

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. Д. Мусеев, М. Б. Нейман, А. И. Крюкова

Введение

В связи с ростом производства полипропилена и разнообразием областей его применения все большее значение приобретает исследование его деструкции и, в частности, термической деструкции.

Термической деструкции полипропилена посвящена (и то лишь частично) только одна работа [1]. В этой работе масс-спектрометрическим методом были обнаружены следующие продукты термической деструкции полипропилена: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_{10} , C_4H_8 , пентены и др. Эффективная энергия активации процесса оказалась равной 61 ккал/моль.

Настоящая работа выполнена с целью получения более подробных сведений о механизме термической деструкции полипропилена. Работа заключалась в нагревании образцов полипропилена в вакууме. Изучалось влияние температуры и примеси ингибитора на скорость выделения газовых продуктов.

Методика

Полипропилен, полученный на катализаторе Циглера-Натта, имел мол. вес. 175 000 и содержание изотактической фракции 81 %. Продукт освобождался от растворителей и адсорбированных газов откачкой (10^{-2} мм рт. ст.) в течение 9 час. при температуре 250°.

2,2-Дипараоксифенилпропан (техническое название дифенилолпропан), технический продукт, очищенный перекристаллизацией из уксусной кислоты, имел желтоватый цвет и температуру плавления 153°.

Установка, в которой производились опыты, изображена на рис. 1. Объем ее вакуумной части был равен 370 см³. Реакционные сосуды из кварца и молибденового стекла присоединялись к установке при помощи шлифа. Печь имела область однородного температурного поля (с максимальной разностью температур 1,5°) длиной ~16 см. Платиновая спираль, помещенная вблизи нагревательной обмотки, служила термометром со-противления для электронного терморегулятора, который поддерживал температуру в печи постоянной с точностью $\pm 1^\circ$. Перемещаясь на колесах по рельсам, печь могла легко надвигаться на реакционный сосуд и сдвигаться с него. Температура в печи измерялась при помощи тщательно прокалиброванной термопары и потенциометра. Опыты на этой установке проводились так: в холодную часть реакционного сосуда помещалась кварцевая лодочка с навеской очищенного полимера, и установка откачивалась до 10^{-2} мм. Одновременно в печи нагревалась большая часть реакционного сосуда. Затем при помощи магнита и железа, запаянного в стекло, лодочка вводилась в зону однородной температуры. Полимер плавился и начиналась его деструкция. С этого момента через определенные промежутки времени производились отсчеты давления и температуры. По окончании опыта газовые продукты деструкции вымораживались в ловушку, охлажденную жидким азотом, твердый осадок в лодочке взвеши-

вался; жидкие продукты, конденсировавшиеся в холодной части реакционного сосуда, не анализировались.

Опыты по деструкции полипропилена с примесью 2,2-дипараоксифенилпропана проводились так же. Ингибитор вводился в полимер либо тщательным растиранием обоих компонентов в ступке, либо совместным

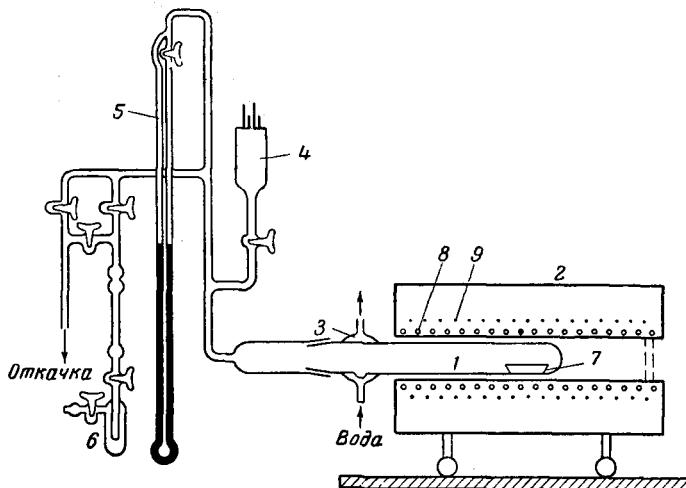


Рис. 1. Установка для изучения термической деструкции полипропилена

1 — реакционный сосуд; 2 — печь; 3 — водяной холодильник; 4 — манометрическая лампа ЛТ-2; 5 — ртутный манометр; 6 — ловушка; 7 — кварцевая лодочка с полимером; 8 — нагревательная обмотка печи; 9 — платиновый датчик температуры

