

УДК 678.01:54

**КИНЕТИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ АКТОВ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА
ПОЛИМЕРОВ ПРИ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ**

А. А. Иванов, А. П. Фирсов, В. Д. Григорян, А. А. Берлин

Как известно, термоокислительная деструкция большинства полимеров представляет собой радикальноцепной процесс с вырожденными разветвлениями. В ходе деструкции, наряду с образованием кислородсодержащих функциональных групп, происходит изменение молекулярного веса и молекулярновесового распределения полимеров. Даже в случае ингибированного термоокисления полимеров, деструктирующихся по закону случая, наблюдается заметное изменение молекулярного веса в индукционном периоде [1]. Поэтому весьма актуальной представляется задача идентификации основных элементарных реакций, определяющих указанное изменение.

Кинетические уравнения, основанные на общепринятой схеме окисления, удовлетворительно описывают процесс поглощения кислорода и накопления некоторых продуктов окисления. Однако кинетика изменения молекулярного веса полимеров в ходе деструкции остается невыясненной. В литературе высказывались предположения относительно реакций, приводящих к изменению молекулярного веса в ходе деструкции [2]. В частности, уменьшение молекулярного веса полимеров связывали с реакцией изомеризационного распада макрорадикалов. Указанные предположения, однако, не были обоснованы кинетическим анализом.

В настоящей работе предпринята попытка кинетической идентификации элементарных реакций, определяющих изменение молекулярного веса полимера в процессе термоокислительной деструкции.

Примем, что изменение молекулярного веса или числа макромолекул полимера, деструктирующегося по закону случая, определяется как реакциями (одной или несколькими) изомеризационного распада макрорадикалов, так и их рекомбинацией путем соединения. В общем случае скорость изменения числа макромолекул (dN/dt) при деструкции будет определяться выражением

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{j=1}^{j=n} k_{из}^j [R_j] - \sum_{i=1}^{i=m} k_{рек}^i [R_k] [R_l], \quad (1)$$

где $k_{из}^j$ — константа скорости изомеризационного распада макрорадикалов природы R_j ; $[R_j]$ — их концентрация; $k_{рек}^i$ — константа скорости рекомбинации радикалов R_k и R_l путем их соединения; $[R_k]$ и $[R_l]$ — соответственно их концентрации.

Как известно, в радикальноцепных окислительных процессах в углеводородах одни радикалы способны присоединять кислород (например, алкильные радикалы $R\cdot$), другие — не способны (например, перекисные радикалы $RO_2\cdot$). Известно также, что при достаточно большой длине кинетической цепи и при достаточно высоких давлениях кислорода скорость окисления равна:

$$w_{O_2} = k_1 [R\cdot] [O_2] \cong k_2 [RO_2\cdot] [RH], \quad (2)$$

где w_{O_2} — скорость окисления; k_1 — константа скорости реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам; k_2 — константа скорости реакции перекисных радикалов (RO_2^{\cdot}) с полимером; RH — концентрация мономерных звеньев полимера. Отсюда

$$[R] = \frac{w_{O_2}}{k_1[O_2]} = \frac{w_{O_2}}{k_1 K_T P_{O_2}} \quad (3)$$

где K_T — константа Генри; P_{O_2} — давление кислорода.

$$[RO_2^{\cdot}] \cong \frac{w_{O_2}}{k_2[RH]} \quad (4)$$

Исходя из вышеизложенного и принимая, что доля концевых радикалов пренебрежимо мала по сравнению с их общей концентрацией, выражение (1) можно представить в форме:

$$\frac{dN}{dt} = k_{из}'[RO_2^{\cdot}] + k_{из}''[R] - k_4[R]^2 - k_5[RO_2^{\cdot}][R] - k_6[RO_2^{\cdot}]^2, \quad (1a)$$

где $k_{из}'$ и $k_{из}''$ — константы скорости изомеризационного распада, соответственно, перекисных и алкильных радикалов; k_4, k_5, k_6 — константы скорости рекомбинации соединений, соответственно, алкильного радикала с алкильным, алкильного с перекисным и перекисного с перекисным.

