

УДК 66.095.27:678.742:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА
В ХОДЕ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников

Как было показано в работе [1], во время периода индукции ингиби-
рованного окисления полиолефинов образуются измеримые количества
низкомолекулярных олефинов — продуктов деполимеризации алифатиче-
ских макрорадикалов. При этом скорость образования данного олефина
должна быть пропорциональна концентрации макрорадикалов определен-
ной структуры со свободной валентностью на конце полимерной цепи и
может служить мерой концентрации таких радикалов. Очевидно, отрыв
атомов водорода от достаточно большой макромолекулы, протекающий «по
закону случая», приводит к образованию преимущественно макрорадика-
лов со свободной валентностью в сере-
дине полимерной цепи, поэтому, изучая
образование олефинов, можно наблю-
дать за радикалами «вторичного» про-
исхождения.

Экспериментальная часть

В работе использовали изотактический полипропилен с характеристической вязко-
стью $[\eta] = 3,1$ (тетралин, 135°), очищенный
как описано в [2]. Ингибиторы — 2,4,6-три-
трет.бутилфенол, т. пл. 132° и 2,2'-метилен-бис-(
4-метил-6-трет.бутилфенол), т. пл. 126° —
очищали перегонкой в вакууме. Образцы по-
липропилена, содержащие ингибитор, нагре-
вали в запаянных ампулах в атмосфере кис-
лорода заданное время; после охлаждения
содержащиеся в ампуле газы вытесняли во-
дой в шприц и далее вводили в хроматограф
(силикагель, 90 см, 60°, газ-носитель — водо-
род, 20 мл/мин, ионизационно-пламенный де-
тектор).

На рис. 1 приведены кривые образования пропилена и изобутилена во время периода индукции окисления полипропилена, содержащего 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (бифенол) в разных начальных кон-
центрациях. Кривые образования пропилена, отвечающие разным концентрациям бифено-
ла, в начале реакции сливаются, но со временем
реакции скорость образования пропилена возрастаёт тем быстрее, чем выше началь-
ная концентрация бифенола. Скорость образования изобутилена с самого начала ре-
акции тем выше, чем выше концентрация бифенола, и вначале несколько уменьшает-
ся со временем (это особенно отчетливо видно из кривых, приведенных в [1]).
Однако через некоторое время после начала окисления скорость образования изо-
бутилена возрастает, а потом снова уменьшается.

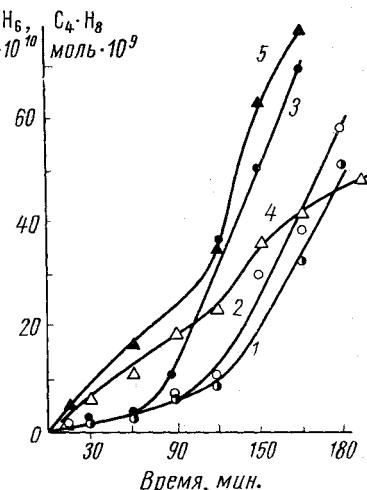


Рис. 1. Образование пропилена (1—3) и изобутилена (4, 5) во время периода индукции окисления полипропилена при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Концентрация 2,2-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола), моль/кг: 0,01 (1, 4), 0,02 (2, 5) и 0,04 (3)

При различных давлениях кислорода начальная скорость образования пропилена остается приблизительно постоянной (рис. 2, а), хотя возрастание скорости со временем проявляется тем сильнее, чем выше давление кислорода.

