

УДК 541.64.542.943

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. РОГИНСКИЙ, В. Б. МИЛЛЕР

КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ТВЕРДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 XI 1973)

Данные о скорости гибели перекисных радикалов (RO_2) при высоких температурах в твердых полимерах необходимы для кинетического анализа процессов их окисления. Однако кинетика гибели RO_2 исследована главным образом при температурах ниже комнатной ^(1, 2). Экстраполяция этих данных на более высокие температуры сопряжена со значительными ошибками.

В работе ⁽³⁾ константа k_6 скорости гибели RO_2 в твердом полипропилене (ПП) определена при температурах 110–140° С из данных по стационарной концентрации RO_2 в процессе термоокисления. Принципиальным недостатком такого метода является необходимость знания скорости инициирования (w_u) и кинетического закона гибели RO_2 . Авторы ⁽³⁾ полагают, что RO_2 погибают по закону 2 порядка, хотя в работах ^(4, 5) есть указания на то, что из-за наличия в ПП примесей гибель RO_2 , возможно, описывается уравнением 1 порядка. В работе ⁽³⁾ принято, что скорость образования радикалов при разложении гидроперекиси $w_u=2k_p[\text{ROOH}]$, где k_p — константа скорости разложения гидроперекиси. Это, по-видимому, не соответствует действительности, вследствие клеточного эффекта в твердом ПП $w_u \ll 2k_p[\text{ROOH}]$ ^(2, 6, 7). Таким образом, полученные авторами ⁽³⁾ значения k_6 не вполне достоверны.

В нашей работе константа k_6 определялась методом нестационарной кинетики, в принципе аналогичным методу импульсного фотолиза. Радикалы RO_2 в окисленном ПП генерировались у-ф. светом. После выключения света кинетика гибели RO_2 изучалась непосредственно методом э.п.р. Из тщательно очищенного изотактического ПП (мол.вес. $8,5 \cdot 10^4$, степень кристалличности по Хайнену ⁽⁸⁾ — 0,57) прессованием в вакууме при 210° получались прозрачные пленки толщиной 150–180 μ . Они окислялись при 100° в токе O_2 до накопления гидроперекиси в концентрации $\sim 0,1$ мол/кг. Пленки окисленного ПП освещались в резонаторе радиоспектрометра э.п.р. типа РА-100 полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 в токе воздуха при 19–107°. Установлено, что в наших условиях радикалы образуются из гидроперекиси и карбонильных соединений ⁽⁹⁾ главным образом при действии света с λ 313 м μ .

Спектр э.п.р., наблюдаемый при действии света (рис. 1), представляет собой анизотропный синглет ($g_1=2,004 \pm 0,001$; $g_2=2,014 \pm 0,002$; $g_3=2,030 \pm 0,001$), типичный для перекисных радикалов. Форма спектра не изменяется после выключения света, а также при повышении температуры регистрации с 19 до 90° в соответствии с ⁽¹⁰⁾. Линий, характерных для алкильных радикалов, не наблюдается, что свидетельствует об их низкой стационарной концентрации в этих условиях.

За изменением концентрации RO_2 следили при выключенном развертке магнитного поля по изменению амплитуды сигнала в точке, соответствующей g_1 . На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления радикалов при освещении и их гибели после выключения света (на рис. 2 и в дальнейшем концентрация RO_2 рассчитана на объем, занимаемый только

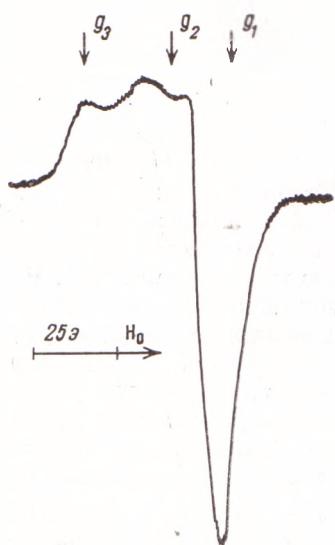


Рис. 1 Спектр э.п.р. RO_2 в окисленном ПП при 25°C

аморфной фазой). При температурах $55-90^\circ$ кинетика гибели RO_2 до весьма высоких степеней превращения описывается уравнением 2 порядка. Значения k_6 , рассчитанные из кривых гибели RO_2 в интервале температур $55-90^\circ$, приведены на рис. 3, 1 в Аррениусовых координатах*. Близкие значения k_6 получаются также из

