

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ПОЛИМЕРОВ, ИНИЦИИРОВАННЫХ ПЕРЕКИСЯМИ

P. Радо

В наших предыдущих работах [1—3] мы описали механизм реакций, которые мы исследовали при изучении превращений полиэтилена, полизобутилена и полипропилена, возбужденных свободными радикалами, образующимися при распаде перекиси бензоила. В случае полиэтилена в результате термического распада перекиси происходит образование поперечных связей между макромолекулами вследствие рекомбинации возникших полимерных радикалов. Превращение другого типа происходит в случае полизобутилена, у которого макрорадикалы стабилизируются в результате внутримолекулярной изомеризации, что в свою очередь ведет к деструкции полимера. В случае полипропилена имеет место сочетание обоих типов реакций и, таким образом, этот полимер при сравнимых условиях одновременно приобретает разветвленную структуру и деструктируется.

Исходя из экспериментальных данных, полученных при изучении реакций указанных трех полимеров, и из схем происходящих процессов, выведенных на этой основе, можно попытаться более общим образом кинетически выразить превращения, вызванные распадом перекисей, в насыщенных углеводородных полимерах.

Кинетическое уравнение одновременного структурирования и деструкции. Кинетически выражая реакции, возбужденные распадом перекисей, в насыщенных углеводородных полимерах, мы будем принимать во внимание все с кинетической точки зрения важные стадии, которые вообще могут иметь место в этом процессе.

Свободные радикалы для реакций, происходящих с участием полимера, дает термическая диссоциация перекиси (инициатора)



Эти радикалы вследствие присутствия насыщенных углеводородных полимеров исчезают в результате отнятия водорода от макромолекулы, из которой, таким образом, возникает полимерный радикал



Однако перекись может убывать не только в результате самопроизвольного распада, но и вследствие цепной реакции, которую вызывает или радикал, возникший из перекиси



или полимерный радикал



Прежде чем дезактивироваться на стадии обрыва, макрорадикалы могут на дальнейшей промежуточной стадии подвергаться изомеризации и переходить в более стабильную форму. Полимерная цепь притом рас-

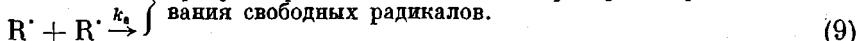
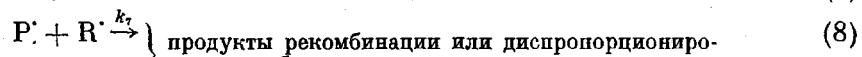
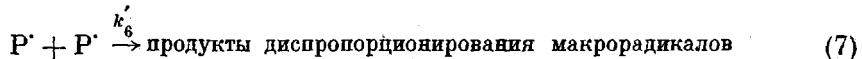
щепляется и возникает неактивный фрагмент с двойной связью и новый полимерный радикал



Этот элементарный процесс вызывает деструкцию полимера, при которой имеет место разрыв связей между основными звеньями макромолекулы. В случае другого возможного превращения мы имеем дело с противоположным явлением — с образованием новых связей в полимерном блоке. Это происходит в процессе обрыва радикального процесса в результате рекомбинации полимерных радикалов



Результатом этого процесса является или линейное удлинение макромолекулы, или ее разветвление или спшивание, что зависит от положения неспаренного электрона в реагирующих макромолекулак (внутри цепи или на конце цепи). Радикальный процесс может завершаться и другими взаимодействиями свободных радикалов, при которых, однако, не происходит ни структурирования, ни деструкции полимера



Итак, из приведенного механизма радикальных процессов в насыщенном углеводородном полимере вытекает, что с точки зрения результирующего превращения полимера значительную роль играют две элементарные стадии, а именно изомеризация макрорадикалов (5), ведущая к деструкции полимера, и рекомбинация полимерных радикалов (6), приводящая к его структурированию. Мгновенное временное изменение концентрации учитываемых связей ($[n]$), таким образом, выражается уравнением

$$\frac{d[n]}{dt} = k_6 [P']^2 - k_5 [P']. \quad (10)$$

Концентрацию полимерных радикалов в этом уравнении можно выразить при помощи стационарного изменения в концентрациях обоих типов реагирующих радикалов

$$\frac{d[R']}{dt} = k_1 [i] + k_4 [P'] [i] - k_2 [R'] [PH] - k_7 [P'] [R'] - k_8 [R']^2 = 0, \quad (11)$$

$$\frac{d[P']}{dt} = k_2 [R'] [PH] - k_4 [P'] [i] - (k_6 + k'_6) [P']^2 - k_7 [P'] [R'] = 0. \quad (12)$$

