

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 ( $\text{RO}_2^\bullet$ ) при высоких температурах в твердых полимерах необходимы для кинетического анализа процессов их окисления. Однако кинетика гибели  $\text{RO}_2^\bullet$  исследована главным образом при температурах ниже комнатной (<sup>1, 2</sup>). Экстраполяция этих данных на более высокие температуры сопряжена со значительными ошибками.

В работе (<sup>3</sup>) константа  $k_6$  скорости гибели  $\text{RO}_2^\bullet$  в твердом полипропилене (ПП) определена при температурах 110–140° С из данных по стационарной концентрации  $\text{RO}_2^\bullet$  в процессе термоокисления. Принципиальным недостатком такого метода является необходимость знания скорости инициирования ( $w_i$ ) и кинетического закона гибели  $\text{RO}_2^\bullet$ . Авторы (<sup>3</sup>) полагают, что  $\text{RO}_2^\bullet$  погибают по закону 2 порядка, хотя в работах (<sup>4, 5</sup>) есть указания на то, что из-за наличия в ПП примесей гибель  $\text{RO}_2^\bullet$ , возможно, описывается уравнением 1 порядка. В работе (<sup>3</sup>) принято, что скорость образования радикалов при разложении гидроперекиси  $w_i = 2k_p[\text{ROOH}]$ , где  $k_p$  — константа скорости разложения гидроперекиси. Это, по-видимому, не соответствует действительности, вследствие клеточного эффекта в твердом ПП  $w_i \ll 2k_p[\text{ROOH}]$  (<sup>2, 6, 7</sup>). Таким образом, полученные авторами (<sup>3</sup>) значения  $k_6$  не вполне достоверны.

В нашей работе константа  $k_6$  определялась методом нестационарной кинетики, в принципе аналогичным методу импульсного фотолиза. Радикалы  $\text{RO}_2^\bullet$  в окисленном ПП генерировались у.-ф. светом. После выключения света кинетика гибели  $\text{RO}_2^\bullet$  изучалась непосредственно методом э.п.р. Из тщательно очищенного изотактического ПП (мол.вес.  $8,5 \cdot 10^4$ , степень кристалличности по Хайнену (<sup>8</sup>) — 0,57) прессованием в вакууме при 210° получались прозрачные пленки толщиной 150–180 м. Они окислялись при 100° в токе  $\text{O}_2$  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 (<sup>9</sup>) главным образом при действии света с  $\lambda$  313 м.

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 (<sup>10</sup>). Линий, характерных для алкильных радикалов, не наблюдается, что свидетельствует об их низкой стационарной концентрации в этих условиях.

За изменением концентрации  $\text{RO}_2^\bullet$  следили при выключенной 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  $\text{RO}_2^\bullet$  рассчитана на объем, занимаемый только

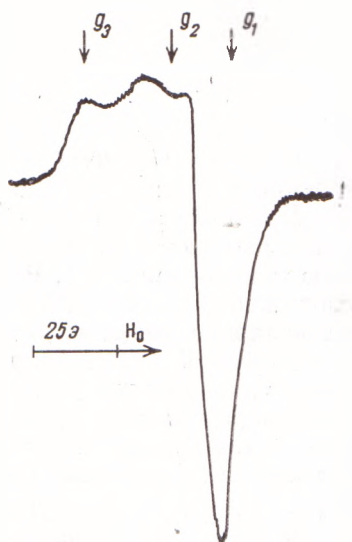


Рис. 1 Спектр э.п.р.  $\text{RO}_2$  в окисленном ПП при  $25^\circ\text{C}$

аморфной фазой). При температурах  $55\text{--}90^\circ$  кинетика гибели  $\text{RO}_2$  до весьма высоких степеней превращения описывается уравнением 2 порядка. Значения  $k_6$ , рассчитанные из кривых гибели  $\text{RO}_2$  в интервале температур  $55\text{--}90^\circ$ , приведены на рис. 3, 1 в Аррениусовых координатах\*. Близкие значения  $k_6$  получаются также из

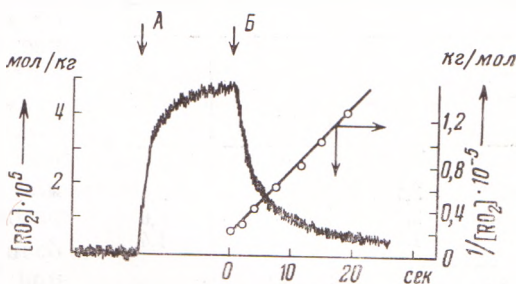


Рис. 2. Кинетика накопления и гибели  $\text{RO}_2$  в окисленном ПП (А — свет включен, Б — свет выключен)