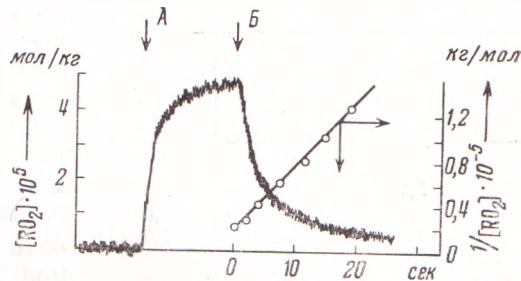


Рис. 2. Кинетика накопления и гибели RO_2 в окисленном ПП (A — свет включен, B — свет выключен)

кривых накопления RO_2 и данных по стационарной концентрации $[\text{RO}_2]_{\text{стаци}}$ при освещении. В последнем случае k_6 находится из формулы:

$$k_6 = w_{\text{и}} / [\text{RO}_2]_{\text{стаци}}^2, \quad (1)$$

где $w_{\text{и}}$ находится как производная $d[\text{RO}_2]/dt$ кривой накопления в точке $t=0$.

При температурах ниже 50° гибель RO_2 уже не следует простому кинетическому закону — наблюдается так называемая ступенчатая кинетика, характерная для реакций в твердой фазе⁽¹⁾. Выше 90° гибель RO_2 происходит слишком быстро, чтобы непосредственно измерять кинетику этого процесса. Величину k_6 в этих условиях можно оценить из уравнения (1), если предположить, что величина $w_{\text{и}}$, измеренная при 90° , не изменяется существенно при незначительном повышении температуры**. Соответствующие данные приведены в табл. 1, а полученные для температур 98 и 107° значения k_6 приведены на рис. 3. Можно видеть, что они хорошо ложатся на прямую 1. Экспериментальная зависимость k_6 от температуры в интервале $55-107^\circ$ описывается уравнени-

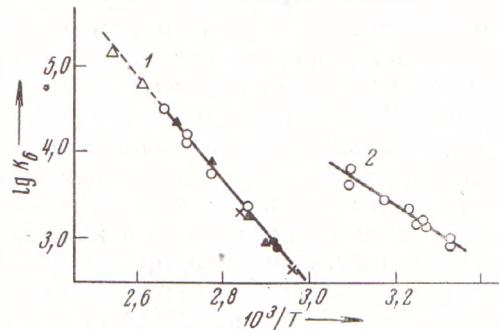


Рис. 3. Зависимость k_6 от температуры: 1 — «сухой» ПП, 2 — в присутствии бензола (разные точки относятся к разным образцам)

* При расчете k_6 в принципе необходимо учесть неравномерное распределение радикалов, связанное с поглощением света в образце, однако в наших экспериментах соответствующая поправка не превышает 5%.

** Поскольку радикалы, возникающие при фотолизе, получают значительную избыточную энергию, вероятность их выхода из клетки не должна сильно зависеть от температуры.

нием

$$k_6 = 3,2 \cdot 10^{21} \exp(-28500 \pm 1500/RT) \text{ кг/мол.сек.}$$

Полученные значения k_6 , по-видимому, являются эффективной величиной и не могут быть отнесены к элементарному акту диспропорционирования RO_2 . Аномально высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя типичны для процессов гибели радикалов в твердых полимерах и связываются с низкой подвижностью макромолекул⁽²⁾. Ранее было показано⁽¹¹⁾, что добавки низкомолекулярных веществ, увеличивая интенсивность молекулярных движений, одновременно увеличивают скорость радикальных реакций в твердом ПП. Аналогичным образом влияет бензол на кинетику гибели RO_2 (рис. 3, 2), причем уже при 19° процесс описывается уравнением 2 порядка, одновременно снижаются энергия активации и предэкспоненциальный множитель ($k_6 = 5,6 \cdot 10^{13} \exp(-14500 \pm 2500/RT)$). Можно думать, что выше 110° энергия активации гибели RO_2 будет снижаться и в отсутствие бензола из-за увеличения молекулярной подвижности ПП.

Таблица 1

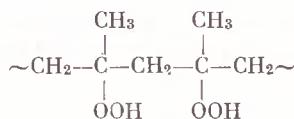
T-ра, $^\circ\text{C}$	$[\text{RO}_2]_{\text{стап.}} \cdot 10^5$, мол/кг	$w_{\text{И.}}$, мол/кг·сек	$k_6 \cdot 10^{-4} *$, кг/мол·сек
90	3,1		3,1
98	2,2		5,6
107	1,4	$2,7 \cdot 10^{-5}$	1,4

* Из кинетики гибели RO_2 .