Комбинацией обоих уравнений получаем

$$k_1 [i] = (k_6 + k'_6) [P']^2 + 2k_7 [P'] [R'] + k_8 [R']^2. \quad (13)$$

Допустим ради упрощения, что константа скорости взаимодействия двух разных радикалов является геометрическим средним, констант скорости квадратичных обрывов [4], т. е. $k_7 = [(k_6 + k'_6) k_8]^{0.5}$. После ви- доизменения уравнения (13) получаем

$$(k_1 [i])^{0.5} = (k_6 + k'_6)^{0.5} [P'] + k_8^{0.5} [R']. \quad (14)$$

Подстановкой $[R']$ из уравнения (14) в уравнение (12) можно выра-

зить концентрацию полимерных радикалов

$$[\text{P}'] = \frac{1}{\left(\frac{k_6 + k'_6}{k_1 [i]} \right)^{0.5} + \frac{k_4 k_8^{0.5} [i]^{0.5}}{k_1^{0.5} k_2 [\text{PH}]} + \frac{k_7}{k_2 [\text{PH}]}}, \quad (15)$$

и основное уравнение (10) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d[n]}{dt} = & \frac{k_6}{\left[\left(\frac{k_6 + k'_6}{k_1 [i]} \right)^{0.5} + \frac{k_4 k_8^{0.5} [i]^{0.5}}{k_1^{0.5} k_2 [\text{PH}]} + \frac{k_7}{k_2 [\text{PH}]} \right]^2} - \\ & - \frac{k_5}{\left(\frac{k_6 + k'_6}{k_1 [i]} \right)^{0.5} + \frac{k_4 k_8^{0.5} [i]^{0.5}}{k_1^{0.5} k_2 [\text{PH}]} + \frac{k_7}{k_2 [\text{PH}]}}. \end{aligned} \quad (16)$$

Влияние распада перекиси на кинетику превращений полимера. Из выведенного уравнения (16) вытекает, что кинетическое выражение превращений, которые могут происходить в полимере при распаде перекисей, не зависит от того, происходит ли распад перекисей мономолекулярно или по цепному механизму: решающим фактором является преобладающий тип реакций обрыва.

В случае обрыва исключительно первичными радикалами (9), когда $k_2 = 0$, превращения в полимерных цепях вообще не происходят.

Случай обрыва двумя разными радикалами (8) — при исключении остальных реакций дезактивации радикалов — делает невозможным только структурирование полимера. При достаточной скорости внутримолекулярного переноса (5) происходит, однако, деструкция, скорость которой не будет зависеть от концентрации присутствующей перекиси. Скорость разрыва связей между мономерными звенями зависит от их мгновенной концентрации, которая в случае высокополимеров имеет в течение всей реакции постоянную величину; следовательно,

$$-\frac{d[n]}{dt} = K, \quad (17)$$

где $K = k_2 k_5 / k_7 [\text{PH}]$.

Оба процесса, т. е. деструкция и структурирование, могут одновременно протекать только в случае такого типа обрыва, при котором рекомбинируют полимерные радикалы (6). Здесь изменение общей концентрации связей выражает упрощенная форма уравнения (16)

$$\frac{dn}{dt} = K_c [i] - K_d [i]^{0.5}, \quad (18)$$

где постоянная структурирования $K_c = k_1 k_6 / (k_6 + k'_6)$ и постоянная деструкции $K_d = k_1^{0.5} k_5 / (k_6 + k'_6)^{0.5}$.

Хотя форма выведенных уравнений (17) и (18) не зависит от механизма самого распада перекиси, а зависит только от типа реакций обрыва, однако, вычисление изменения концентрации связей будет более сложным. Дело в том, что величина $[i]$ в уравнении (18) представляет мгновенную концентрацию перекиси в определенное время распада, а ее выражение зависит от того, как она изменяется в процессе реакции, т. е. идет ли дело о распаде мономолекулярном или цепном, или же идет ли дело о цепном распаде, вызванном первичными или полимерными радикалами.

