

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Дафер

Термоокислительная деструкция полипропилена до сих пор не изучалась. В литературе мы нашли только ссылки на патент [1], в котором описывается получение гидроперекисей полипропилена и некоторых других виниловых полимеров. Так как полипропилен начинает приобретать большое практическое значение, необходимо изучить его окисление, что важно для сознательного выбора антиокислителей, эффективных при различных условиях.

В настоящей работе изложены первые экспериментальные данные, полученные при изучении окислительной деструкции полипропилена в области температур 120—150°.

Методика эксперимента

Для опытов по окислению полипропилена применялась простая статическая установка, схема которой изображена на рис. 1. Навеску 50 мг тонкого порошка полипропилена помещали в реакционный сосуд

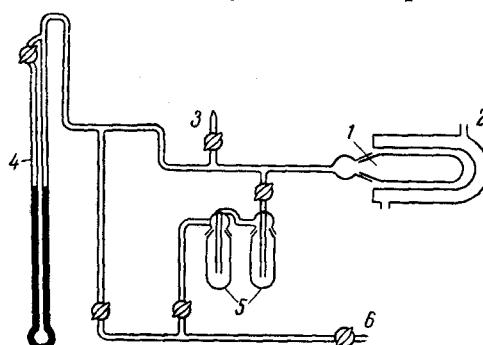


Рис. 1. Установка для изучения окислительной деструкции полипропилена

1 — реакционный сосуд; 2 — трубка к ультратермостату; 3 — трубка к сосуду с кислородом; 4 — ртутный манометр; 5 — ловушка; 6 — кран к вакуумному насосу

1. Постоянную температуру в этом сосуде поддерживали при помощи стеклянного резервуара с двойными стенками, в пространство между которыми через трубку 2 поступала горячая жидкость из ультратермостата. Перед началом опыта навеску полимера выдерживали в течение двух часов в вакууме при 150° для удаления следов содержащихся в полимере растворенных газов и паров. Взятый для исследования полипропилен низкого давления имел средний молекулярный вес около 200 000, вольность 0,07% и плавился около 153°. После удаления летучих в реакционный сосуд через кран 3 выпускали кислород до определенного давления.

В большинстве опытов начальное давление кислорода равнялось 500 мм. Изменение давления в реакционном сосуде регистрировали при помощи ртутного манометра 4. В различные моменты времени по ходу реакции производили анализ продуктов. Для этой цели продукты выпускали в ловушки, охлаждаемые жидким азотом.

Двуокись углерода поглощали баритовой водой. Окись углерода окисляли пятиокисью йода, полученную CO_2 переводили в BaCO_3 . Из

углебарииевой соли выделяли CO_2 , объем которой измеряли в газовой бюретке.

Альдегиды растворяли и определяли полярографически на фоне 0,1 н. LiOH [2]. По окончании опыта установку откачивали через кран 6.

Ингибиторы вносили в полипропилен либо тщательным растиранием в ступке смеси порошка полимера с навеской ингибитора, либо путем растворения в горячем толуоле с последующим испарением раствора на плоском стекле с образованием пленок. Твердую органическую перекись растворяли в эфире, куда вносили при перемешивании порошкообразный полипропилен. После этого эфир отгоняли при пониженном давлении.

Результаты эксперимента

Окислительная деструкция полипропилена изучалась нами при 120, 130, 140 и 150° и начальном давлении кислорода 500 мм. Кривые падения давления при окислении полипропилена изображены на рис. 2. Как видно из рисунка, реакция связана с заметным, порядка десятков минут, периодом индукции τ , когда скорость поглощения кислорода весьма мала. Период индукции уменьшается с возрастанием температуры. Далее нами было исследовано влияние различных добавок на кинетику окисления полипропилена. Опыты, проведенные с добавками гидроперекиси *n*-трет.бутилкумона, показывают, что добавки гидроперекиси сокращают период индукции.

