

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

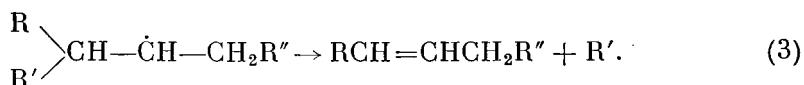
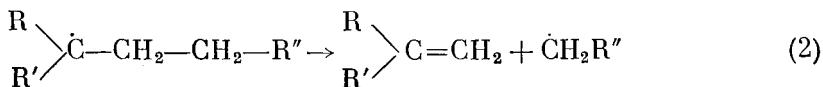
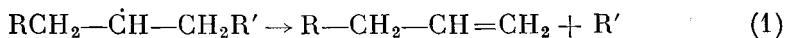
1964

УДК 678.01:541.11+678.742.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

Н. А. Словохотова, М. А. Магрупов, В. А. Каргин

Согласно общепринятым в настоящее время механизмам, образование двойных связей в полиэтилене (ПЭ) при его термической деструкции происходит при распаде свободных радикалов по следующей схеме:



Оукс и Ричардс [1], предложившие эту схему на основании исследования ИК-спектров продуктов деструкции полиэтилена, показали, что при проведении пиролиза не выше 360° на ранних стадиях термической деструкции образуются все три типа двойных связей, на последних же стадиях происходит накопление только винильных связей. В работе [2] нами было обнаружено, что при проведении пиролиза при 360° и выше в замкнутой системе, по мере увеличения степени деструкции относительное количество трансваниленовых двойных связей растет, а винильных — уменьшается. Объясняя такое несоответствие с данными Оукса и Ричардса, в работе [2] мы предположили, что при проведении пиролиза в замкнутой системе существенную роль могут играть вторичные реакции между продуктами деструкции, в результате которых винильные связи, как наиболее реакционноспособные, могут исчезать, а трансваниленовые — накапливаться в системе. Для проверки этого предположения мы провели исследование пиролиза полиэтилена в вакууме как в замкнутой системе, так и в условиях удаления летучих продуктов из реакционного объема в области от 325 до 415° . Как показало настоящее исследование, вторичные реакции по концевым двойным связям при проведении пиролиза ПЭ в замкнутой системе играют существенную роль, однако только этим нельзя объяснить наблюдаемый рост относительного числа трансваниленовых двойных связей в продуктах пиролиза ПЭ.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты образцы полиэтилена низкого и высокого давления (ПЭНД и ПЭВД) со среднечисловым молекулярным весом M_n для ПЭНД, равным 250 000, и для ПЭВД — 440 000.

Кроме того, были исследованы образцы сополимера этилена с пропиленом с содержанием пропилена 15% (СПЭП-15), с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,65$. Пиролиз проводили по методике, описанной в работах [2, 3]. В результате пиролиза в незамкнутой системе при 360 и 380° летучих продуктов получалось так мало, что спектры их не могли быть исследованы. В результате пиролиза при 405° было получено 2 фракции летучих продуктов: 1-я фракция — парафинообразная масса с \bar{M}_n для ПЭВД — 675 и для ПЭНД — 720. Она составляла более чем 90% по весу всех летучих продуктов. 2-я фракция — жидкость, летучая при комнатной температуре при давлении 10^{-4} мм рт. ст. Молекулярные веса ее не измеряли. Молекулярные веса исходных полимеров и остатки в реакционной зоне рассчитывали по уравнению, предложеному в монографии Гейлорда и Марка [4]. Молекулярные веса первых фракций определяли криоскопически.

ИК-спектры измеряли на спектрофотометрах Н-800 и UR-40; количество двойных связей в исследуемых образцах определяли по интенсивности полос 968, 910 и 888 cm^{-1} в их спектрах. Коэффициенты экстинкции для этих полос были взяты из работы [5].

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, при проведении пиролиза ПЭВД в замкнутой системе при 325° увеличение времени пиролиза от 5 до 10 час. ведет к росту относительного количества винильных двойных связей и одновременно к уменьшению относительного количества винилиденовых и трансвиениловых двойных связей. Такое изменение в распределении ненасыщенности в ПЭ с увеличением степени его деструкции полностью согласуется с данными Оукса и Ричардса [1].

