

ОЗОНИРОВАНИЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*М. Лазар, И. Павлинец, З. Манясек, М. Мичко,
Д. Берек*

При изыскании новых полимеров с желаемыми свойствами за последнее время большой интерес проявляется к изучению химических превращений полимеров. В настоящее время существует несколько направлений модификации макромолекул. Одно из этих направлений состоит в образовании функциональных групп различных типов, связанных с основной цепью. Широко используются перекисные или гидроперекисные группы, которые могут играть очень важную роль при получении привитых сополимеров. Эти группы образуются при окислении и их можно получить озонированием.

Мы ориентировались в настоящей работе на изучении накопления гидроперекисных функциональных групп в атактическом полипропилене, что до сих пор не было изучено. Поскольку можно было ожидать, что при окислении при использовании озона вместо кислорода накопление перекисей будет происходить быстрее и при более низких температурах [1, 2, 3], когда разложение накопленных перекисей будет минимальным, то в настоящей работе мы воспользовались этим способом для получения гидроперекисных функциональных групп в макромолекулах атактического полипропилена.

Экспериментальная часть

В стремлении обеспечить наилучший доступ кислорода вместе с озоном к полимеру и исключить как можно полнее влияние толщины образца на скорость окисления, мы применили пленки, которые были натянуты на стеклянные цилиндрические рамки. Пленки были приготовлены из раствора атактического полипропилена в смеси низкокипящих фракций экстракционного бензина (т. кип. до 80°) и изооктана (1 : 1). Испарением растворителя из этого раствора, вылитого на поверхность воды в профиле рамки, были получены пленки.

Атактический полипропилен был очищен пятикратным осаждением из раствора в изооктане метанолом. Очищенный таким образом полипропилен растворялся в изооктане с образованием совершенно прозрачного бесцветного раствора; характеристическая вязкость полимера была равна 0,113 л/г (декалин, 25°).

Для обогащения кислорода озоном мы применили озонатор, в котором при напряжении 10 000 в и скорости пропускания кислорода 0,5 л/мин образовывалось 32 мг озона в 1 л кислорода. Пленки сразу после окончания озонирования выдерживали при остаточном давлении 20 мм, прежде чем проводить их изучение.

Определение перекисей проводили видоизмененным йодометрическим методом [5]. Для определения характеристических вязкостей использовали растворы полимера в декалине и капиллярный вискозиметр. Время истечения чистого растворителя при 25° составляло 270 сек.

Результаты

Для проверки влияния толщины пленок на скорость накопления перекисей и гидроперекисей провели окисление образцов различной толщины (рис. 1). Содержание перекисей в пленках зависит от их толщины во всем изученном интервале. Несмотря на этот результат были вынуждены при последующих опытах воспользоваться пленками толщи-

