

УДК 541.64:542.943

ОБ ИНИЦИИРОВАНИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 1993 г. Н. М. Ливанова*, Н. Ю. Николаева**, Е. Д. Лебедева**,
Г. Е. Заиков*, Т. В. Прусакова*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская г.л., 9

Поступила в редакцию 07.12.92 г.

В работе произведена оценка скорости первичного инициирования реакции окисления ПП каталитическими центрами включений металлов переменной валентности. Скорость определяли по периоду торможения реакции окисления в очагах разрушения напряженных пленок ПП с ингибитором, близкому к величине долговечности, с учетом числа центров инициирования. Для этого произведен расчет предполагаемой долговечности образцов при концентрации центров инициирования, характерной для полимера без добавок. Исследованы ингибированные пленки ПП с различным содержанием комплексона, введенного в полимер для дезактивации каталитических центров. Показано, что скорость инициирования в присутствии комплексона не меняется, меняется число центров. При сопоставлении кинетики окисления образцов по поглощению кислорода с полученными данными обнаружена зависимость макрокинетических параметров от содержания центров инициирования. Из этого следует вывод о связи кинетических закономерностей окисления полимера не только с каталитической активностью центров инициирования, но и с их концентрацией.

В работе [1] было показано, что инициирование реакции окисления ПП происходит с участием ионов металлов переменной валентности каталитических систем, на которых производится полимеризация мономера. В процессе полимеризации частицы катализатора дробятся до размера субчастиц и переходят в глобулы полимера [2], статически распределяясь по его объему. В работе [1] предположили, что понижения скорости инициирования окисления можно достичь введением комплексообразователей, связывающих ионы металлов в хелаты. Действительно, комплексоны различной природы в смеси с фенольными ингибиторами проявляют сильный синергизм, значительно уменьшая скорость термоокислительной деструкции ПП. В работе [1] это объяснили понижением скорости первичного инициирования примесями металлов в присутствии комплексонов. Настоящая работа предпринята с целью проверки сделанного предположения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ориентированные пленки ПП отечественного производства с индексом расплава 2.2 г/мин. Комплексон – пентадион-2,4 (ПДО) квалификации х. ч. без предварительной очистки и ингибитор ирганокс-1076 также без очистки вводили в порошок полимера в присутствии небольшого количества раствори-

теля. Пленку прессовали на лабораторном прессе при 230°C и $p = 150$ атм, а их ориентационную вытяжку – при 130°C методом локального нагревания до степени вытяжки $\lambda = 7$. Долговечность образцов определяли на установке, описанной в работе [3], при 140°C, $\sigma = 15$ МПа, $p_{O_2} = 20$ кПа, а брутто-скорость окисления полимерного образца массой 0.05 г – по поглощению кислорода на статической манометрической установке [4] с поглотителем воды при 140°C и $p_{O_2} = 20$ кПа (0.7 моль/кг). На разрушенных образцах микроскопически по форме разрывного сечения [5] определяли число очагов n , через которые прошла катастрофическая трещина. По числу очагов и долговечности образца рассчитывали среднюю скорость распространения реакции окисления от центра первичного инициирования поперек направления ориентации, или скорость роста очагов [5]: $w_p = l/\tau_{долг}n$, где l – ширина образца. По этой зависимости находили долговечность образца при плотности очагов в ПП без добавок, названную “стандартной”. Используя ингибиторный метод [6], по периоду торможения реакции окисления в очагах, близкому к величине долговечности, определяли скорость первичного инициирования на примесях металлов: $w_0 = f[\ln N]/\tau_{долг}$, где f – число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора.

Таблица 1. Долговечность, плотность центров инициирования, скорость роста очагов, конечный их размер, скорость инициирования в ориентированных пленках ПП при различной концентрации ингибитора