Сопоставим значение $k_6 = 2,0 \cdot 10^5$ кг/мол·сек при 110° в нашей работе с величиной $k_6' = 6,2 \cdot 10^6$ кг/мол·сек, полученной в работе⁽³⁾ для этой же температуры. Различие в ~ 30 раз, скорее всего, связано с тем, что в работе⁽³⁾ вероятность δ выхода из клетки радикалов при термическом распаде гидроперекиси в твердом ПП принимается равной 1, хотя, по-видимому, $\delta \ll 1$. В рамках этого предположения, очевидно, $\delta^{110} = k_6'/k_6 \simeq 0,03$, что удовлетворительно согласуется с величиной δ , найденной в работах^(6, 7). С пренебрежением клеточным эффектом, по-видимому, связано также отсутствие температурной зависимости k_6 в работе⁽³⁾. Согласно⁽⁶⁾, величина δ растет с повышением температуры ($E_{\text{акт}} = 20$ ккал/моль). Если использовать эту энергию активации и оцененную выше величину δ^{110} , то из данных⁽³⁾ можно приблизенно рассчитать k_6 для более высоких температур: $6,5 \cdot 10^5$ (120°), $14,5 \cdot 10^5$ (130°) и $24,4 \cdot 10^5$ (140°) кг/мол·сек.

Полученные в нашей работе величины k_6 кажутся все же необычно высокими для процесса гибели полимерных радикалов в твердой фазе — они не сильно отличаются от значений k_6 для диспропорционирования третичных пероксирадикалов в жидкой фазе, когда диффузия не лимитирует процесс. Например, при 80° в твердом ПП $k_6 = 1,0 \cdot 10^4$, в присутствии бензола $6,3 \cdot 10^4$ кг/мол·сек (экстраполяция), в то время как в жидкой фазе для радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}\dot{\text{O}}$ ⁽¹²⁾ и $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CO}\dot{\text{O}}$ ⁽¹³⁾ величина k_6 равна соответственно $2,5 \cdot 10^5$ и $3,2 \cdot 10^5$ л/мол·сек. Принято считать⁽²⁾, что в твердом ПП встречу двух радикалов RO_2 , предшествующую их гибели, нельзя объяснить диффузией, которая в твердом ПП происходит крайне медленно. Для этого привлекаются реакции RO_2 с полимером и гидроперекисью или R с гидроперекисью, приводящие к миграции свободной валентности. Однако константы скорости этих реакций даже в жидкой фазе обычно ниже 10^3 л/мол·сек⁽¹⁴⁾ и, очевидно, не могут объяснить наблюдаемые значения k_6 в твердом ПП. Участие легких радикалов в процессе гибели полимерных радикалов также, по-видимому, не объясняет наблюдаемые кинетические закономерности. Таким образом, вопрос о причинах аномально высокой скорости гибели RO_2 в твердом ПП остается открытым.

Тривиальное объяснение высоких значений k_8 в твердом ПП может быть связано с особенностями его окисления. Есть основания полагать⁽⁹⁾, что окисление твердого ПП происходит в основном в некоторых дефектных областях и локальная концентрация продуктов окисления при этом существенно выше средней. Если, например, предположить, что перекисные группы в окисленных областях располагаются максимально «плотно» согласно структуре



то отношение локальной концентрации гидроперекиси к средней при $[\text{ROOH}]_{\text{ср}} = 0,1$ мол/кг, использованной в данной работе, составит $\sim 10^2$. Поскольку при действии света радикалы образуются из продуктов окисления, то их локальная концентрация при определенных условиях также будет выше средней. Это приведет к завышению экспериментальной величины k_8 по сравнению с истинной.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов и др., ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, 1972, стр. 326.
- ² В. С. Пудов, А. Л. Бучаченко, Усп. хим., т. 39, 130 (1970).
- ³ J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polym. Sci., A1, v. 5, 3091 (1967).
- ⁴ L. Reich, S. S. Stivala, J. Appl. Polym. Sci., v. 13, 17 (1969).
- ⁵ M. Pegoraro, Chim. e ind., v. 54, 609 (1972).
- ⁶ A. M. Толкс, Кандидатская диссертация, Рига, 1973.
- ⁷ N. V. Soltovska, E. T. Denisov, J. Polym. Sci., A1, 9, 3311 (1971).
- ⁸ W. Heinen, J. Polym. Sci., 38, 545 (1959).
- ⁹ O. H. Карпухин, Е. М. Слободская, Усп. хим., т. 42, 391 (1973).
- ¹⁰ C. W. Chien, C. R. Boss, J. Am. Chem. Soc., 89, 571 (1967).
- ¹¹ B. A. Рогинский, B. B. Миллер, ДАН, т. 213, 642 (1973).
- ¹² W. J. Maquire, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., 63, 1097 (1967).
- ¹³ M. Carlics, L. R. Sochet, J. chim. phys., 70, 260 (1973).
- ¹⁴ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.