Подставляя (3) и (4) в (1a), имеем

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = w_{O_2} & \left(\frac{k_{из}'}{k_2[RH]} + \frac{k_{из}''}{k_1[O_2]} \right) - \\ & - w_{O_2}^2 \left(\frac{k_4}{k_1^2[O_2]^2} + \frac{k_5}{k_1 k_2 [O_2][RH]} + \frac{k_6}{k_2^2 [RH]^2} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку количество поглощенного кислорода при окислении $\Delta[O_2] = \int_0^t w_{O_2} dt$, уравнение (5) при его интегрировании и делении обеих частей на $\Delta[O_2]$ дает:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N}{\Delta[O_2]} = & \frac{k_{из}'}{k_2[RH]} + \frac{k_{из}''}{k_1[O_2]} - \\ & - \left(\frac{k_4}{k_1^2[O_2]^2} + \frac{k_5}{k_1 k_2 [O_2][RH]} + \frac{k_6}{k_2^2 [RH]^2} \right) \bar{w}_{\Delta[O_2]}, \end{aligned} \quad (6)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{\Delta N}{\Delta[O_2]} = & \frac{k_{из}'}{k_2[RH]} + \frac{k_{из}''}{k_1 K_T P_{O_2}} - \\ & - \left(\frac{k_4}{k_1^2 K_T^2 P_{O_2}^2} + \frac{k_5}{k_1 k_2 K_T P_{O_2} [RH]} + \frac{k_6}{k_2^2 [RH]^2} \right) \bar{w}_{\Delta[O_2]}, \end{aligned} \quad (6a)$$

где ΔN — изменение числа полимерных молекул, соответствующее количеству поглощенного кислорода $\Delta[O_2]$; $\bar{w}_{\Delta[O_2]}$ — средняя скорость окисления по поглощенному кислороду, определяемая уравнением:

$$\bar{w}_{\Delta[O_2]} = \frac{\int_0^{\Delta[O_2]} w_{O_2} d[O_2]}{\Delta[O_2]} = \frac{\int_0^{\Delta[O_2]} d[O_2]}{\Delta[O_2]} \quad (7)$$

Выражение (6) является основным в данной работе. Согласно ему, при небольших глубинах окисления должна соблюдаться линейная зависимость

величины $\Delta N / \Delta [O_2]$ от $\bar{w}_{\Delta[O_2]}$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $k_{из}' / k_2[RH] + k_{из}'' / k_1[O_2]$, а угловой коэффициент прямой определяется величиной

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_4}{k_1^2[O_2]^2} + \frac{k_5}{k_1 k_2 [O_2][RH]} + \frac{k_6}{k_2^2 [RH]^2}$$

Как видно из уравнения (6), экспериментальные данные о кинетике изменения среднечислового молекулярного веса полимера (\bar{M}_n), полученные при различных исходных давлениях кислорода, позволяют установить природу радикалов, определяющих изменение \bar{M}_n . Температурный ход кинетических параметров выражения (6) дает возможность подойти к определению энергии активации элементарных актов деструкции и, в частности, изомеризационного распада макрорадикалов. Таким образом, кинетические данные о поглощении кислорода и об изменении \bar{M}_n позволяют идентифицировать рассматриваемые элементарные акты.

Экспериментальную проверку справедливости уравнения (6) осуществляли путем изучения кинетики изменения среднечислового молекулярного веса и поглощения кислорода в ходе термоокислительной деструкции низкомолекулярного полипропилена.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран низкомолекулярный полипропилен, полученный полимеризацией пропилена на катализаторе $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Из полимера экстрагировали фракцию, растворимую в холодном гептане, которую пересаждали метанолом и сушили в вакууме. Очищенный полимер имел молекулярный вес 2250. Полимер вводили в реакционные сосуды в виде 10%-ного бензольного раствора, после чего бензол удаляли в вакууме. Окисление проводили в статических условиях (манометрическая установка). Во всех опытах использовали навески полимера в 100 мг. Специальными опытами было показано, что в изученном интервале температур (110–160°) диффузионные факторы не оказывали влияния на скорость окисления.