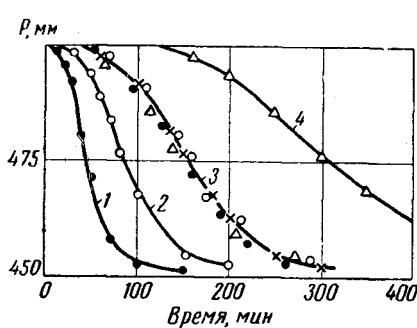


Рис. 2

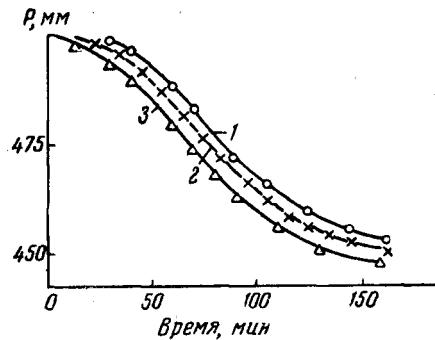


Рис. 3

Рис. 2. Падение давления при окислении полипропилена. Кривые 1—4 отвечают температурам 150, 140, 130, 120°, соответственно

Рис. 3. То же в присутствии гидроперекиси *n*-трет. бутилкумона при 140°. Кривые 1—3 отвечают опытам с добавками 0; 0,5 и 1% перекиси

На рис. 3 представлены экспериментальные кривые окисления полипропилена при 140° в присутствии различных количеств гидроперекиси.

Нами найдена следующая эмпирическая зависимость продолжительности периода индукции от концентрации гидроперекиси

$$\tau = \tau_0 - a \sqrt{C}. \quad (1)$$

Здесь τ_0 — период индукции в отсутствие перекиси, C — концентрация добавленной перекиси, a — постоянная.

На рис. 4 в координатах τ , \sqrt{C} показана зависимость периода индукции от концентрации добавленной перекиси. Из рисунка видно, что эта зависимость хорошо описывается уравнением (1).

Мы, кроме того, исследовали влияние ингибиторов на скорость окисления полипропилена; для этой цели к навеске полипропилена добавляли различные количества ингибиторов окисления.

На рис. 5 для примера представлены кинетические кривые окисления полипропилена в присутствии различных количеств дифенилолпропана. Как видно из рисунка, при введении в полимер ингибитора период индукции удлиняется тем больше, чем больше концентрация ингибитора.

Кроме дифенилолпропана, мы вводили в полипропилен и другие ингибиторы в различных концентрациях. Примесь 3% N,N'- и β,β' -нафтил-

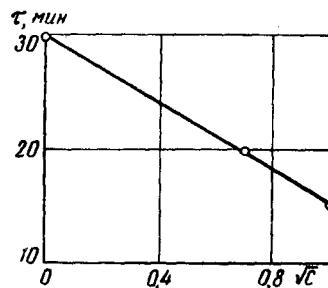


Рис. 4

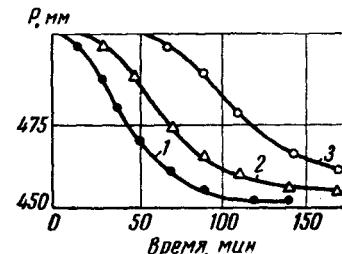


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость величины периода индукции от концентрации перекиси при 140° в координатах τ и \sqrt{C}

Рис. 5. Падение давления при окислении полипропилена в присутствии дифенилолпропана при 150° . Кривые 1—3 отвечают опытам с добавками 0; 1 и 5% ингибитора

n-фенилендиамина при 150° и давлении кислорода 500 м.м. удлиняла период индукции с 10 до 50 минут. Другие испробованные ингибиторы увеличивали период индукции в меньшей степени.

В продуктах реакции окисления полипропиленена, отбираемых в различные моменты времени, мы нашли воду, формальдегид, ацетальдегид, окись и двуокись углерода.

Результаты полярографических определений альдегидов представлены на рис. 6. Из рисунка видно, что альдегиды в течение первых 50 мин.

реакции накапляются медленно. Далее количество накопившихся альдегидов быстро возрастает, приближаясь к предельному значению в конце реакции. Это предельное значение для формальдегида составляет 12, а для ацетальдегида — $18 \mu M$.

