении свободной валентности незначительна, и основным путем такого перемещения оказывается миграция свободной валентности (реакции $R^\cdot + RH$ и $RO_2^\cdot + PH$) и образование низкомолекулярных радикалов, способных перемещаться в полимере [1, 2]. С другой стороны, из-за низкой поступательной подвижности макромолекул топологические структуры, существующие в полимере (складки и различные переплетения полимерных цепей) [3, 4], обладают очень большой стабильностью. Зоны нарушения ближнего порядка в расположении сегментов макромолекул, образующиеся вокруг переплетений макромолекул, должны заметно отличаться от окружающего вещества большей подвижностью сегментов, которая облегчает протекание химических реакций, более высокой растворимостью кислорода, и могут рассматриваться как микрореакторы, окруженные более упорядоченным веществом, лишенным кислорода.

Разобъем единицу объема полимера на n_1 элементов (зон) объемом по $1/n_1$. Эти зоны могут быть как изолированными друг от друга микрореакторами [5–7], так и некоторыми произвольно выбранными областями относительно гомогенного вещества.

Пусть при окислении отдельной зоны за время между перемещением свободной валентности из зоны в зону расходуется q_z молекул кислорода. В этом случае скорость поглощения кислорода в расчете на один активный центр будет равна $(w_{O_2})_1 = q_z \theta^{-1}$, где θ – среднее время пребывания свободной валентности в одном элементе. Полная скорость окисления составит

$$w_{O_2} = q_z \theta^{-1} [X^\cdot] = k_{23\phi} [X^\cdot],$$

где $[X^\cdot] = [R^\cdot] + [RO_2^\cdot]$, а $k_{23\phi}$ – эффективная константа скорости продолжения цепи.

Если свободная валентность с равной вероятностью перемещается из зоны в зону, то вероятность попадания свободной валентности в элемент объема $1/n_1$ будет равна $\rho_1 = n_x/n_1$, (где n_x – число свободных радикалов X^\cdot в единице объема). Соответственно вероятность попадания второй свободной валентности в этот же элемент объема $\rho_2 = n_x/n_1$, и вероятность одновременного попадания двух свободных валентностей в один и тот же эле-

мент объема

$$\rho = \rho_1 \rho_2 = n_x^2 / n_1^2 = V_1^2 N_A^2 [X']^2,$$

где $V_1 = 1/n_1$, а N_A – число Авогадро.

Если две свободные валентности, попавшие в один и тот же элемент объема, гибнут в нем с вероятностью ε ($0 < \varepsilon \leq 1$), скорость квадратичного обрыва цепи будет равна

$$w_{t_2} = 2\varepsilon\rho\theta^{-1} = 2V_1^2\varepsilon\theta^{-1}N_A^2[X']^2 = k_{t_2}[X']^2.$$

Здесь k_{t_2} – эффективная (т. е. кажущаяся) константа скорости обрыва цепи.

Согласно рассмотренной модели, величина этой константы, как и эффективной константы скорости продолжения цепи $k_{2\text{зф}} = q_z\theta^{-1}$, не является простой функцией элементарных констант скорости отдельных стадий процесса, как это принимают некоторые авторы.

Если предполагаемая модель верна, реакция окисления будет затрагивать в первую очередь зоны нарушения порядка, в результате чего процесс окисления резко замедлится тогда, когда в реакцию вступит только часть вещества полимера. Отметим, что образующиеся в процессе окисления продукты деструкции не оказывают стабилизирующего действия [8].

В случае инициированного окисления

$$w_{O_2} = k_{2\text{зф}} k_{t_2}^{-0.5} w_i^{0.5},$$

где w_i – скорость инициирования. Входящий в это выражение параметр $k_{2\text{зф}} k_{t_2}^{-0.5} = \frac{q_z}{Y_1 N_A (2\varepsilon\theta)^{0.5}}$, т. е. обратно пропорционален величине объема, попадание в который двух свободных валентностей приводит к их гибели.