Для определения молекулярных весов готовили 4%-ные бензольные растворы окисленных образцов полимера. Среднечисловые молекулярные веса определяли термисторным методом по величине температурного максимума [3]. Приведенные в работе значения \bar{M}_n являются средними величинами, полученными из 3–5 измерений. Изменение числа макромолекул полимера в ходе деструкции рассчитывали по формуле:

$$\Delta N = \frac{10^3}{\bar{M}_t} - \frac{10^3}{\bar{M}_0} \quad (\text{моль/кг}), \quad (8)$$

где \bar{M}_0 и \bar{M}_t — молекулярный вес полимера, соответственно, перед началом окисления и к моменту времени t .

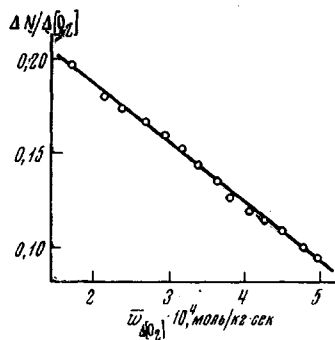


Рис. 1. Зависимость $\Delta N / \Delta [O_2]$ от средней скорости окисления при 130° и давлении кислорода $P_{O_2} = 730$ мм рт. ст.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость величины $\Delta N / \Delta [O_2]$ от $\bar{w}_{\Delta[O_2]}$ для случая окисления полипропилена при 130° и начальном давлении кислорода 730 мм рт. ст. Линейный характер указанной зависимости свидетельствует о справедливости предположений, положенных в основу вывода уравнения (6).

Опыты, проведенные при 130° и давлениях кислорода 200, 250, 320 и 730 мм рт. ст., позволили выявить природу радикалов, играющих главную роль в изменении молекулярного веса полипропилена при его термоокислительной деструкции. На рис. 2, а и б представлены кинетические кривые, соответственно, поглощения кислорода и изменения числа макромолекул полимера (или числа разрывов) в ходе деструкции при указанных начальных давлениях кислорода. Данные рис. 2, а и б были использованы

затем для построения зависимостей $\Delta N / \Delta [O_2]$ от $\bar{w}_{\Delta [O_2]}$ (рис. 3). Видно, что отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, практически не зависят от давления кислорода. Эти отрезки, согласно уравнению (6а), равны в общем случае сумме $(k_{из}' / k_2 [RH]) + (k_{из}'' / k_1 K_T P_{O_2})$, где первый член характеризует изомеризационный распад перекисных макрорадикалов,

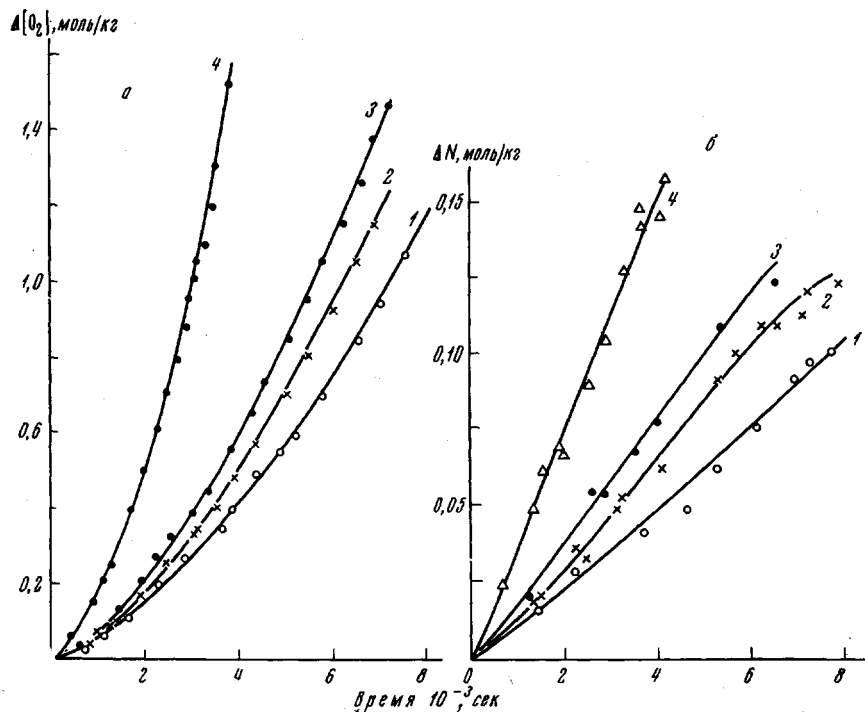


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и изменения числа макромолекул (б) в ходе термоокислительной деструкции полипропилена при 130° и давлениях кислорода (мм рт. ст.): 1 — 200; 2 — 250; 3 — 320; 4 — 730