растворением их в декалине при температуре 130—140°с последующей отгонкой растворителя нагреванием в вакууме. Способ введения ингибитора не отражался на кинетике деструкции полипропилена.

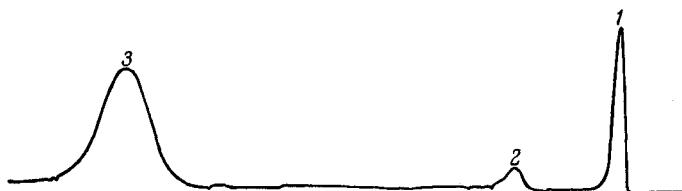


Рис. 2. Хроматограмма продуктов пиролиза полипропилена при 400°:

1 — C_8H_{16} ; 2 — C_4H_8 ; 3 — $C_6H_{16} + C_6H_{12}$

Состав газовых продуктов деструкции определялся хроматографически [2] при помощи теплодинамического хроматографа, прокалиброванного по смеси газов известного состава. Одна из хроматограмм, полученных при анализе продуктов деструкции, приведена на рис. 2.

Результаты опытов

Наши опыты показали, что при температурах ниже 300° деструкция полипропилена идет очень медленно. Скорость газоизделения w_0 при малых глубинах превращения, рассчитанная на 1 г полимера, является практически постоянной величиной, зависящей от температуры. Она выражается следующим образом:

$$w_0 = \frac{1}{m_0} \frac{dp}{dt} = \text{const.} \quad (1)$$

К статье В. А. Каргина и др.

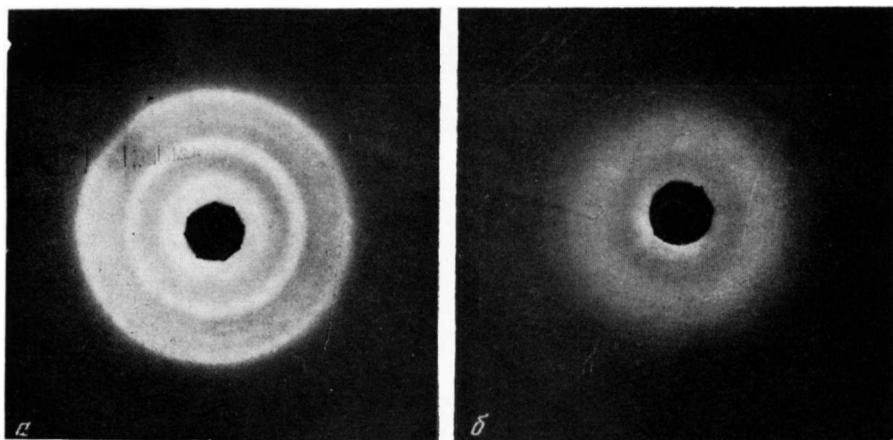


Рис. 2. Рентгенограммы: *а* — амилозы; *б* — привитый сополимер амилозы и ММА (80% ПММА); *в* — полиметилметакрилат

К статье В. Д. Мусеева и др.



Рис. 3. Электронограммы полипропилена исходного (*а*) и частично деструктированного при $T=360^\circ$ (*б*)

При 41° полипропилен разрушается в течение 30 мин. почти нацело — вес остатка составляет 4% от веса исходного полимера. В табл. 1 приведены полученные нами для разных температур значения w_0 .

