

**ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ
АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

З. Манясек, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец

В последнее время при исследовании макромолекулярных веществ большое внимание уделяется химической модификации полимеров, которая позволяет в значительной мере изменять их свойства. Многообещающим является метод прививки боковых цепей при помощи полимерных макрорадикалов основной цепи. Такие макрорадикалы можно получить, например, разложением перекисей, образующихся при окислении полимеров. Если разложение происходит в присутствии мономера, то наряду с гомополимером образуется и привитый сополимер. Для осуществления процесса прививки при помощи перекисных радикалов нужно знать условия возникновения и разложения перекисей. Настоящая работа посвящена изучению этого вопроса.

Окисление полипропилена до сих пор изучено очень мало [1—3]. Натта [1] окислял волокна из полипропилена при $70\text{--}85^\circ$ и давлении воздуха 3 ат и нашел, что половина кислорода связана с атактической частью, содержание которой в волокне составляет $\sim 5\text{--}6\%$. При указанных условиях скорость окисления зависит, главным образом, от величины поверхности образца.

Миллер и Найман с сотрудниками [3] исследовали окисление изотактического полипропилена при $120\text{--}150^\circ$ и давлениях кислорода вплоть до 500 мм. Они определили, что на длительность периода индукции кроме температуры значительно влияет и давление.

Окисление атактического полипропилена в твердой фазе до сих пор в литературе не описано.

Методика эксперимента

Атактический полипропилен окисляли воздухом в области температур $90\text{--}120^\circ \pm 1^\circ$. Полимер, примененный для опытов, очищали повторным осаждением из раствора в эфире и изооктане метanolом. Остаточные перекиси удаляли двухчасовым нагреванием полимера при 160° в атмосфере азота. При окислении применяли пленки толщиной в 0,1 мм на стеклянной подложке; их готовили медленным выпариванием 3%-ного раствора полимера в изооктане. Суммарное количество перекисного кислорода в пробах (т. е. содержание гидроперекисей и перекисей) определяли модифицированным йодометрическим методом. К полимеру, растворенному в хлороформе, добавляли насыщенный раствор йодистого калия в уксусной кислоте. Выделившийся йод при титровании гипосульфитом переводили в водную fazу.

При добавлении гипосульфита натрия нарушается равновесие между концентрацией йода в хлороформе и в воде и практически титрованием можно определить весь йод. Результаты определения этим методом перекиси бензоила при наличии полимера были воспроизводимы и правильны. Реакция йодистого калия с перекисями полимера в кислой среде протекает количественно при комнатной температуре и в темноте в течение 20 мин. Определения проводили в атмосфере азота. Изменение молекулярного веса в ходе окисления определяли вискозиметрически, применяя растворы в дегалине.

Разложение перекисей проводили в запаянных ампулах при $90\text{--}120^\circ \pm 0,2^\circ$ в атмосфере азота. Раствор окисленного полимера в хлороформе липетировали в ампулы и сушили при комнатной температуре до постоянного веса.

Результаты опытов и их обсуждение

При окислении твердых веществ очень большую роль играет диффузия кислорода внутрь образца. Например для пленки полиэтилена, толщина которой больше 0,125 мм, диффузия является определяющим фактором процесса окисления [4]. Для определения максимальной толщины пробы, при которой диффузия еще не проявляется, окисляли в воздушной атмосфере пленки разной толщины при 100 и 120°. Зависимость количества образовавшихся перекисей от толщины пленки изображена на рис. 1.

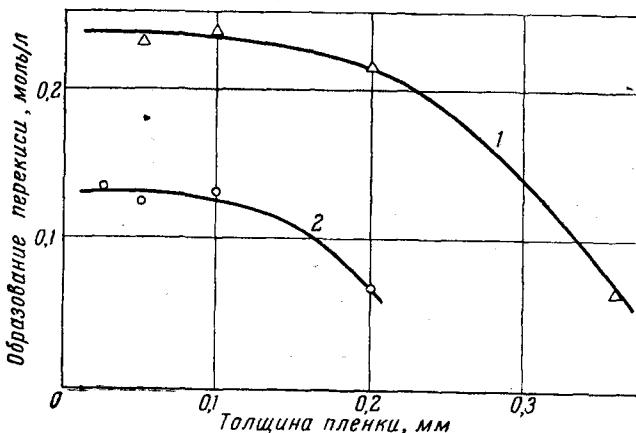


Рис. 1. Зависимость накопления перекисей от толщины пленки

1 — 100°, продолжительность окисления 20 час.; 2 — 120°, продолжительность окисления — 3 часа