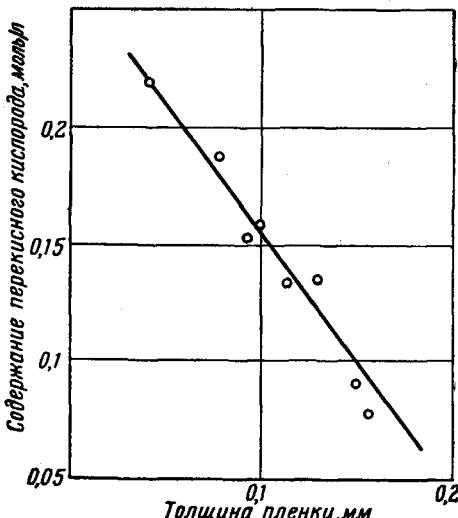


Рис.1

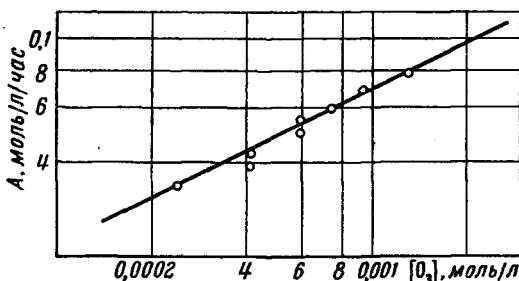
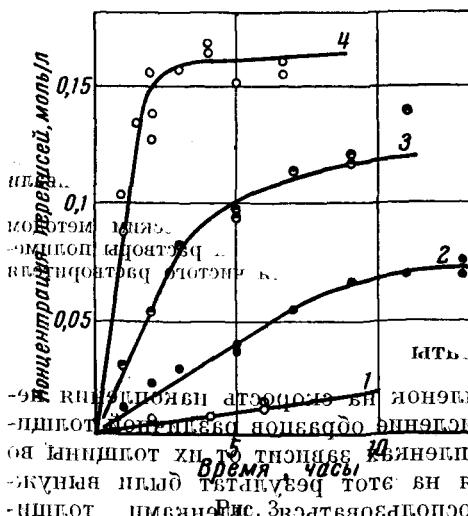


Рис.2



ной 0,11 мм, потому что более тонкие пленки не обладают достаточной механической прочностью. Это обстоятельство затрудняет определение изучаемых величин.

Было изучено влияние изменения концентрации озона на накопление перекисей. Полученные результаты даны на рис. 2. Накопление перекисного кислорода в процессе действия озона на атактический полипропилен в температурном интервале 0—60° представлено на рис. 3.

Озонирование (как окислительная реакция) сопровождается одновременно протекающей деструкцией макромолекул. О деструкции судили по результатам измерения вязкости растворов озонированных проб полипропилена в декалине. При растворении проб наблюдали, что пленки растворяются неполностью; нерастворимая часть была отделена, и после введения соответствующих поправок в концентрации растворов были определены характеристические вязкости $[\eta]$. Найденные величины были сопоставлены с концентрациями накопленных перекисей (рис. 4). Сравнение с аналогичной зависимостью, наблюдавшейся при окислении кислородом воздуха [5], наглядно демонстрирует разницу в протекании деструкции полимера при окислении этими способами. Содержание нераствори-

Рис. 1. Зависимость содержания перекисного кислорода от толщины озонированной пленки.

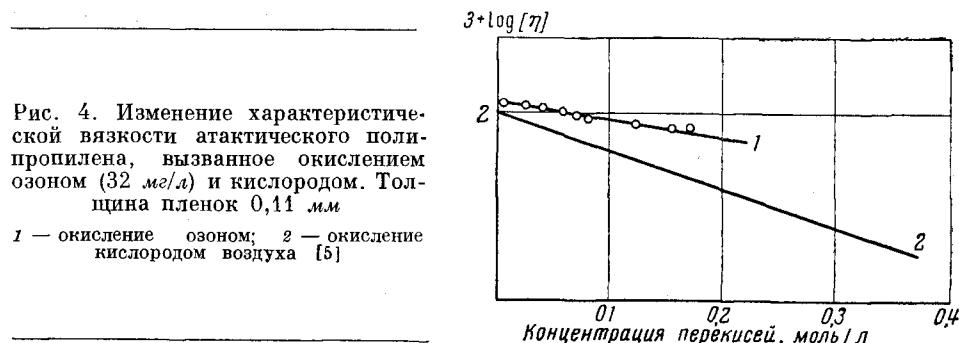
Окисление озном в течение 95 мин., температура 56°, концентрация озона в кислороде 32 мг/л

Рис. 2. Зависимость скорости накопления перекисного кислорода (A) от концентрации озона.

Температура 56°, продолжительность озонирования 2 часа, толщина пленок 0,11 мм
Значения по оси абсцисс следует уменьшить вдвое

Рис. 3. Зависимость накопления перекисей в озонированных пленках от продолжительности действия озона на Толщина пленок 0,11 мм
Хвосты — 1 — 39°, 2 — 45°, 3 — 56°, 4 — 59°, 5 — 60°

мой части зависит (в изученном интервале температур) от длительности и температуры озонирования и не зависит от того, проводилось ли определение с применением декалина или хлороформа.