а второй — алкильных. Данные рис. 3 указывают на то, что реакция распада алкильных макрорадикалов не вносит заметного вклада в скорость изменения молекулярного веса полипропилена. Основным элементарным актом, приводящим к его уменьшению, является изомеризационный распад перекисных макрорадикалов. Вопрос о том, какая из реакций, представленных в принципиальной схеме окисления, определяет увеличение молекулярного веса полипропилена, решается следующим образом. Наклон прямой в координатах $\Delta N / \Delta [O_2]$ — $\bar{w}_{\Delta [O_2]}$ выражается в общем случае суммой $k_4 / k_1^2 K_T^2 P_{O_2}^2 + k_5 / k_1 k_2 K_T P_{O_2} [RH] + k_6 / k_2^2 [RH]^2 = \text{tg } \alpha$. Если $k_6 / k_1^2 [RH]^2 \gg k_4 / k_1^2 K_T^2 P_{O_2}^2 + k_5 / k_1 k_2 K_T P_{O_2} [RH]$, то наклон прямой не должен зави-

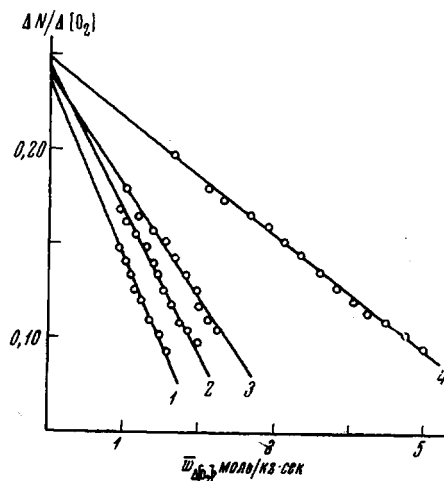


Рис. 3. Зависимость $\Delta N / \Delta [O_2]$ от средней скорости окисления при 130° и давлениях кислорода (мм рт. ст.): 1 — 200; 2 — 250; 3 — 320; 4 — 730

сеть от P_{O_2} . Если $k_5/k_1k_2K_T P_{O_2}[RH] \gg k_4/k_1^2K_T^2P_{O_2}^2 + k_6/k_2^2[RH]^2$, то произведение $\text{tg } \alpha \cdot P_{O_2}$ является величиной постоянной при различных давлениях кислорода. Если $k_4/k_1^2K_T^2P_{O_2}^2 \gg k_5/k_1k_2K_T P_{O_2}[RH] + k_6/k_2^2[RH]^2$, то при различных давлениях кислорода произведение $\text{tg } \alpha \cdot P_{O_2}^2 = \text{const}$. Как видно из рис. 3, давление кислорода существенно влияет на величину

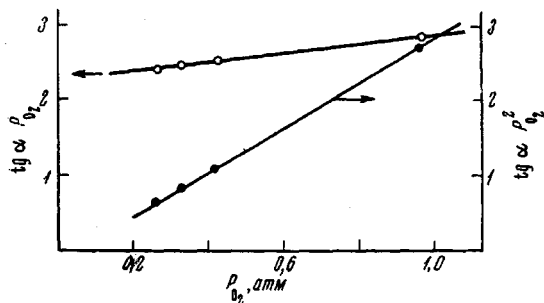


Рис. 4. Определение природы изомеризующихся макрорадикалов

$\text{tg } \alpha$. Это свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае можно пренебречь членом $k_6/k_2^2[RH]^2$, т. е. перекисные радикалы при взаимодействии диспропорционируют, а не рекомбинируют. На рис. 4 показана зависимость $\text{tg } \alpha \cdot P_{O_2}$ и $\text{tg } \alpha \cdot P_{O_2}^2$ от P_{O_2} . Видно, что величина $\text{tg } \alpha \cdot P_{O_2}$ практически постоянна при различных давлениях кислорода. Это позволяет исключить из рассмотрения реакцию рекомбинации

двух алкильных радикалов. Таким образом, в данном случае к увеличению молекулярного веса приводят лишь реакции рекомбинации алкильных радикалов с перекисными радикалами.