Поскольку необходимым условием одновременной гибели двух свободных валентностей является их встреча, то в полностью полимерном веществе объем рекомбинации определяется только амплитудой колебания сегментов макромолекул, находящихся в зоне реакции. Образование низкомолекулярных радикалов, способных перемещаться на большие расстояния, эквивалентно увеличению объема рекомбинации V_1 и будет способствовать снижению скорости окисления.

О большой роли низкомолекулярных радикалов, образующихся за счет деструкции окисляющегося вещества, свидетельствует, в частности, аномальная зависимость скорости окисления ряда полимеров от толщины образца, наблюдаемая в случаях, когда эта толщина сравнима с длиной пробега низкомолекулярных радикалов [9].

Поскольку путь, проходимый свободным радикалом от его образования до гибели, увеличивается при снижении реакционной способности радикала, внесение в полимер веществ – предшественников малоактивных радикалов, должно приводить к торможению реакции окисления.

В работе исследовано окисление поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) кислородом при 240 и 260° с целью оценки содержания в нем высокореакционноспособной части и изучения влияния на скорость окисления предшественника низкомолекулярных радикалов – декабромифенилоксида (ДБДО). Использовали ПФО с $M = 2 \cdot 10^6$. Образцы в виде пленок толщиной 30 ± 10 мкм готовили, испаряя раствор смеси ПФО и ДБДО в хлороформе при 60° в вакууме, и окисляли в установке, описанной в работе [10]. Из-за летучести ДБДО продукты окисления удаляли, поглощая твердым КОН. Замена жидкого азота на КОН не вносила ошибки в измерения, так как основными продуктами окисления являются H_2O и CO_2 [8]. Реакционный сосуд заполняли кислородом при комнатной температуре и после этого помещали в терmostat, поэтому в первые минуты процесс окисления протекал при переменной температуре. За ходом реакции следили по изменению давления в реакционном объеме.

Как отмечено выше, различные участки полимерного вещества могут сильно различаться по своей реакционной способности, и за время, когда вещество одних участков практически полностью израсходовалось, другая часть полимера остается почти не затронутой окислением. Если выбрать элементы V_1 таким образом, чтобы они содержали как высокореакционноспособное вещество, так и окружающий его малореакционноспособный по-

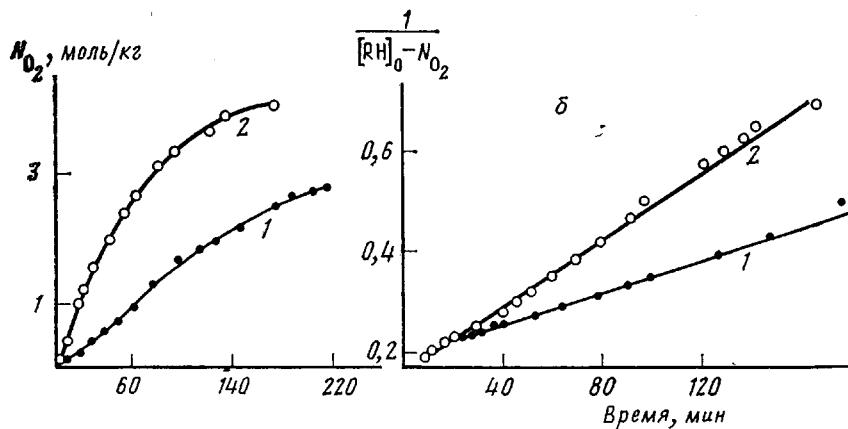


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и аноморфозы кривых в координатах $(1/[RH_0] - N_{O_2})$ — время (б) в ходе окисления ПФО при 240° (1) и 260° (2). $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст.

лимер, величина q_z (т. е. число реакционноспособных групп RH в элементе объема) может оказаться существенно ниже полного числа групп RH в нем. Это должно привести к быстрому снижению скорости окисления в ходе отдельного опыта после израсходования лишь небольшой части мономерных звеньев.