[InH], моль/кг	$\tau_{\text{долг}} \times 10^3, \text{ с}$	$l, \text{ мм}$	n	$w_p \times 10^{-5}, \text{ мм/с}$	$d_{\text{кон}}, \text{ мм}$	$\tau_{\text{станд долг}} \times 10^3, \text{ с}$	$w_0^{\text{очаг}} \times 10^{-8}, \text{ моль/кг с}$	$n \text{ (на 1 мм)}$
–	4.14	5.05	12	10	0.410	4.14	–	2.4
10^{-3}	18.24	6.05	53	0.63	0.115	60.02	3.3	8.8
	19.92	6.00	53	0.57	0.114	65.79	3.0	8.8
	26.40	5.20	38	0.52	0.137	76.92	2.6	7.3
	33.60	5.90	39	0.45	0.151	81.90	2.4	6.6
	48.72	6.80	35	0.40	0.195	85.00	2.3	5.1
	(29.38)*		(43.6)*	(0.51)*	(0.142)*		(2.7)*	(7.3)*
2×10^{-3}	48.00	5.00	47	0.22	0.106	189.40	2.1	9.4
	92.64	6.00	51	0.13	0.120	288.46	1.3	8.5
	95.46	5.60	27	0.22	0.210	195.80	2.0	4.8
	104.40	6.40	30	0.20	0.209	188.20	2.1	4.7
	122.40	4.10	32	0.10	0.122	410.00	0.9	7.8
	159.84	4.20	29	0.09	0.144	466.60	0.8	6.9
	(85.08)*		(36.0)*	(0.16)*	(0.152)*		(1.5)*	(7.0)*

* В скобках приведены средние значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работах [5, 7, 8] установлен очаговый характер разрушения напряженных пленок ПП в окислительной среде и рассмотрена зависимость долговечности от числа центров инициирования в сечении катастрофической трещины [6]. В работах [1, 8] показано изменение топографии распределения частиц примеси при ориентационной вытяжке изотропной пленки и возникновение среднемасштабной анизотропии: увеличение расстояния между центрами вдоль оси вытяжки в l/l_0 раз (l и l_0 – конечная и начальная длина образца) и уменьшение в поперечном в ~ 2 раза. Разрушение пленки происходит путем соединения очагов термоокислительной деструкции вокруг центров инициирования при прорастании их поперек приложения силы [5, 8, 9]. От числа центров (или очагов), т.е. расстояния между ними, при стандартном размере образца при прочих равных условиях зависит продолжительность окисления до разрушения. При равном числе очагов разрушения долговечность должна определяться скоростью первичного инициирования. Если комплексоны, как предположили в работе [1], блокируют каталитические центры на поверхности частиц, то можно ожидать понижения скорости инициирования или изменения числа центров. Приведенный ниже расчет произведен с целью проверки этого предположения. Предварительно необходимо пояснить некоторые предпосылки, положенные в основу расчета.

Определение скорости инициирования по величине долговечности ингибированных пленок может дать лишь приблизительные значения. Помимо известных недостатков ингибиторного метода [10] на рассчитанную скорость инициирования влияет неравномерность распределения низкомолекулярных добавок в полимере, разрушение по наиболее обедненным ими очагам. По данным работы [11], из-за сильной локализации окисления в очагах и неравномерного распределения в разрушенных образцах сохраняется до 60 - 80% ингибитора. Завышение расчетной величины отчасти компенсируется тем, что время торможения реакции ингибитором меньше долговечности на период, требующийся для развития термоокислительной и механодеструкции всех проходных цепей в очагах и соединения их по межфибрилярным прослойкам. Последний составляет $\sim 20\%$ от долговечности по оценкам работы [12]. Наложение этих противоположных эффектов, способствующее их взаимной компенсации, должно приводить к получению удовлетворительных результатов.

В табл. 1 представлены данные по числу n и скорости роста очагов w_p , конечным размерам среднестатистического очага $d_{\text{кон}}$, числу очагов длины поперечного сечения (на 1 мм) и скорости инициирования w_0 в ингибированных пленках ПП с различной концентрацией ирганокса при стандартной плотности каталитических центров разрушения, характерной для ПП без добавок и равной 2.4 очага на миллиметр ширины пленки.

Таблица 2. Долговечность, характеристики центров иницирования и очагов и скорость иницирования в ориентированных пленках ПП в присутствии комплексона