Мгновенную концентрацию перекиси мы получим интегрированием основного уравнения для убыли перекиси в пределах от начальной концентрации $[i]_0$ до концентрации $[i]$ после истечения времени реак-

ции t [5]. Тогда для мономолекулярного распада

$$[i] = \frac{[i]_0}{e^{k_1 t}}, \quad (19)$$

для цепного распада, вызванного полимерными радикалами (4),

$$[i] = \frac{[i]_0}{\left[e^{0,5 k_1 t} \left(\frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0^{0,5} + 1 \right) - \frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0^{0,5} \right]^2} \quad (20)$$

и для цепного распада, вызванного первичными радикалами (3),

$$[i] = \frac{[i]_0}{e^{k_1 t} \left(\frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0 + 1 \right) - \frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0}, \quad (21)$$

где k_1 представляет константу скорости самопроизвольного и k_{Π} — константу скорости цепного распада перекиси. В уравнении (20) $k_{\Pi} = k_4 (k_1 / k_6 + k_6)^{0,5}$ и в уравнении (21) $k_{\Pi} = 2k_1 k_3 / k_2 [\text{РН}]$ [6].

Разницу в концентрациях связей можно вычислить после подстановки величин $[i]$ из соответствующих отношений (19) — (21) в дифференциальное уравнение (18) после интегрирования в пределах от 0 до t . Таким образом, мы получим для мономолекулярного распада

$$\Delta [n] = K_c \frac{[i]_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) - K_{\Pi} \left[\frac{[i]_0}{k_1} (1 - e^{-k_1 t}) \right]^{0,5}, \quad (22)$$

для цепного распада типа $(\text{P}^+ + i)$

$$\Delta [n] = K_c \frac{2k_1}{k_{\Pi}^2} \left[(a + 1) - \frac{A(a + 1)}{A(a + 1) - a} - 2,303 \lg \frac{A(a + 1) - a}{A} \right] - K_{\Pi} \left\{ \frac{2k_1}{k_{\Pi}^2} \left[(a + 1) - \frac{A(a + 1)}{A(a + 1) - a} - 2,303 \lg \frac{A(a + 1) - a}{A} \right] \right\}^{0,5}. \quad (23)$$

Здесь $A = e^{0,5 k_1 t}$, $a = \frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0^{0,5}$ и для цепного распада типа $(\text{R}^+ + i)$

$$\Delta n = K_c \frac{2,303 \lg \left[e^{k_1 t} \cdot \left(\frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0 + 1 \right) - \frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0 \right] - k_1 t}{k_{\Pi}} - K_{\Pi} \left\{ \frac{2,303 \lg \left[e^{k_1 t} \left(\frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0 + 1 \right) - \frac{k_{\Pi}}{k_1} [i]_0 \right] - k_1 t}{k_{\Pi}} \right\}^{0,5}. \quad (24)$$

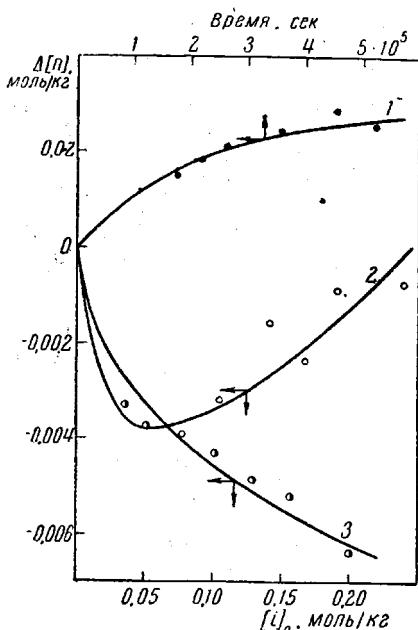
Ход структурирования и деструкции некоторых полимеров. Анализируя результаты убыли перекиси бензоила и образования продуктов распада в полиэтилене [1], полизобутилене [2] и полипропилене [3] мы пришли к выводу, что во всех трех случаях при наблюдаемых условиях перекись распадается по цепному механизму в результате реакции, вызванной бензоатными радикалами. Значительной с кинетической точки зрения реакцией обрыва радикального процесса является дезактивация макрорадикалов, которая в случае полиэтилена осуществляется в основном рекомбинацией; в случае полипропилена значительную роль начинает играть и одновременное диспропорционирование, которое в свою очередь играет преобладающую и решающую роль в случае полизобутилена. Качественно одинаковую тенденцию, как и диспропорционирование, имеет и склонность полимерных радикалов к изомеризации. У по-