Таблица 1

Начальные скорости деструкции полипропилена

T°	320	337	350	353	361	362	374	381	383	395	400	403	412
w_0 , мм/г·мин	0,005	0,03	0,08	0,09	0,11	0,17	0,34	0,64	0,63	1,09	1,31	2,36	4,84

Как видно из табл. 1, скорость деструкции закономерно возрастает с повышением температуры.

Результаты по исследованию влияния добавок ингибитора к полипропилену на скорость w_0 показаны в табл. 2

Таблица 2

Начальные скорости деструкции полипропилена в
присутствии дефенилолпропана. $T = 353^{\circ}$

Количество ингибитора, вес. %	0	1	3	5
$w_0 = \frac{1}{m_0} \frac{dp}{dt}$, мм/г·мин	0,090	0,037	0,027	0,010

Как следует из табл. 2, возрастание концентрации ингибитора приводит к снижению скорости деструкции.

Результаты наших анализов газовых продуктов деструкции полипропилена приведены в табл. 3. В этой же таблице для сравнения приведены результаты анализов из работы [1].

Таблица 3

Основные газовые продукты деструкции полипропилена

Содержание вещества в продуктах деструкции, объемн. %	Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$			Результаты работы [1]
	400°	380°	350°	
C_3H_6	34	55	52	3—11
C_4H_8	2	6	—	9—23
$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12}$	41	39	39	22—43

Как видно из табл. 3, основными газообразными продуктами, получающимися при термической деструкции полипропилена, являются пропилен, изобутилен и пентен. Остальные продукты получаются в меньших количествах.

Для обнаружения влияния термической деструкции на кристалличность полипропилена мы сняли электронограммы пленок, приготовленных из исходного полимера и из полимера, деструктированного при 360° . Энергия электронного пучка составляла 60 кэв. Отпечатки с этих электронограмм показаны на рис. 3 (см. вклейку к стр 1550).

Резкие дифракционные кольца на электронограмме исходного полимера (a) говорят о его высокой кристалличности, а размытие колец на электронограмме (б) свидетельствует о значительной аморфизации полимера в результате термической деструкции.

Обсуждение результатов

Полагая, что начальная скорость реакции в наших опытах зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$w_0 = Ae^{-E/RT}, \quad (2)$$

имеем

$$\lg w_0 = \lg A - E/4,6T. \quad (3)$$

Здесь E — эффективная энергия активации брутто-процесса термической деструкции полипропилена.

Результаты наших опытов изображены на рис. 4 в координатах $\lg w_0$ и $1/T$. Экспериментальные точки лежат на прямой, из наклона которой мы определили значение $E = 55$ ккал/моль. Эта величина близка к значению E , найденному в работе [1].

Низкое значение энергии активации по сравнению с энергией 80 ккал/моль, необходимой для разрыва связи C—C в полипропилене, свидетель-

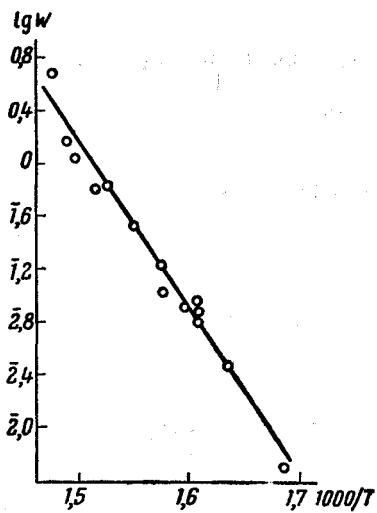


Рис. 4

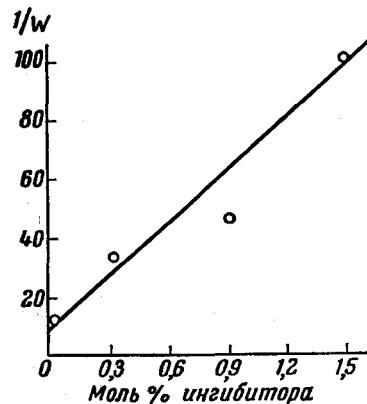


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости деструкции полипропилена от температуры в координатах $\lg w_0$ и $1/T$