Таблица 1

Распределение ненасыщенности в продуктах пиролиза полиэтилена в замкнутой системе

Условия пиролиза	время, часы	Молекулярный вес продуктов пиролиза	Распределение насыщенности, %		
			$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{RCH}=\text{CHR}-\text{trans}$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$
П Э В Д					
325	5	—	27	23	50
325	10	—	37	18	45
360	4	6292	40	32	28
360	6	5546	36,5	36,5	27
415	3	—	27	50	23
П Э Н Д					
360	4	13500	58	34	8
360	6	8000	48	41	11
415	3	—	30	50	20

Однако, как уже было сказано выше, повышение температуры пиролиза ведет к увеличению относительного количества трансвиениловых групп и уменьшению винильных. По-видимому, при проведении пиролиза в замкнутой системе вторичные реакции, ведущие к уменьшению винильных групп в пиролизованном ПЭ, начинают играть роль при температуре 360° и выше. Это предположение подтверждается ростом относительного количества винильных связей с увеличением степени превращения ПЭВД при проведении пиролиза в условиях удаления летучих продуктов из реакционного объема, т. е. в тех условиях, в которых вероятность протекания вторичных реакций мала (табл. 2). Относительное количество винилиденовых двойных связей увеличивается с понижением молекулярного веса летучих фракций пиролиза и падает в нелетучем остатке пиролиза ПЭ с увеличением степени его превращения. Такого изменения относительного количества винилиденовых двойных связей в продуктах пиролиза следовало ожидать, исходя из приведенной выше схемы (2) их образования. Так как деструкция протекает в первую очередь по узлам разветвлений,

то в наиболее летучих продуктах должно быть наибольшее количество фрагментов цепей с винилиденовыми двойными связями.

С другой стороны, по мере протекания деструкции количество разветвлений, а следовательно количество образующихся винилиденовых групп в нелетучем остатке полимера, должно падать. Согласно схеме (3), относительное количество трансвениленовых двойных связей должно из-

Таблица 2

Распределение насыщенности в продуктах деструкции исследованных полимеров, пиролизованных в условиях удаления летучих фракций из реакционного объема

Полимер	Условия пиролиза		Степень превращения, %	\bar{M}_n	Распределение ненасыщенности, %		
	температура, °C	время, мин			$RCH=CH_2$	$RCH=CHR$ - <i>транс</i>	$R_2C=CH_2$
Остаток в реакционной зоне							
ПЭВД	360	150	12	20 750	33	30	37
ПЭНД	360	150	4,8	15 000	34	54	12
ПЭВД	380	150	33	6 699	43	30	27
ПЭНД	380	150	13,4	9 120	32	59	9
СПЭП-15	405	45	95	—	38	48	14
1-я фракция							
ПЭВД	405	60	98,6	676	59	17	24
ПЭНД	405	60	94,1	722	48	45	7
СПЭП-15	405	60	~100	—	60	21	19
2-я фракция							
ПЭВД	405	60	98,6	—	47,2	13,4	39,4
ПЭНД	405	60	94	—	47,5	35	17,5
СПЭП-15	405	60	~100	—	62	11	27

меняться так же, ибо их образование по этой схеме происходит вблизи узлов разветвлений. Однако это не согласуется с опытом. Из табл. 2 следует, что чем ниже молекулярный вес фракции пиролиза ПЭ, тем меньше относительное количество трансвениленовых связей в ней. Это справедливо даже для продуктов пиролиза СПЭП-15, в котором количество разветвлений более чем в 3 раза больше, чем в ПЭВД, и общее количество образующихся двойных связей также больше. В остатке пиролиза ПЭВД при 360 и 380° с увеличением почти втрое степени превращения полимера процентное содержание трансвениленовых двойных связей не меняется. Кроме того, несмотря на гораздо меньшую разветленность ПЭНД по сравнению с ПЭВД, во всех продуктах его деструкции относительное количество трансвениленовых двойных связей больше, чем в продуктах деструкции ПЭВД. Все эти факты заставляют сделать вывод, что механизм образования трансвениленовых двойных связей при деструкции ПЭ не связан с находящимися в его цепи разветвлениями и схема (3) не верна. Относительное количество трансвениленовых двойных связей повышается, а винильных — снижается с повышением зольности ПЭНД, т. е. при увеличении остатков катализатора в нем (табл. 3).

Вероятно, столь заметное влияние неорганических примесей на распределение насыщенности в пиролизованном ПЭ зависит не только от их суммарного количества, но и от их состава. Однако этот вопрос пока остается открытым.