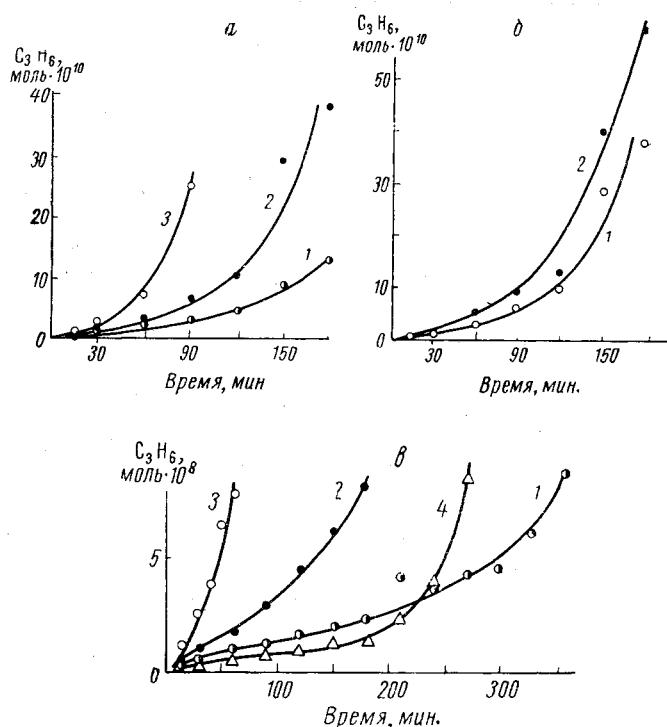


Рис. 2. Образование пропилена во время периода индукции окисления полипропилена. Ингибиторы:

а, б — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) в количестве 0,02 моль/кг; в — 2,4,6-три-трет.бутилфенол в количестве 0,05 моль/кг (1в — 3в) и 0,025 моль/кг (4в), а также смесь 0,02 моль/кг бифенола и 0,05 моль/кг 2,4,6-три-трет.бутилфенола (2в).

Давление кислорода, мм рт. ст.: 150 — 1а, 300 — 2а, б, в; 600 — 3а. Температура, °С: 180 — 1в, 190 — 2в и 200 — а, б, 3в

Скорость образования пропилена возрастает, если к бифенолу добавить некоторое количество 2,4,6-три-трет.бутилфенола (рис. 2, б). В присутствии одного 2,4,6-три-трет.бутилфенола (рис. 2, в) скорость образования пропилена с самого начала значительно выше, чем в случае бифенола, и также растет со временем окисления.

Обсуждение результатов

Согласно принятому в наших работах механизму ингибиционного окисления [3], концентрация перекисных радикалов при стационарном ингибиционном окислении равна

$$[\text{RO}_2] = \frac{ak_0[\text{IH}][\text{O}_2]}{(1-\delta)k_3[\text{IH}] - \delta k_2[\text{RH}]} \quad (1)$$

где k_0 — константа скорости взаимодействия ингибитора (IH) с кислородом; k_2 — RO_2^{\cdot} с мономерным звеном полипропилена (RH); k_3 — RO_2^{\cdot} с IH; a — вероятность зарождения цепи при взаимодействии IH и O_2 ; δ — вероятность вырожденного разветвления цепи. Между концентрациями радикалов R $^{\cdot}$ и RO_2^{\cdot} , согласно этому же механизму [3], существует соотношение

$$[\text{R}^{\cdot}] = \frac{k_2[\text{RH}] + k_3[\text{IH}]}{k_1[\text{O}_2]} \cdot [\text{RO}_2^{\cdot}] \quad (2)$$

(k_1 — константа скорости реакции $\text{R}^{\cdot} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^{\cdot}$).

При реальных концентрациях ингибитора $k_2[\text{RB}] \gg k_3[\text{IH}]$. Подставляя в выражение (2) значение $[\text{RO}_2]$ из выражения (1), находим:

$$[\text{R}] = \frac{\alpha k_0 [\text{IH}] (k_2 [\text{RH}] + k_3 [\text{IH}])}{(1 - \delta) k_1 k_3 [\text{IH}] - \delta k_1 k_2 [\text{RH}]} \cong \frac{\alpha k_0 k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_1 k_3 - \delta k_1 k_2 \frac{[\text{RH}]}{[\text{IH}]}} , \quad (3)$$

причем выше критической концентрации ингибитора, когда выражения (1) и (3) имеют смысл, $(1 - \delta) k_3 [\text{IH}] > \delta k_2 [\text{RH}]$.

Согласно выражению (3), концентрация алкильных радикалов не должна зависеть от концентрации (давления) кислорода, а при больших концентрациях ингибитора — и от концентрации ингибитора. Выражение (3) объясняет опытную зависимость начальной скорости образования пропилена от давления кислорода и концентрации ингибитора, если считать, что основная масса свободных макрорадикалов состоит из способных к деполимеризации концевых радикалов. Это следует также из данных о деструкции полимерных цепей при окислении [4]. Увеличение начальной скорости образования пропилена в присутствии 2,4,6-три-трет.бутилфенола (монофенола) согласуется с представлениями о том, что монофенолы увеличивают вероятность вырожденного разветвления цепи δ.