Кинетика поглощения кислорода при окислении ПФО показана на рис. 1, а. Скорость окисления быстро убывает в ходе отдельного опыта, хотя давление кислорода в течение всего опыта поддерживалось в интервале 135–150 мм рт. ст. Прочность полимера при этом уменьшается, но даже глубоко окисленный ПФО с незначительными изменениями сохраняет исходную форму и целостность образца.

Согласно работе [9], скорость высокотемпературного окисления полимерного вещества должна быть пропорциональна квадрату концентрации реакционноспособных групп RH, т. е. кривые изменения концентрации групп RH должны трансформироваться в прямые линии в координатах $1/[RH]$ — время или $1/([RH]_0 - N_{O_2})$ — время. Однако, как видно из рис. 1, б, для того, чтобы опытные кривые поглощения кислорода трансформировались в этих координатах, необходимо принять $[RH]_0$ равным не реальной концентрации метильных групп, которые окисляются в первую очередь ($[RH]_0 = 16,6$ моль/кг), а существенно более низкой величине: 4,5 моль/кг при 240° и 5,5 моль/кг при 260° . Следовательно, при окислении ПФО непосредственно в реакции окисления участвует и расходуется 27% метильных групп при 240° и 33% — при 260° . Это согласуется с принятой в работе зонной моделью развития реакции окисления полимера. Некоторое увеличение объема реакционноспособных зон при повышении температуры объясняется увеличением интенсивности тепловых движений.

В процессе окисления полимера при достаточно высокой температуре, когда время жизни разветвляющего продукта мало по сравнению со временем развития реакции, изменение концентрации активных центров в общем случае можно описать уравнением

$$\frac{d[X^\cdot]}{dt} = w_0 + f[X^\cdot] - 2k_{t2}[X^\cdot]^2,$$

где w_0 — скорость зарождения цепи, f — фактор разветвления цепи, а k_{t2} — константа скорости квадратичного обрыва цепи, т. е. реакции взаимодействия двух свободных радикалов, приводящей к их гибели. При записи последнего уравнения пренебрегли реакциями линейного обрыва цепи, играющими заметную роль лишь в начальной стадии процесса. Если в окисляющем полимере присутствует низкомолекулярное вещество Y,

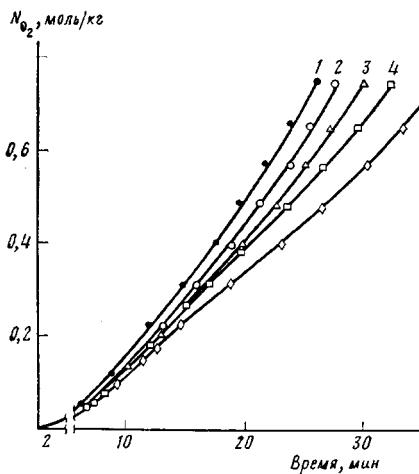


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые окисления ПФО в присутствии ДБДО при 240° и $P_{O_2}=150$ мм рт. ст. [ДБДО]· 10^{-2} , моль/кг: 1 – 0; 2 – 1,04; 3 – 2,08; 4 – 3,12; 5 – 5,12

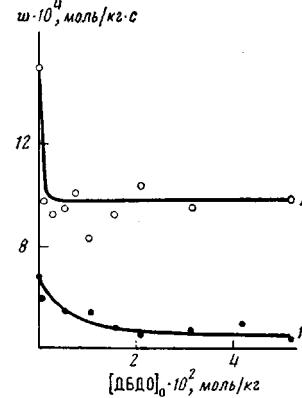


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости окисления ПФО при 240 (1) и 260° (2) от концентрации ингибитора

способное реагировать с активными центрами (макрорадикалами) X^\cdot , ведущими цепь окисления, к правой части уравнения следует добавить член

$$2k_{t_y}(1-\varepsilon')[X^\cdot][Y],$$

где ε' – вероятность того, что низкомолекулярный радикал, образующийся при реакции активного радикала X^\cdot с молекулой Y , прореагирует не со вторым X^\cdot , а с неокисленным звеном макромолекулы, что приведет к регенерации X^\cdot . В дальнейшем будем пренебрегать ε' по сравнению с единицей, что отразится лишь на количественной стороне вычислений.