Рис. 5. Зависимость скорости деструкции полипропилена от примеси ингибитора в координатах $1/w_0$ и $[x]$; $T = 253^\circ$

ствует о цепном механизме процесса термической деструкции полипропилена. Об этом же говорит характер торможения процесса добавками 2,2-дипараоксифенилпропана. Действительно, из цепной теории ингибирования следует формула:

$$1/w_0 = \frac{w_{\text{иниц}}}{\beta + K[x]}, \quad (4)$$

где $w_{\text{иниц}}$ — скорость зарождения активных центров; β — вероятность обрыва цепи в отсутствие ингибитора; $[x]$ — концентрация ингибитора; K — константа. В начальный период реакции величины $w_{\text{иниц}}$ и $[x]$ можно считать постоянными. При этом условии формулу (4) можно записать в виде

$$1/w_0 = A + B[x], \quad (5)$$

где A и B — постоянные коэффициенты при $T = \text{const}$.

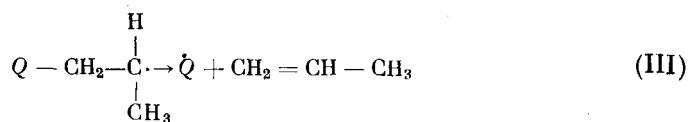
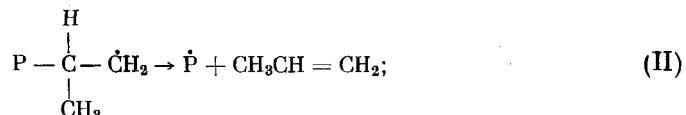
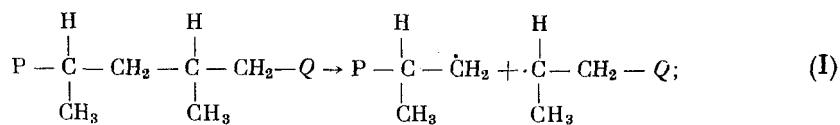
На рис. 5 результаты наших опытов, приведенные в табл. 2, изображены в координатах $1/w_0$ и $[x]$. Видно, что зависимость $1/w_0$ от $[x]$ можно

считать линейной. Это свидетельствует о применимости формулы (4), как это и должно иметь место в случае цепной реакции.

Рассмотрим теперь вопрос об образовании газовых продуктов термической деструкции полипропилена. Примем в согласии с авторами ряда работ по теории деструкции полимеров [3, 4, 5], что термическая деструкция полипропилена является цепным процессом, который состоит из следующих элементарных реакций: (а) инициирование — разрыв связи C—C в случайном месте; (б) продолжение цепи — отрыв мономерных молекул одна за другой от радикалов, образовавшихся при инициировании; (в) межмолекулярная передача цепи — отрыв радикалом атома водорода от соседней молекулы и распад этой последней; (г) изомеризация радикала с последующим его распадом; (д) отрыв цепи в результате диспропорционирования двух радикалов.

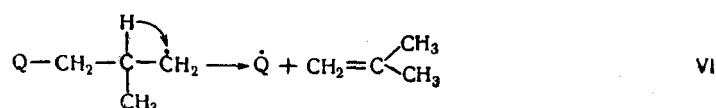
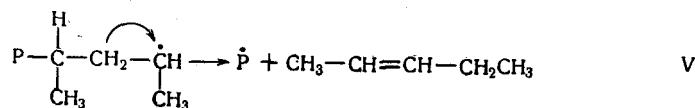
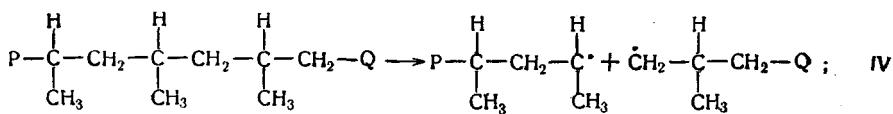
Реакция (в) приводит к дроблению полимерных молекул на части сравнительно большого молекулярного веса, т. е. к твердым продуктам.