[InH], моль/кг	[ПДО], моль/кг	$\tau_{\text{инд}} \times 10^3$, с	$t_{\text{уск}} \times 10^3$, с	$w_{\text{макс}} \times 10^{-4}$, моль/кг с	$\tau_{\text{долг}} \times 10^3$, с	n	$w_p \times 10^{-5}$, мм/с	$d_{\text{кон}}$, мм	$\tau_{\text{станд до.лг}} \times 10^3$, с	$w_0^{\text{очаг}} \times 10^{-8}$, моль/кг с	n (на 1 мм)
—	—	7.02	1.50	2.2	4.14	12	10	0.41	4.14	—	2.4
—	10^{-2}	1.50	0.30	2.4	2.46	13	17	0.42	2.46	—	2.4
—	5×10^{-2}	1.68	0.36	2.7	3.60	18	7	0.25	5.90	—	2.3
—	10^{-3}	1.74	0.54	2.5	4.02	15	9	0.36	4.63	—	2.8
10^{-3}	—	33.60	7.20	1.0	26.40	38	0.5	0.30	76.92	2.6	7.3
—	5×10^{-2}	15.48	9.12	0.52	99.42	12	0.35	0.35	99.42	2.0	3.8
—	10^{-1}	13.50	9.30	0.5	79.38	13	0.47	0.37	86.88	2.3	2.7
2×10^{-3}	—	47.00	0.30	1.7	48.00	47	0.22	0.11	189.40	2.1	9.4
—	10^{-2}	94.20	46.20	0.2	698.34	6	0.12	0.84	340.30	1.2	1.2
—	10^{-1}	84.00	378.00	0.7	540.00	4	0.19	1.03	210.50	1.9	1.0

Аналогичные данные приведены в табл. 2 для образцов с комплексомом.

Из табл. 1 следует, что в присутствии ингибитора число очагов окисления возрастает в 3 раза. Это можно объяснить иницированием окисления самим ингибитором и продуктами его превращения [13] и усилением локализации реакции в очагах [9], что способствует возникновению более неровного контура разрывного сечения. Зависимость рассчитанной скорости иницирования от концентрации ингибитора обусловлена, по-видимому, недостаточной эффективностью ингибирования слабым антиоксидантом в низкой концентрации (10^{-3} моль/кг).

Поскольку в присутствии ингибитора существуют очаги различного генезиса, рассчитанная скорость иницирования является усредненной величиной. Сопоставление результатов табл. 1 и 2 убеждает, что в присутствии комплексона меняется не скорость иницирования, а число центров иницирования. При введении комплексона и ингибитора в достаточно высокой концентрации (2×10^{-3} моль/кг ирғанокса), обеспечивающей эффективный обрыв зарождающихся кинетических цепей, число центров иницирования уменьшается в 7 - 9 раз по сравнению с ингибированными образцами (табл. 1 и 2) и в 2.4 раза - по сравнению с исходным ПП. Притом отсутствует существенная разница между скоростью иницирования ионами металлов и ингибитором. С увеличением числа центров иницирования ингибитором и продуктами его превращения наблюдается слабая тенденция к возрастанию расчетной скорости иницирования (табл. 1). Напрашивается вывод, что использованный ингибитор в условиях нашего эксперимента ($T = 140^\circ\text{C}$) как инициатор не уступает катализатору. Объяснение этого заклю-

чается в следующем. Число кинетических цепей, зарождающихся на активных точках поверхности катализатора, зависит не только от каталитической активности металла. Оно ограничивается возможностью образования реакционных комплексов с участием полимера. В полимерной матрице, особенно в твердом состоянии, при невозможности диффузионных перемещений твердых частиц и полимерных цепей, ограниченной сегментальной подвижности и конформационных запретах, по-видимому, можно ожидать возникновения ограниченного числа полимерных радикалов. В этом отношении подвижные молекулы низкомолекулярного инициатора обладают определенными преимуществами и могут не уступать по эффективности неподвижным частицам катализатора.

Полученные данные согласуются с оценками работы [14] количества активных точек на поверхности катализатора - менее 1% от всех поверхностных атомов металла. Можно оценить количество активных центров на каждой частице катализатора. В работе [15] подсчитано число дефектных зон в аморфной фазе ПП по растворимости фенилбензоата. В ориентированных пленках ПП со степенью вытяжки 9 концентрация дефектных зон составляет $\sim 10^{-3}$ моль/кг. Допустив, что комплексон равномерно распределен в полимере, получаем в одной дефектной зоне до 10 молекул пентадиона-2,4 при концентрации 10^{-2} моль/кг. Так как от концентрации комплексона число центров иницирования зависит слабо, можно предположить, что 10^{-2} моль/кг достаточно для дезактивации. Таким образом, число активных точек на частицах катализатора, по-видимому, не превышает трех [16]. Поскольку комплексон распределен неравномерно, остаются центры, не блокированные им.

Число зарождающихся кинетических цепей определяется концентрацией частиц катализатора, его каталитической активностью и молекулярной структурой полимера. Морфология образца, молекулярная динамика полимерной матрицы обуславливают скорость распространения свободнорадикального процесса из очагов по объему полимера.