В развившейся до достижения своей максимальной (стационарной) скорости реакции $d[X^\cdot]/dt=0$, откуда

$$[X^\cdot] = \frac{f - 2k_{t_y}[Y] + \sqrt{(f - 2k_{t_y}[Y])^2 + 8k_{t_2}w_0}}{4k_{t_2}}$$

Анализ этого выражения показывает, что при $[Y] \rightarrow 0$ $d[X^\cdot]/d[Y] < 0$, т. е. вещество Y должно снижать стационарную скорость окисления, однако с ростом концентрации $Y d[X^\cdot]/d[Y] \rightarrow 0$, т. е. концентрация макрорадикалов X^\cdot будет убывать, стремясь к некоторому пределу. Аналогично будет изменяться и скорость поглощения кислорода, прямо пропорциональная концентрации активных центров. Это предположение подтверждается экспериментально. На рис. 2 показано поглощение кислорода при окислении ПФО в присутствии ДБДО. Процесс протекает с небольшим самоускорением, максимальная скорость w_{\max} поглощения кислорода снижается с концентрацией ДБДО, причем время торможения растет симбатно концентрации добавок.

На рис. 3 показана зависимость скорости, измеренной после окончания периода автокатализа, от начальной концентрации ДБДО. Скорость окисления убывает с концентрацией ДБДО, достигая предела уже при небольших ($\sim 0,5\%$) концентрациях.

Таким образом, закономерности изменения скорости окисления ПФО под влиянием добавок ДБДО согласуются с рассмотренным механизмом, согласно которому ДБДО является переносчиком свободной валентности. Недостатком используемого в настоящей работе ДБДО как стабилизатора является его высокая летучесть при температурах окисления.

Аналогичная зависимость скорости окисления от концентрации низкомолекулярной добавки наблюдалась ранее [11] при изучении окисления

полиамида-12 в присутствии трифенилстибина, распадающегося при высоких температурах ($240\text{--}320^\circ$) с образованием фенильных радикалов. Предположительный механизм ингибирования (рекомбинация фенильных радикалов с макрорадикалами, ведущими цепь окисления) близок к рассмотренному в настоящей работе. Однако опыты показали, что добавки трифенилстибина не тормозят окисление полидиметилфениленоксида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. Журн. физ. химии, 1965, т. 39, № 10, с. 2418.
2. Пудов В. С., Татаренко Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 2, с. 287.
3. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1377.
4. Flory P. J., Yoon D. Y. Nature, 1978, v. 272, № 5650, p. 226.
5. Knight J. B., Calvert P. D., Billingham N. C. 25th Prague Meeting on Macromolecules. Prague, 1983, p. 26.
6. Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 2, с. 503.
7. Shlyapnikov Yu. A., Bogayevskaya T. A., Torsueva E. S., Tyuleneva N. K. Europ. Polymer J., 1982, v. 19, № 1, p. 9.
8. Серенкова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 808.
9. Serenkova I. A., Gorelov E. P., Shlyapnikov Yu. A. Europ. Polymer J., 1982, v. 19, № 1, p. 5.
10. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 5, с. 1121.
11. Яценко И. В., Марьин А. П., Глушакова В. Н., Шляпников Ю. А., Акутин М. С. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 8, с. 1743.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.XII.1984

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

RETARDATION OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF POLYDIMETHYL-PHENYLENE OXIDE WITH DE CABROMODIPHENYL OXIDE

Serenkova I. A., Sakharova L. N., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

The role of heterogeneity of a polymer and formed low-molecular transfer agents of free valency in high-temperature oxidation of a polymer is discussed. At $240\text{--}260^\circ$ only a part of monomer units of polydimethylphenylene oxide is experimentally shown to participate in the oxidation reaction. The rate of this process can be decreased by additives of the predecessor of low-molecular radicals — decabromodiphenyl oxide.