Специальные опыты, проведенные нами [3] по пиролизу ПЭВД с 1%-ной добавкой окиси титана, показали весьма существенное влияние этой добавки на распределение насыщенности в пиролизованном ПЭ.

Известно [6], что окись алюминия является катализатором реакции изомеризации олефинов, при которой происходит миграция концевых двойных связей в середину цепи. На основании этого можно предположить,

что неорганические примеси в ПЭНД могут служить катализаторами такой миграции двойных связей в середину цепи, ведущей к увеличению относительного количества трансвениленовых связей в продуктах деструкции ПЭ. Очевидно, что миграция концевых двойных связей в середину цепи является одной из причин увеличения относительного количества трансвениленовых двойных связей в продуктах пиролиза ПЭ.

Таблица 3

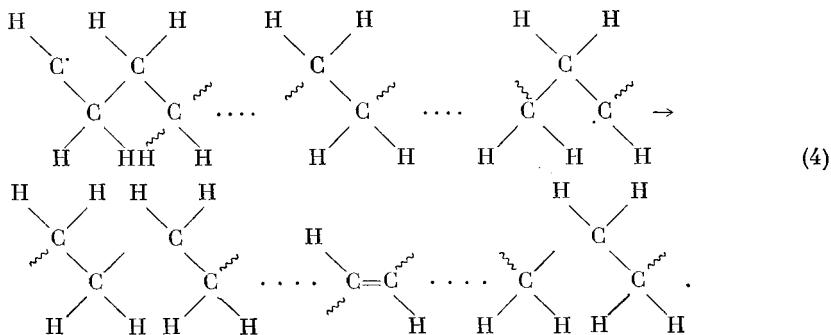
Влияние зольности ПЭНД на распределение ненасыщенности в продуктах его термической деструкции

Тип полиэтилена	Зольность	Условия пиролиза		Распределение ненасыщенности, %		
		температура, °C	время, мин	RCH=CH ₂	RCH=CHR- <i>транс</i>	R ₂ C=CH ₂
Остаток в реакционной зоне						
ПЭНД-1	0,45	405	30	35	59	6
ПЭНД-2	0,56	405	30	20,5	72,5	7
1-я фракция						
ПЭНД-1	0,45	405	30	57,5	35	7,5
ПЭНД-2	0,56	405	30	44	48,5	7,5

Однако на основании этого нельзя полностью объяснить увеличение относительного количества трансвениленовых двойных связей при увеличении степени превращения ПЭВД, а также уменьшение этой величины по мере уменьшения молекулярного веса фракций пиролиза. Кроме того, на основании этого нельзя объяснить тот термозащитный эффект неорганических примесей, который был замечен Штраусом и Уоллом [7] при пиролизе полипропилена.

При термической деструкции полимеров возможна как межмолекулярная, так и внутримолекулярная миграция радикального центра [8]. Встреча двух радикалов в соседних цепях должна привести или к рекомбинации их с образованием сшивки, или к диспропорционированию. Встреча двух радикалов одной и той же цепи должна привести к образованию двойной связи в середине цепи. Есть все основания считать, что внутримолекулярная передача радикального центра осуществляется путем миграции по полимерной цепи по механизму, предложенному Семеновым [9] для изомеризации низкомолекулярных свободных радикалов.

Все это дает возможность представить образование трансвениленовых двойных связей при термической деструкции полиэтилена следующей схемой:



Поскольку неорганические примеси могут служить катализаторами процесса миграции двойных связей, они могут также способствовать миграции радикального центра по цепи.

Если при такой миграции радикального центра на его пути встречается третичный атом углерода, то при этом весьма велика вероятность разрыва цепи у узла разветвления по схеме (2).

Так как цепь ПЭНД менее разветвлена, чем цепь ПЭВД, то в ней имеется большая вероятность встречи двух радикальных центров, образовавшихся на достаточно далеком расстоянии.

Такое «гашение» свободных радикалов с образованием двойной связи заменяет два разрыва цепи у радикальных центров. Это должно уменьшать скорость понижения молекулярного веса продуктов деструкции, а также увеличивать степень их ненасыщенности. И тот и другой эффект был замечен при пиролизе полиметилена по сравнению с ПЭ [8]. При проведении пиролиза в замкнутой системе (табл. 1) молекулярный вес деструктированного ПЭНД выше, чем молекулярный вес деструктированного ПЭВД. Степень превращения ПЭНД при пиролизе при 360 и 380° в незамкнутой системе (табл. 2) более чем в 2 раза ниже степени превращения ПЭВД. Более низкое значение молекулярного веса в остатке в реакционной зоне при пиролизе ПЭНД при 360° по сравнению с ПЭВД говорит о том, что при пиролизе ПЭНД получаются более крупные осколки цепей, не летучие при температуре пиролиза, но снижающие общий молекулярный вес системы. Но уже при пиролизе при 380° \bar{M}_n остатка ПЭНД выше, чем \bar{M}_n остатка ПЭВД.