Из табл. 2 следует, что с уменьшением количества центров инициирования при достаточно эффективном ингибировании реакции (концентрация ирганокса 2×10^{-3} моль/кг) возрастает период индукции окисления ПП $\tau_{\text{инд}}$ и значительно увеличивается протяженность участка ускорения $t_{\text{уск}}$ до выхода на стационарную скорость автоокисления $w_{\text{макс}}$. Следовательно, причиной понижения скорости термоокисления ПП в присутствии комплексона является не уменьшение скорости инициирования, а уменьшение числа центров инициирования, из которых реакция окисления распространяется на весь объем полимера. Изменение макрокинетических параметров окисления полимера связано с объемным эффектом – уменьшением концентрации каталитических центров в единице объема ПП. Чем дальше друг от друга расположены источники свободных радикалов, тем меньше средняя скорость продвижения фронта реакции от них по полимерной матрице и выше длительность окисления до установления стационарной скорости $w_{\text{макс}}$. Очевидно, что сравнение кинетических параметров должно производиться в сериях образцов с близкими структурными параметрами при одной и той же концентрации ингибитора.

Если при расчете w_0 не учитывать количество очагов, то мы получим понижение скорости инициирования в присутствии комплексона. Таким образом, найденная скорость инициирования без учета концентрации иницирующих центров дает эффективную величину.

Следовательно, помимо скорости инициирования, обусловленной природой инициатора [1, 17], кинетические закономерности окисления ПП определяются также концентрацией центров инициирования.

Прогнозирование долговечности напряженных полимерных материалов в окислительной среде возможно лишь с учетом этих факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ливанова Н.М., Николаева Н.Ю., Гаврилов Ю.А., Мухина О.А., Вольева В.Б., Косихина С.А., Лебедева Е.Д., Заиков Г.Е. // Пласт. массы. 1993. № 2. С. 54.
2. Букатов Г.Д., Зайковский В.И., Захаров В.А., Крюкова Г.Н., Фенелонов В.Б., Заграфская Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 542.
3. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Миллер В.Б., Мусаелян И.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2260.
4. Едемская В.В., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 1959.
5. Ливанова Н.М., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1511.
6. Денисов Е.Т. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 1. С. 131.
7. Ливанова Н.М., Григорьев А.Г., Заиков Г.Е., Рапопорт Н.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1742.
8. Livanova N.M., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. and Stab. 1992. Т. 336. No. 2. P. 515.
9. Livanova N.M., Zaikov G.E. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 22. № 1-4.
10. Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 3. С. 361.
11. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. // Пласт. массы. 1989. № 7. С. 59.
12. Ливанова Н.М., Рапопорт Н.Я., Миллер В.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 7. С. 503.
13. Рогинский В.А. // Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. С. 73, 77, 140.
14. Захаров В.А., Ждан П.А., Вермель Е.Е., Артамонова С.Г. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 5. С. 1184.
15. Shibryaeva L.S., Kiryushkin S.G., Zaikov G.E. // Polym. Degrad. and Stab. 1992. Т. 336. No. 1. P. 17.
16. Желиговская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений М.: Высшая школа, 1966. С. 90.
17. Rapoport N., Livanova N., Balogh L., Kelen T. // Intern. J. Polym. Mater. 1993. V. 19. № 1/2. P. 93.

On the Initiation of Oxidation of Polypropylene

N. M. Livanova*, N. Yu. Nikolaeva**, E. D. Lebedeva**, G. E. Zaikov*, T. V. Prusakova*

**Russian Academy of Sciences, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics. Ul. Kosygina, 4, Moscow, 117977 Russia*

***D. I. Mendeleev Chemicotechnological University. Miusskaya pl., 9, Moscow, 125047 Russia*

Abstract – The rate of primary initiation of oxidation of PP with catalytic centres of inclusions of metals of alternating valency has been evaluated. The rate was determined from the retardation period of the oxidation reaction in the fracture centres of stressed PP films with an inhibitor being close to the value of durability taking into account the number of initiation centres. For this purpose the assumed durability of samples was calculated for the concentration of initiation centres being characteristic for the polymer without additives. The inhibited PP films with various content of a complexone introduced into the polymer to deactivate the catalytic centres were studied. The rate of the initiation was shown not to change in the presence of the complexone, while the number of centres was changed. The comparison of the kinetics of oxidation of samples from the oxygen absorption with the data obtained showed the dependence of macrokinetic parameters on the content of initiation centres. Thus the relation of kinetic regularities not only with the catalytic activity of initiation centres, but also with their concentration was concluded.