Кинетические константы распада перекиси бензоила, структурирования и деструкции полимеров

Полимер	Температура, °C	k_1 , сек. ⁻¹	k_{Π} , кг·моль ⁻¹ ×сек ⁻¹	K_C , сек. ⁻¹	K_D , моль ^{0,5} ·кг ^{-0,5} ×сек ⁻¹
Полиэтилен [1]	70,3	1,9·10 ⁻⁶	1,2·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻⁶	—
Полипропилен [3]	73,0	1,7·10 ⁻⁶	5,2·10 ⁻⁵	1,8·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁴
Полизобутилен [2]	75,0	3,5·10 ⁻⁶	3,2·10 ⁻⁵	—	8,3·10 ⁻⁵

лиэтилена происходит затем практически структурирование, у полизобутилена — деструкция, а у полипропилена это ведет одновременно к обоим изменениям противоположного характера.

Смотря по характеру цепного распада и обрыва, изменение в концентрации связей во всех трех учитываемых случаях должно было бы выражать последнее из выведенных уравнений (24). Практическая проверка этого отношения графически изображена на рисунке для всех трех полимеров при одной из нескольких наблюдаемых температур.



Изменения концентраций связей: в полиэтилене (1) (при 70,3° и концентрации перекиси 0,116 моль/кг) в зависимости от времени в полипропилене (2) (при 75,0° за $7,2 \cdot 10^4$ сек.), и в полизобутилене (3) (при 73,0° за $3,6 \cdot 10^4$ сек.) в зависимости от концентрации перекиси бензоила

Кривые изображают для конкретных случаев ход уравнения (24), а точки — экспериментально найденные изменения концентраций связей

Константы, примененные при вычислении теоретического хода процесса, представленные в таблице, были получены оценкой экспериментальных результатов, измеренных при исследовании превращений макромолекул соответствующего полимера.

Экспериментальные величины разниц в концентрациях связей мы определили у полиэтилена по содержанию образовавшегося геля, а у полипропилена и полизобутилена — по изменению молекулярного веса. Непосредственно измеренные данные, как и примененные экспериментальные приемы, приведены в соответствующих работах.

Выводы

1. На основании результатов, полученных при исследовании механизма реакций в полиэтилене, полипропилене и полизобутилене, инициированных перекисями, выведено общее кинетическое уравнение одновременного структурирования и деструкции насыщенных углеводородных полимеров.

2. Полученное дифференциальное уравнение решено, с одной стороны, с точки зрения механизма распада самой перекиси, т. е. как для случая мономолекулярного, так и для случая цепного распада; с другой стороны, — для разных процессов взаимодействий радикалов обоих типов при обрыве.

3. Выведенные кинетические отношения были применены при описании превращений в полимере, когда практически происходит только структурирование (полиэтилен), или только деструкция (полиизобутилен), или происходят оба эти превращения одновременно (полипропилен).

Научно-исследовательский институт
кабелей и изоляционных материалов
Братислава (ЧССР)

Поступила в редакцию
9 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Радо, М. Лазар, Высокомолек. соед., 3, 310, 1961.
2. Р. Радо, Д. Шимуников, Высокомолек. соед., 3, 1277, 1961.
3. Р. Радо, Д. Шимуников, Л. Маяк, Высокомолек. соед., 4, 304, 1962.
4. А. А. Миллер, J. Polymer Sci., 42, 441, 1960.
5. R. Rado, M. Lazář, J. Polymer Sci., 53, 67, 1961.
6. A. V. Tobolsky, R. B. Mesrobian, Organic Peroxides, Interscience, New York — London, 1954, 83—87.

KINETICS OF PEROXIDE INDUCED REACTIONS IN SATURATED HYDROCARBON POLYMERS

R. Rado

S u m m a r y

On the basis of data obtained from studies of peroxide initiated reactions in polyethylene, polypropylene and polyisobutylene a more general reaction scheme has been proposed, from which the kinetic equation for the concurrent linking and degradation of saturated hydrocarbon polymers has been derived. The resultant general differential equation has been solved on the basis of the decomposition mechanism of the peroxide itself, i. e. both for monomolecular and for chain decomposition, as well as on the basis of different reactions for both types of radicals on termination. The kinetic equation has been applied to describe the polymer changes for the cases of practically only crosslinking (polyethylene), only degradation (polyisobutylene) and simultaneous crosslinking and degradation (polypropylene).