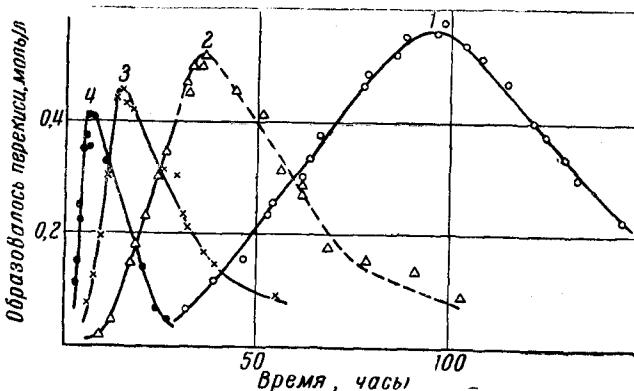


Рис. 2. Накопление перекисей при окислении атактического полипропилена

1 — 90°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°; пунктирная часть кривой 2 вычислена по уравнению (5)

При 100° максимально допускаемой толщиной является 0,2 мм, в то время как при кинетических измерениях при 120° толщина не должна превышать 0,1 мм. Из этого следует, что скорость образования перекисей и, следовательно, скорость окисления возрастают с температурой быстрее, чем скорость диффузии.

Количество перекисей, которое накапится в соответствии с условиями динамического равновесия между первичным возникновением перекисей и их одновременным разложением, является очень важным показателем.

Поэтому мы изучали зависимость накопления перекисей от длительности окисления при разных температурах (рис. 2). Результаты опытов однозначно подтверждают, что на позднейших стадиях окисления уменьшается скорость образования перекисей и кривые проходят через максимум.

За этим пределом скорость разложения перекисей больше скорости образования, что, очевидно, вызвано изменениями в окисляемой системе.

В начальной фазе окисления эти факторы проявляются мало и скорость накопления перекисей можно описать уравнением для автокатализических процессов [5]:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \varphi [\text{ROOH}], \quad (1)$$

Рис. 3. Экспериментальные зависимости для вычисления энергии активации образования перекисей
 $1 - \lg \alpha = f(1/T); 2 - \lg \nu = f(1/T); 3 - \lg 1/\tau = f(1/T); \tau = \tau P_{\text{at}}$.

где φ — автокатализический фактор и $[\text{ROOH}]$ обозначает действительную экспериментально определенную концентрацию перекисей в течение времени t .

Интегральная форма уравнения (1) позволяет совместить экспериментальные кривые. Совмещения были отнесены к кривой для температуры 100° по трансформационным коэффициентам [3] $\alpha_x = \varphi_x / \varphi_{100}$.

В следующей фазе окисления автокатализический фактор φ уже не является постоянным.

Очень важным показателем является величина максимума накопления перекисей $[\text{ROOH}]$ и время, необходимое для его достижения t_{\max} . Эти величины зависят от температуры и их зависимости выражаются отношениями:

$$[\text{ROOH}]_{\max} = ae^{b/T}, \quad (2)$$

$$t_{\max} = ce^{d/T}, \quad (3)$$

где a, b, c, d — постоянные. Объединяя уравнения (2) и (3), получим зависимость максимального количества перекисей для t_{\max}

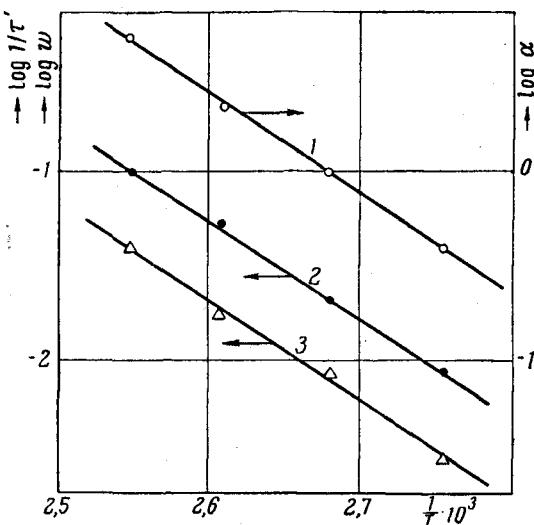
$$[\text{ROOH}]_{\max} = 0,335t_{\max}^{0,12} \quad (4)$$