Обсуждение результатов

Образование перекисей и гидроперекисей в атактическом полипропилене при действии кислорода, содержащего озон, отличается от течения обычного окисления кислородом или воздухом, наблюдающегося как в случае атактического полипропилена, так и в случае других полимеров [2, 4, 5]. Выяснению действия озона способствует определенный порядок реакции накопления гидроперекисей в зависимости от концентрации озона. Величина 0,5 свидетельствует о том, что озон ведет себя как инициатор и что озонирование является окислением, протекающим при низких температурах с более высокой скоростью, чем при употреблении воздуха или кислорода. Повышение скорости реакции при низких температурах увеличивает разность между скоростью окисления и скоростью диффузии кислорода в пленки полипропилена, о чем свидетельствует большое различие в содержании перекисей на единицу объема полимера в пленках разной толщины, окисленных при постоянных условиях. Это свидетельствует о большом влиянии поверхности на скорость накопления перекисей; следовательно, толщина проб является важным кинетическим фактором процесса окисления.

Зависимость скорости накопления перекисей от величины поверхности пробы подтверждается и следующими наблюдениями.

Как мы уже отмечали, часть полимера из озонированных проб нерастворима. Если выразить количество нерастворимой части, образовавшейся в пробах различной толщины на единицу окисленной поверхности, то видно, что оно не зависит от толщины пленки при одинаковых условиях окисления¹.

Толщина пленки, мм	0,04	0,08	0,09	0,114	0,155
Нерастворимая часть, мг/100 см ² . . .	47,51	50,2	54,3	52,6	58,5

При уменьшении толщины пленки вдвое количество нерастворимой части по отношению к весу пробы повысится вдвое и скорость образования перекисного кислорода возрастет в 1,46 раза. Увеличение скорости накопления перекисей пропорционально приблизительно квадратному корню увеличения количества нерастворимой части. Этот факт свидетельствует о том, что нерастворимая часть пробы является инициатором окисления.

При определении содержания перекисей и гидроперекисей в озонированных пленках и в нерастворимой части действием йодистого калия пере-

¹ Озонирование в течение 95 мин., температура 56°, концентрация озона в кислороде 32 мг/л.

киси разлагаются, и вследствие этого «сшивание» прекращается. При этом необходимо иметь в виду, что найденное содержание перекисного кислорода в нерастворимом остатке гораздо больше, чем средняя концентрация перекисей во всей толщине пленки в начальных фазах окисления. Это значит, что скорость окисления в этой части полимера является более высокой уже с начала окисления.

Мы предполагаем, что нерастворимая часть образуется в результате «сшивки» полимерных цепей перекисными группами и кроме гидроперекисей возникают полимерные перекиси и что нерастворимая часть возникает преимущественно на поверхности пленок.

О действии озона при окислении атактического полипропилена можно судить по характеру температурной зависимости озонирования. Временная зависимость характерна тем, что при определенной температуре можно достигнуть определенного максимального уровня концентрации перекисного кислорода. Зависимость перестает быть линейной, прирост концентрации перекисей уменьшается и в конце концов практически становится равным нулю. Дальнейшее увеличение длительности окисления не оказывает влияния на содержание перекисей.

Как видно из рис. 3, окисление, инициированное озоном, протекает с ничтожным индукционным периодом. После достижения максимальной

концентрации перекисей не происходит понижения содержания перекисного кислорода в отличие от окисления воздухом при повышенной температуре. Это вызвано тем, что скорость распада перекисей в изученном температурном интервале становится равной скорости их возникновения.

Любопытно, что предельная концентрация перекисей, достижимая при данной температуре, приблизительно совпадает с концентрацией перекисей в

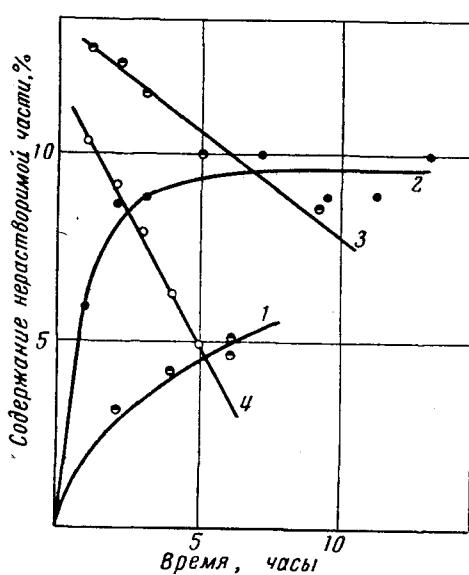


Рис. 5. Содержание в озонированных пленках атактического полипропилена части, нерастворимой в хлорформе или декалине, в зависимости от температуры и продолжительности окисления озоном. Толщина пленок

0,11 м.м.