Большая термостабильность ПЭНД также может быть объяснена с точки зрения большой вероятности встречи двух радикальных центров в его неразветвленной цепи и их «гашением» с образованием двойной связи.

Снижение относительного числа трансвиниленовых двойных связей при переходе к более летучим продуктам деструкции ПЭ свидетельствует о меньшей вероятности образования, а следовательно, и встречи двух радикальных центров на коротком расстоянии. Увеличение количества свободных радикалов при повышении температуры пиролиза должно вести к увеличению вероятности их встречи и образованию большего числа трансвиниленовых двойных связей, что и наблюдается на опыте.

Штраус и Уолл [7] наблюдали весьма заметное влияние неорганических примесей на деструкцию полипропилена. Этот эффект также можно объяснить с точки зрения предложенного нами механизма «гашения» сво-



бодных радикалов с образованием двойной связи типа $\sim\text{C}=\text{CH}_2\sim$. К сожалению, обнаружению наличия таких групп по соответствующим им полосам в области 810—850 cm^{-1} в ИК-спектрах высокомолекулярных фракций термической деструкции полипропилена мешают полосы кристалличности, лежащие в этой области. Однако в спектре жидкой 2-й фракции имеется полоса поглощения 810 cm^{-1} , которую можно отнести к колебаниям таких связей.

Выводы

1. Показано, что при проведении пиролиза ПЭ в замкнутой системе при температуре 360° и выше начинают играть роль вторичные реакции между продуктами пиролиза, ведущие к увеличению трансвиниленовой ненасыщенности в них.

2. Увеличение относительного количества трансвиниленовой ненасыщенности в продуктах пиролиза ПЭ не согласуется со схемой образования этих связей при распаде полимерной цепи у свободнорадикальных центров вблизи разветвлений цепи.

3. Сделано предположение, что трансвиниленовые двойные связи образуются в результате миграции концевых двойных связей, а также в результате внутримолекулярной встречи двух свободнорадикальных центров.

4. Обнаружено влияние неорганических примесей в ПЭ на распределение ненасыщенности в продуктах его деструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Oakes, R. B. Richards, J. Chem. Soc., 1949, 2929.
2. М. А. Магрупов, Н. А. Словохотова, Докл. АН СССР, 146, 826, 1962.
3. Н. А. Словохотова, М. А. Магрупов, В. А. Карагин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. Наука, 1964, стр. 237.
4. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. ин. лит., 1962, стр. 89.
5. L. H. Cross, R. B. Richards, H. A. Willis, Disc. Faraday Soc., 9, 235, 1950.
6. А. А. Петров, Каталитическая изомеризация углеводородов, М., 1960.
7. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, 65A, 221, 1961.
8. L. A. Wall, S. L. Madora sky, D. W. Brown, S. Straus, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3430, 1954.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1954.

THERMAL DEGRADATION OF POLYETHYLENE

N. A. Slovokhotova, M. A. Margupov, V. A. Kargin

Summary

The thermal degradation of high and low pressure polyethylene (HPPE and LPPE) at temperatures from 325 to 415° has been investigated under vacuum in a closed system and under conditions of removal of the volatiles from the reaction space. An IR spectra analysis of the degradation products has shown that when the reaction is carried out in the closed system at 360° and higher, secondary reactions between the pyrolysis products leading to increase in *trans*-vinylene and decrease of vinyl unsaturation become of importance. The increase in the relative number of *trans*-vinylene double bonds in the PE pyrolysis products is not in accord with the scheme of formation of such bonds in degradation of the polymeric chain at the free radical center close to the branching node of the chain. It has been suggested that *trans*-vinylene double bonds are formed as the result of migration of the end double bonds to the middle of the chain, and also of intramolecular encounter of two free radical centers. It has been found that inorganic impurities in PE effect the distribution of the unsaturation in its thermal degradation products. The reason for the higher thermal resistance of LPPE than HPPE has been discussed.