Ясно, что максимальная концентрация альдегидов не соответствует максимальному значению скорости окисления полипропиленена. Из

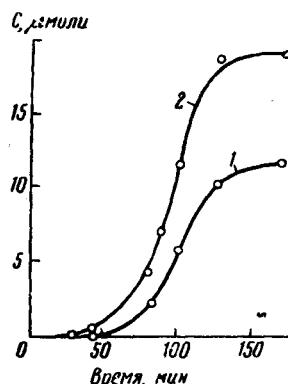


Рис. 6. Накопление формальдегида (1) и ацетальдегида (2) при окислении полипропилена. $p_0 = 500$ м.м., $T = 150^\circ$

этого можно было заключить, что альдегиды не являются теми веществами, которые принимают участие в вырожденных разветвлениях.

Чтобы экспериментально проверить этот вывод, мы провели ряд опытов по окислению полипропиленена, вводя в реакционный сосуд различные добавки ацетальдегида от 1 до 5 м.м. Эти опыты показали, что примесь ацетальдегида практически не влияет на кинетику окисления полипропиленена.

Ряд авторов [3,4] считает, что при термоокислительной деструкции полимеров, например полиэтилена, вырожденные разветвления связаны с распадом гидроперекисей.

Чтобы проверить такую возможность, мы попытались обнаружить гидроперекиси в твердом, частично окисленном полипропилене. Для этого мы обрабатывали подкисленным раствором КІ порошок полипропилена после его окисления при 150° в течение различных промежутков времени (от 10 до 100 мин.). Реакцию проводили в отсутствие кислорода в течение 30 мин. Во всех случаях выделялся свободный йод, который оттитровывали гипосульфитом.

Максимальное количество гидроперекиси — $12 \mu M$ — было найдено в полипропилене, окислявшемся в течение 50 мин., т. е. в момент, отвечающий максимальной скорости окисления.

Определение CO_2 и CO в различные моменты времени показало, что накопление окислов углерода происходит по такому же закону, как и альдегидов. В начале процесса CO_2 и CO накапливаются медленно, потом скорость резко возрастает. В конце реакции накопилось $60 \mu M$ двуокиси и $120 \mu M$ окиси углерода. По-видимому, окислы углерода являются вторичными продуктами процесса, образуясь в результате окисления альдегидов, как это имеет место в случае окисления углеводородов в газовой фазе при более высоких температурах [5].

В исходном полипропилене, как показал инфракрасный спектр поглощения, содержалось незначительное количество карбонильных групп. В образце полипропилена, подвергнутом окислению при 150° и давлении кислорода 500 м.м в течение 30 мин., полоса поглощения, отвечающая карбонильной группе, возросла в десятки раз. При этом отчетливо наблюдалась максимумы поглощения при 1715 и 1725 см^{-1} , что, по-видимому, объясняется наличием в окисленном полипропилене кетонных и альдегидных групп.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые падения давления в реакционном сосуде на первых стадиях процесса хорошо описываются уравнением Семенова [6] для цепных реакций с вырожденными разветвлениями:

$$-\Delta p = Ae^{\varphi t}. \quad (2)$$

При повышении температуры фактор автокатализа φ закономерно возрастает, что приводит к более быстрому падению давления. В первом приближении величину A можно считать постоянной. Если при повышении температуры величина φ увеличится в a раз, то, уменьшив масштаб времени в такое же число раз, мы будем иметь

$$\varphi t = \text{idem}, \quad (3)$$

и кривые, описываемые формулой (2), при различных температурах совпадут. Такое совмещение кривых показано на рис. 2. За основную принята кинетическая кривая при 130° . Подобрав коэффициенты трансформации для масштаба времен $a = \varphi/\varphi_0$, где φ_0 относится к основной кривой, мы все кривые совместили с кривой 3. Результаты совмещения изображены точками, кружками и треугольниками. Ясно, что зависимость от температуры коэффициентов a передает температурную зависимость факторов автокатализа φ .