До сих пор мы говорили лишь о начальной скорости образования пропилена. В ходе окисления исходный ингибитор — бифенол — расходуется, одновременно образуются продукты превращения ингибитора, которые участвуют во всех стадиях реакции ингибионного окисления: инициируют, обрывают и разветвляют цепи и по этой причине сильно влияют на скорость образования пропилена.

В присутствии монофенолов и, в частности, 2,4,6-три-трет.бутилфенола процесс окисления нестационарен; поэтому концентрация свободных радикалов и скорость образования пропилена должны расти по автокатализическому закону [5]

$$[\text{R}] = \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} [\text{RO}_2] = \frac{\alpha k_0 k_2 [\text{RH}]}{k_1 k_3} \cdot \left\{ 1 + \frac{\delta_i k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{k_3 \varphi} (e^{\varphi t} - 1) \right\} , \quad (4)$$

где k_4 — константа взаимодействия ROOH и RH , $\delta_i = \partial \delta / \partial [\text{IH}]$, а

$$\varphi = \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_3} (\delta_i k_2 [\text{RH}] - k_3) . \quad (5)$$

Рост скорости накопления пропилена со временем в присутствии монофенола нельзя объяснить влиянием продуктов: как показывают опыты, проведенные при относительно низкой температуре (180°), при двух разных концентрациях монофенола скорость одинаково медленно возрастает почти до конца периода индукции. В конце периода индукции из-за израсходования антиоксиданта скорость накопления пропилена сильно увеличивается, тем раньше, чем меньше концентрация монофенола.

Основным источником изобутилена служит распад трет.бутилзамещенных феноксильных радикалов [1, 6]; следовательно, скорость образования изобутилена пропорциональна концентрации таких радикалов, в свою очередь образующихся при взаимодействии ингибитора с молекулярным кислородом и перекисными радикалами. При изменении начальной концентрации ингибитора в два раза скорость образования изобутилена возрастает в 1,5 раза (т. е. в $\sim \sqrt{2}$ раза), откуда следует, что в условиях опыта феноксильные радикалы гибнут главным образом бимолекулярно при рекомбинации или диспропорционировании ($2\text{I} \xrightarrow{k_6} \text{продукты}$):

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = \beta k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{RO}_2] [\text{IH}] - k_6 [\text{I}]^2 . \quad (6)$$

Сложная форма кривых накопления изобутилена в присутствии бифенола объясняется тем, что концентрации ингибитора и перекисных радикалов изменяются со временем по разным законам.

Выводы

1. Изучено образование пропилена и изобутилена во время периода индукции ингибированного окисления полипропиленена.

2. Показано, что закономерности образования пропилена во время периода индукции согласуются с механизмом ингибированного окисления, учитывающим участие ингибитора в зарождении и разветвлении цепей.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б9, 111 1967.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
4. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б9, 352, 1967.
5. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1895, 1964.
6. C. D. Cook, D. A. Kuhn, P. Fianin, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2002, 1956.

STUDY OF POLYPROPYLENE DEPOLYMERIZATION IN COURSE OF INHIBITED OXIDATION

B. A. Gromov, Yu. A. Shlyapnikov

Summary

Formation of propylene and isobutylene during induction period of polypropylene oxidation at 180—200°C in presence of inhibitors 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert.butylphenol) and 2,4,6-tri-tert.-butylphenol has been studied. Propylene is formed at depolymerization of macroradicals with free valency on the end and the rate of its evolution can be used as a measure of the radicals concentration. Isobutylene is formed at decomposition of tert.butylsubstituted phenoxide radicals from inhibitor. The found dependences of the macroradicals concentration on concentration of inhibitor, pressure of oxygen and in case of tri-tert.butylphenol on time are in accord with the proposed mechanism of inhibited oxidation (this journal 5, 1507 (1963); 6, 1895 (1964)).