Пропилен образуется по реакции (б) согласно схеме:



Реакции (II) или (III) идут, по-видимому, с энергией активации ~ 19 ккал/моль, как это, например, имеет место в случае распада нормального пропильного радикала на этилен и метильный радикал [6].

Так как в случае термической деструкции наряду с пропиленом образуются большие количества изобутилена и пентенов, мы полагаем, что в наших условиях большую роль играет изомеризация радикалов по реакции (г). По-видимому, на место свободной валентности легче всего перемещаются соседние атомы водорода по схеме:



В результате образуются изобутилен и пентен. Конкуренция реакций изомеризации (V), (VI) с реакциями распада (II), (III) может иметь место, так как энергия активации процесса изомеризации, по-видимому,

невелика и лежит около 18 ккал/моль [7]. Наличие значительных количеств изобутилена и пентена в составе газовых продуктов термической деструкции полипропилена говорит о том, что имеет место и играет важную роль изомеризация алифатических радикалов, образующихся в ходе цепного распада полипропилена.

В этой связи следует упомянуть работу [8], в которой показано, что термическая деструкция α -дейтерополистирола происходит в 2 раза медленнее, чем термическая деструкция обычного полистирола, причем в первом случае выход мономера составляет 70%, а во втором 42%. Так как замена α -протия на дейтерий уменьшает вероятность изомеризации, то должен увеличиться относительный выход мономера по реакции (б). В то же время должна уменьшиться суммарная скорость процесса. Следовательно, результаты работы [8] также указывают на существование реакций изомеризации радикалов.

Выводы

- Изучена формальная кинетика термической деструкции полипропилена в области температур 320—412°. Определена эффективная энергия активации начальной стадии процесса деструкции = 55 ккал/моль.
- Обнаружено явление ингибирования термической деструкции полипропилена добавками 2,2-дипараоксифенилпропана и показано, что обратная величина скорости деструкции линейно зависит от количества добавленного ингибитора.
- Из низкого значения энергии активации процесса деструкции полипропилена и из закона его ингибирования сделан вывод о цепной природе процесса.
- Показано, что состав газовых продуктов деструкции может быть объяснен наличием изомеризации алифатических радикалов, образующихся в процессе деструкции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.VII.1959

ЛИТЕРАТУРА

- S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, 53, 361, 1954.
- К. Филиппс, Хроматография газов, Изд. ин. лит., М., 1958.
- R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 5, 615, 1950.
- R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Polymer Sci., 6, 39, 1951.
- R. Simha, L. A. Wall, P. J. Blatz, J. Phys. Chem., 56, 707, 1952.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1958.
- В. В. Воеводский, В. Н. Кондратьев, Успехи химии, 19, 673, 1950.
- L. A. Wall, D. W. Brawn, V. E. Hart, J. Polymer Sci., 15, 157, 1955.

THERMAL DEGRADATION OF POLYPROPENE

V. D. Moiseev, M. B. Neiman, A. I. Kryukova

Summary

Thermal degradation of polypropene in vacuum was studied at 300—412° C. The effective activation energy of the process was determined from the temperature dependence of the gas liberation rate and found to be $E = 55$ kcal/mole. Inhibition of degradation was observed on addition of 2,2-di-p-oxyphenylpropane. The reciprocal of the degradation rate was shown to be proportional to the percentage inhibitor content. Propene, pentenes and isobutene were found to be the main products of thermal polypropene degradation. A chain mechanism of thermal degradation of polypropene was suggested and the part played by radical isomerization was emphasized.