На рис. 7 экспериментальные точки, характеризующие зависимость a от температуры, нанесены в координатах $\lg a$ и $1/T$. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, по наклону которой мы нашли эффектив-

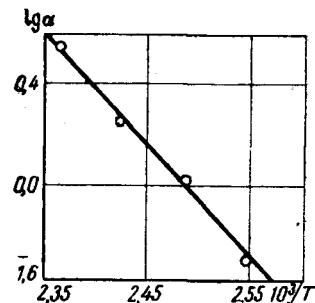


Рис. 7. Зависимость коэффициента трансформации от температуры в координатах $\lg a$ и $1/T$

ную энергию активации 22 000 ккал/моль. Таким образом, при $p = 500$ мм φ следующим образом зависит от температуры:

$$\varphi = ae^{-22000/RT}. \quad (4)$$

Цепную природу процесса окисления полипропилена подтверждают опыты с добавками гидроперекиси и ингибиторов. Вещества, дающие активные радикалы, например перекиси, ускоряют реакцию; вещества, способные захватывать радикалы, наоборот, замедляют ее. Полученная зависимость периода индукции от концентрации добавленной гидроперекиси позволяет сделать заключение, что обрыв цепей в процессе окисления полипропилена происходит в результате рекомбинации двух радикалов.

Наши опыты показали, что зарождение, развитие, обрыв и разветвление происходят преимущественно в твердой фазе. Поскольку в твердой фазе были найдены перекиси, то по аналогии с имеющимися данными о механизме окисления других углеводородов можно предположить, что вырожденные разветвления протекают при распаде гидроперекиси полипропилена, которая образуется, по-видимому, уже на самых ранних стадиях реакции.

Это предположение согласуется с работой [1], в которой были получены гидроперекиси полипропилена и ряда других виниловых полимеров при температуре 60—80°, когда гидроперекиси, вероятно, являются единственным продуктом реакции. При температурах выше 100° становится возможным образование, наряду с гидроперекисью, также альдегидов в результате распада перекисных радикалов. При этом необходимо предположить, что перекисный радикал предварительно претерпевает изомеризацию. Возможен следующий путь образования альдегидов. Перекисный радикал изомеризуется так, что разрывается связь C—C (~80 ккал) и замыкается связь O—C (~90 ккал). Энергетически такой процесс вероятен, что было показано при окислении пропана [7].

Поскольку процесс изомеризации мономолекулярный, его скорость выражается уравнением:

$$w_1 = 10^{13} e^{-E_1/RT} (R), \quad (5)$$

где R — концентрация перекисных радикалов.

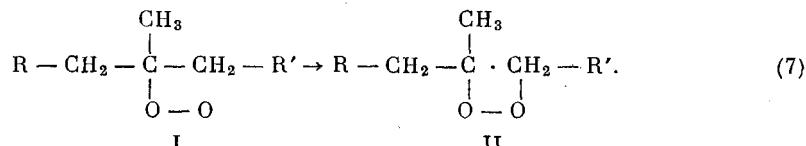
Так как реакция отрыва водорода — бимолекулярная, то ее скорость

$$w_2 = f \cdot 10^{10} e^{-E_2/RT} (R) (M), \quad (6)$$

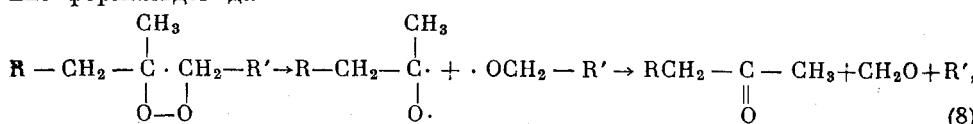
где f — стерический множитель, M — концентрация молекул.

Приняв для M значение 10^{22} , $f \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, $E_1 = 15 - 20$ ккал/моль и $E_2 \approx 10$ ккал, получим для отношения скоростей w_1 и w_2 величину, близкую к 1, т. е. скорость обоих процессов одного порядка.

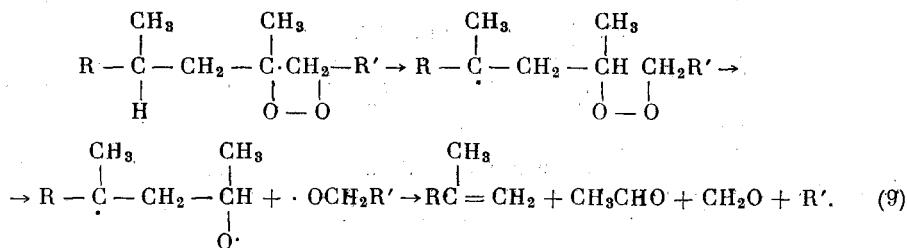
Таким образом, перекисный радикал с известной долей вероятности претерпевает изомеризацию по схеме:



Далее в радикале II либо происходит разрыв связи O—O и образование формальдегида



либо дальнейшая изомеризация с перескоком атома водорода и распад, приводящие к образованию ацетальдегида и формальдегида:



Кроме этого пути, возможно образование некоторого количества альдегидов при распаде перекиси. Можно приблизенно оценить скорости образования альдегидов по обоим путям. При распаде перекисного радикала, как показал Семенов [7], лимитирующей стадией является изомеризация перекисного радикала со скоростью

$$w_{iz} = 10^{13} e^{-20000/RT} (\text{RO}_2). \quad (10)$$

Предположим, что при распаде перекиси лимитирующей стадией является образование радикалов RO^\cdot и $\cdot\text{OH}$. Энергия активации мономолекулярного распада перекисей — величина порядка 30—33 ккал. Тогда скорость распада перекиси

$$w_p = 10^{13} e^{-30000/RT} (\text{RO}_2\text{H}). \quad (11)$$

Отношение скоростей w_{iz} и w_p при $T \approx 400^\circ$ равняется:

$$\frac{w_{iz}}{w_p} \approx e^{-10000/RT} \frac{(\text{RO}_2)}{(\text{RO}_2\text{H})} \approx 10^5 \frac{(\text{RO}_2)}{(\text{RO}_2\text{H})}. \quad (12)$$

Если принять концентрацию (RO_2) равной $10^{-11} — 10^{-10}$, а $(\text{ROOH}) = 10^{-5} — 10^{-6}$, то отношение (12) оказывается близким к единице. Этот ориентировочный расчет должен быть проверен прямыми опытами, которые должны будут выяснить действительную роль изомеризации и распада перекисных радикалов при термоокислительной деструкции полипропилена.

В наших опытах окислению подвергалось 0,25 μM полипропилена (считая, что его молекулярный вес 200 000). В результате окисления в продуктах реакции было обнаружено 12 μM гидроперекисных групп. Это значит, что около 0,1% групп третичного углерода в молекуле полипропилена образовало гидроперекисные группы. В то же время в продуктах реакции накопилось около 30 μM альдегидов и 180 μM окислов углерода. Лишь дальнейшие исследования позволяют выяснить механизм образования этих соединений.

Выводы

- Показано, что характер кинетики, а также влияние добавок перекисей и ингибиторов свидетельствует о цепном характере термоокислительной деструкции полипропилена.
- В продуктах реакции окисления полипропилена обнаружены: H_2O , CH_3CHO , CH_2O , CO , CO_2 и перекиси.
- Исследована кинетика окислительной деструкции полипропилена в области температур $120—150^\circ$ и определена эффективная энергия активации процесса $E = 22$ ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, E. Beatti, F. Severini, Итальянский патент 556, 509, 1957; CA, 53, 1839, 1959.
2. М. И. Гербер, М. Б. Нейман, Ж. аналит. химии, 1, 211, 1946.
3. H. C. Beachell, P. Fotes, J. Hucks, J. Polymer Sci., 7, 353, 1951.
4. H. H. G. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, Acad. Perss, N. Y. 1955.
5. М. Б. Нейман, Н. К. Сердюк, Сборн. Всес. Конфер. по мирному использованию радиоактивных и стабильных изотопов в народном хозяйстве, Изд. АН СССР, М., 1957.
6. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат. Л., 1934.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.

THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPENE. I. THE OVERALL OXIDATION CHARACTERISTICS

V. B. Miller, M. B. Neiman, V. S. Poudov, L. I. Lafer

S u m m a r y

The kinetics of the oxidative degradation of polypropene was studied at 500 mm oxygen pressure and 120—150° C. Water, formaldehyde, acetaldehyde and carbon oxides were found among the reaction products. The oxidation of solid polypropene yielded hydroperoxide and carbonyl groups. As the temperature is raised and with addition of peroxide there is a decrease in the induction period. The latter is increased by antioxidants. Polypropene oxidation is shown to be a branched chain reaction.