■ В области, где φ не является постоянным, можно изобразить накопление перекисей эмпирическим отношением

$$[\text{ROOH}]_t = \frac{\alpha}{\beta - \gamma} (e^{-\gamma t} - e^{-\beta t}) + [\text{ROOH}]_{\text{нач}} e^{-\beta t}, \quad (5)$$

где α, β, γ — постоянные, а $[\text{ROOH}]_{\text{нач}}$ обозначает начальную концентрацию гидроперекисей. Кривая, вычисленная по уравнению (5) для 100° при $\alpha = 1,078; \beta = 0,11; \gamma = 0,038; [\text{ROOH}]_{\text{нач}} = 0,385$, изображена на рис. 2. Величины констант α, β, γ можно вычислить более подробным анализом экспериментальной кривой накопления перекисей во времени.

Логарифмы скоростей накопления перекисей в линейной части кривых в зависимости от $1/T$ изображены на рис. 3. Энергия активации накопления перекисей, найденная из этой зависимости, равна 24—25 ккал/моль.



Такую же величину энергии активации накопления перекисей дает зависимость обратной величины длительности периода индукции от $1/T$, а также аналогичная зависимость для α (рис. 3). Интересно отметить, что эта величина очень близка к энергии активации окисления, которую приводят Миллер и Нейман с сотрудниками [3].

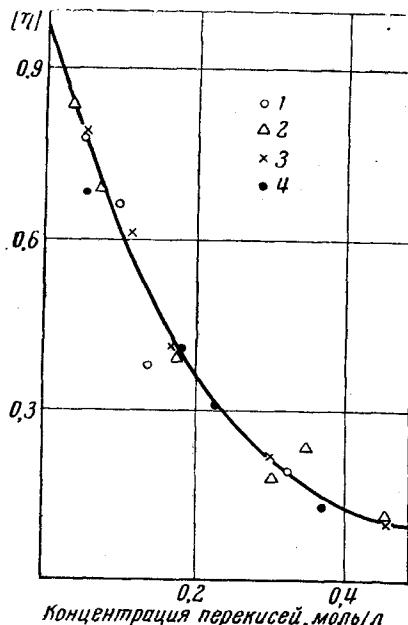


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от концентрации перекисей
1 — 90°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°

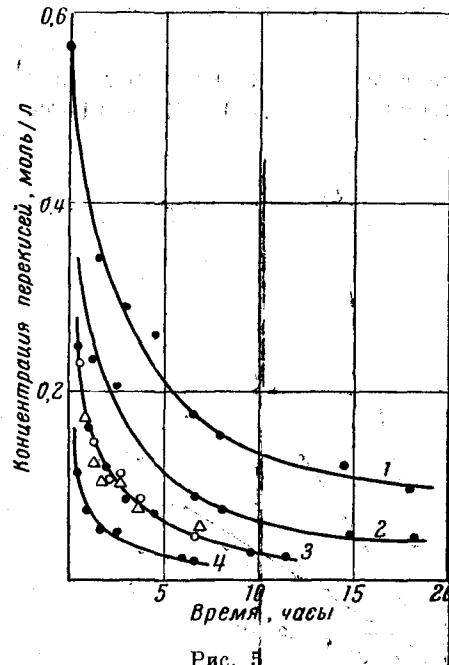


Рис. 5

Рис. 5. Разложение перекисей в зависимости от времени
1 — 90°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°. ○ — пробы из восходящей части кривой накопления перекисей, Δ — пробы из нисходящей части кривой

Периодом индукции считали промежуток времени, определяемый точкой пересечения продолженной линейной части кривых накопления перекисей с осью времени (рис. 2). Индукционный период можно сократить или совершенно исключить предварительным накоплением перекисей, например озонированием. Это значит, что таким путем будет получена в очень короткое время или практически мгновенно критическая концентрация перекисей, по достижении которой начинается автокатализитический процесс окисления.

Молекулярный вес полимера понижается уже в начальных фазах окисления. Интересным является зависимость между характеристической вязкостью $[\eta]$ и концентрацией накопленных перекисей (рис. 4). Для интервала температур от 90 до 120° эта зависимость является одной и той же независимо от температуры. Из этого факта можно заключить, что изменение молекулярного веса зависит от концентрации перекисей, а не от температуры.

Деструкция полимера связана с разложением перекисей и с изомеризацией перекисных радикалов [3].