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

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

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

При температурах ниже  $50^\circ$  гибель  $\text{RO}_2$  уже не следует простому кинетическому закону — наблюдается так называемая ступенчатая кинетика, характерная для реакций в твердой фазе<sup>(1)</sup>. Выше  $90^\circ$  гибель  $\text{RO}_2$  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  $90^\circ$ , не изменяется существенно при незначительном повышении температуры\*\*. Соответствующие данные приведены в табл. 1, а полученные для температур  $98$  и  $107^\circ$  значения  $k_6$  приведены на рис. 3. Можно видеть, что они хорошо ложатся на прямую 1. Экспериментальная зависимость  $k_6$  от температуры в интервале  $55\text{--}107^\circ$  описывается уравне-

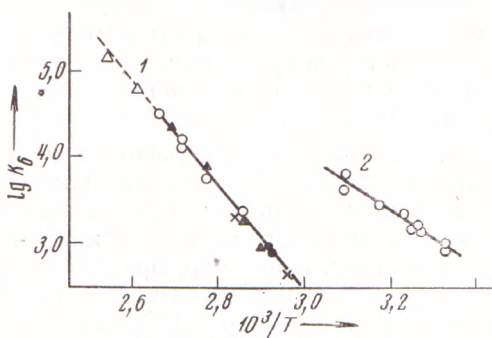


Рис. 3. Зависимость  $k_6$  от температуры: 1 — «сухой» ПП, 2 — в присутствии бензола (разные точки относятся к разным образцам)

\* 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.

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

Полученные значения  $k_6$ , по-видимому, являются эффективной величиной и не могут быть отнесены к элементарному акту диспропорционирования  $\text{RO}_2$ . Аномально высокие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя типичны для процессов гибели радикалов в твердых

Таблица 1

Т-ра, °C	$[\text{RO}_2]_{\text{стаб}} \cdot 10^5$ , мол/кг	$w_{\text{H}}$ , мол/кг · сек	$k_6 \cdot 10^{-4}$ *, кг/мол · сек
90	3,1	$2,7 \cdot 10^{-5}$	3,1
98	2,2		5,6
107	1,4		1,4

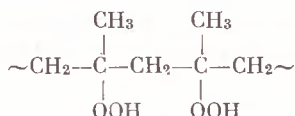
\* Из кинетики гибели  $\text{RO}_2$ .

полимерах и связываются с низкой подвижностью макромолекул <sup>(2)</sup>. Ранее было показано <sup>(11)</sup>, что добавки низкомолекулярных веществ, увеличивая интенсивность молекулярных движений, одновременно увеличивают скорость радикальных реакций в твердом ПП. Аналогичным образом влияет бензол на кинетику гибели  $\text{RO}_2$  (рис. 3, 2), причем уже при 19° процесс описывается уравнением 2 порядка, одновременно сни-

жаются 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  $\text{RO}_2$  будет снижаться и в отсутствие бензола из-за увеличения молекулярной подвижности ПП. 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 <sup>(3)</sup> для этой же температуры. Различие в ~30 раз, скорее всего, связано с тем, что в работе <sup>(3)</sup> вероятность  $\delta$  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,  $\delta^{110} = k_6'/k_6 \approx 0,03$ , что удовлетворительно согласуется с величиной  $\delta$ , найденной в работах <sup>(6, 7)</sup>. С пренебрежением клеточным эффектом, по-видимому, связано также отсутствие температурной зависимости  $k_6$  в работе <sup>(3)</sup>. Согласно <sup>(6)</sup>, величина  $\delta$  растет с повышением температуры ( $E_{\text{акт}} = 20$  ккал/моль). Если использовать эту энергию активации и оцененную выше величину  $\delta^{110}$ , то из данных <sup>(3)</sup> можно приблизительно 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  $(\text{CH}_3)_3\text{COO}^{\cdot}$  <sup>(12)</sup> и  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{COO}^{\cdot}$  <sup>(13)</sup> величина  $k_6$  равна соответственно  $2,5 \cdot 10^5$  и  $3,2 \cdot 10^5$  л/мол · сек. Принято считать <sup>(2)</sup>, что в твердом ПП встречу двух радикалов  $\text{RO}_2$ , предшествующую их гибели, нельзя объяснить диффузией, которая в твердом ПП происходит крайне медленно. Для этого привлекаются реакции  $\text{RO}_2$  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 <sup>(14)</sup> 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  $\text{RO}_2$  в твердом ПП остается открытым.

Тривиальное объяснение высоких значений  $k_6$  в твердом ПП может быть связано с особенностями его окисления. Есть основания полагать<sup>(9)</sup>, 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  $k_6$  по сравнению с истинной.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
16 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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