1 - 1°; 2 - 19°; 3 - 39°; 4 - 56°

нерастворимой части пленки. По мнению некоторых авторов, существование определенного лимита насыщения перекисями в озонированном полимере связано с накоплением распадающихся низкомолекулярных продуктов окисления, и таким образом происходит торможение первоначальной реакции. Вероятнее всего, что в системе создается динамическое равновесие, потому что наступает деструкция макромолекул.

Как было уже упомянуто, для пленок большой толщины максимальная концентрация перекисей при определенной температуре будет достигаться позже. Если принять, что максимальное количество нерастворимой части, которая содержит максимальную концентрацию перекисей для определенной температуры в пленке толщиной 0,11 м.м., составляет ~10%, то это количество отвечает поверхностному слою толщиной в 0,005 м.м., в котором скорость окисления в несколько раз больше скорости окисления в растворимой части пленки. Так как образование нерастворимой доли происходит сразу же, как только начинается действие озона,

то скорость достижения максимальной концентрации перекисей с уменьшением толщины проб будет увеличиваться.

«Сшивка» атактического полипропилена перекисными связями является временной, и при более высоких температурах окисления (39° , 56°) сравнительно быстро снижается количество нерастворимой части (рис. 5). Так как общее количество перекисного кислорода не изменяется, то кажется, что в дальнейших фазах разложение перекисей сопровождается образованием гидроперекисей. Это явление вызвано по всей вероятности тем, что перекисная связь полимерной перекиси будет подвергаться большему тепловому напряжению, чем гидроперекисная связь [6].

О большой лабильности перекисной связи у атактического полипропилена свидетельствует и сравнение скорости распада перекисей со скоростью распада гидроперекисей. В то время как после 1000 час. при средней комнатной температуре все перекиси, обусловливающие образование «сшитых» структур, разлагаются, общее содержание гидроперекисей понижается только приблизительно на 20%.

Выводы

- Изучением накопления перекисей в атактическом полипропилене было определено, что озон действует как инициатор окисления и значительно ускоряет протекание реакции уже при комнатной температуре.
- Поверхность окисленных проб является важным кинетическим фактором накопления перекисей.

Кроме образования гидроперекисей в начальных фазах процесса происходит «сшивка» поверхностного слоя окисленных пленок полимерными перекисями. Эти перекиси постепенно разлагаются при одновременном образовании гидроперекисей.

4. Деструкция макромолекул при действии озона меньше, чем при окислении воздухом.

Химические институты
Словацкой Академии наук,
Братислава

Поступила в редакцию
30 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- B. B. Korpak, K. K. Mozgová, M. A. Skolina, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959.
- Y. Landlger, P. Lebel, Химия и технол. полимеров, 1960, № 1, 101.
- Natta и др., J. Polymer Sci., 34, 696, 1959.
- Y. Landlger, P. Lebel, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 191.
- З. Маняsek с сотрудниками, Высокомолек. соед., 3, № 7, 1961.
- A. Charigo, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 156.

OZONIZATION OF ATACTIC POLYPROPYLENE

M. Lazar, I. Pavlinets, Z. Manyasek, M. Michko, D. Berek

Summary

The effect of ozone on the accumulation of peroxides in atactic polypropylene films has been investigated over the temperature range $0-60^{\circ}$. It was found that a given peroxide concentration is established at a given temperature. The oxidation rate depends upon the square root of the ozone concentration. This indicates that ozone acts as an initiator of the oxidation process. Polymer peroxides are formed in addition to the hydroperoxides at the initial phases of the reaction, predominantly on the film surface. The peroxides cause the temporary crosslinking and insolubility (in chloroform and decalin) of some of the specimens. Later the peroxides decompose with the concurrent formation of hydroperoxides. Ozone has been observed to accelerate the reaction considerably even at room temperature. The surface of the oxidized films is an effective kinetic factor. The polymer suffers less degradation than on oxidation with oxygen, the degradation depending upon the concentration of the accumulated peroxide groups.