Мы исследовали термическое разложение перекисей в инертной атмосфере (рис. 5). Это разложение в данных условиях протекает как реакция второго порядка. Изображая зависимость величины обратной концентрации перекисей от времени разложения, мы получаем линейные зависимости, представленные для разных температур на рис. 6. Разложение

ние перекисей подчиняется этим зависимостям практически независимо от того, взяты ли пробы для изучения разложения из восходящей или нисходящей части кривой накопления перекисей (рис. 5).

Энергия активации, вычисленная из констант скорости разложения, равна 27 ккал/моль. Интересно отметить, что энергия активации, вычисленная из зависимости

$$\lg 1/t_{\max} = f(1/T),$$

имеет такую же величину (рис. 7). Из этого следует, что отношение времен t_{\max} , при которых кривые накопления перекисей проходят через максимум (рис. 3), совпадает с отношением скоростей разложения при данных температурах.

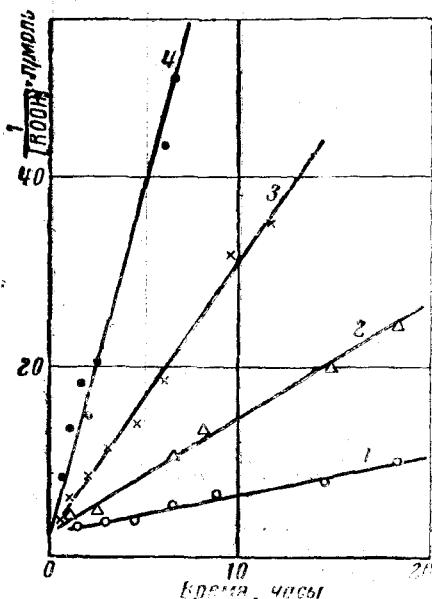


Рис. 6. Зависимость $\lg t/[ROOH]$ от времени

1 — 90°; 2 — 100°; 3 — 110°; 4 — 120°

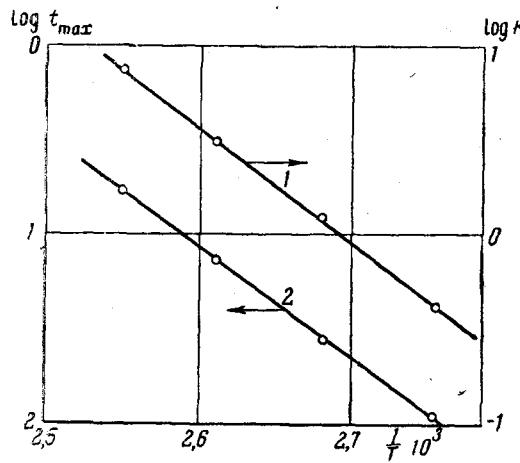


Рис. 7. Зависимость суммарной константы разложения k и t_{\max} от $1/T$

1 — $\lg k = f(1/T)$; 2 — $\lg t_{\max} = f(1/T)$

Выводы

- Изучена кинетика образования и разложения перекисей при окислении атактического полипропилена на воздухе в интервале температур от 90 до 120°.
- Определена эффективная энергия активации накопления перекисей (24—25 ккал/моль) и разложения перекисей (27 ккал/моль).
- Найдено, что снижение молекулярного веса является функцией концентрации перекисей в полимере.

Химические институты
Словацкой академии наук
Братислава

Поступила в редакцию
30 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
- G. Natta, E. Beati, F. Severini, Итальян. пат. 556509, 1957; Chem. Abstrs., 53, 1839, 1959.
- В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пугов, Л. Н. Ладфер, Высокомолек. соед., 1, 1696, 1959.
- P. Maltsev, Materie Plastiche, 24, 1081, 1958.
- Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958 г.

**FORMATION AND DECOMPOSITION OF HYDROPEROXIDES
OF ATACTIC POLYPROPYLENE**

Z. Maňásek, D. Berek, M. Mico, M. Lazar, Yu. Pavlinec

S u m m a r y

The kinetics of peroxide formation in air and of decomposition in nitrogen during the oxidation of atactic polypropylene has been investigated over the temperature range 90–120°. The peroxides were determined by an iodometric method. The activation energies of the formation and decomposition reactions were determined from the kinetic data. The decrease in molecular weight during the oxidation was followed by viscosity measurements. The decrease was found to be a function of the hydroperoxide concentration up to the maximum value of the latter, irrespective of the oxidation temperature.