Помимо идентификации элементарных реакций, приводящих к изменению молекулярного веса полипропилена, представляло интерес опреде-

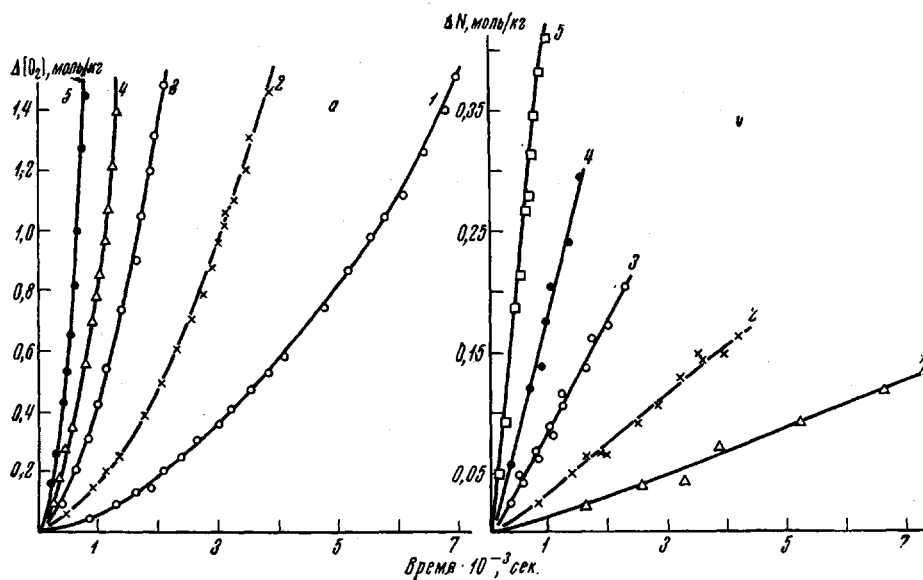


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и изменения числа макромолекул (б) в ходе термоокислительной деструкции полипропилена при $P_{O_2} = 730$ мм рт. ст. и температурах:

1 — 120; 2 — 130; 3 — 140; 4 — 150; 5 — 160°

ление некоторых кинетических параметров, характеризующих эти реакции. Была изучена кинетика термоокислительной деструкции полипропилена при различных температурах. Кинетические кривые поглощения кислорода и увеличения числа разрывов при различных температурах приведены на рис. 5, а и б. Зависимость числа разрывов от количества поглощенного кислорода показана на рис. 6. Легко заметить, что с повы-

шением температуры возрастают скорость изменения молекулярного веса и число разрывов, приходящееся на одно и то же количество поглощенного кислорода. Кинетические кривые удовлетворительно спрямляются в координатах $\Delta N / \Delta [O_2] - \bar{w}_{\Delta[O_2]}$ (рис. 7). Поскольку отрезки, отсекаемые на оси ординат, равны $k_{из}' / k_2 [RH]$, то можно вычислить отношение констант $k_{из}' / k_2$ при различных температурах. При допущении, что концентрация

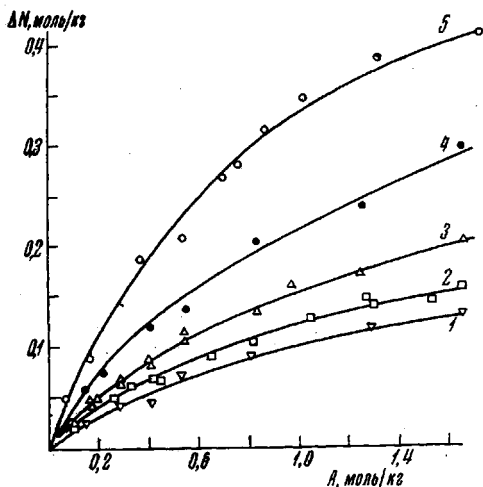


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость числа разрывов от количества поглощенного кислорода при $P_{O_2} = 730$ мм рт. ст. и температурах:

1 — 120; 2 — 130; 3 — 140; 4 — 150; 5 — 160°
A — количество поглощенного кислорода $\Delta[O_2]$

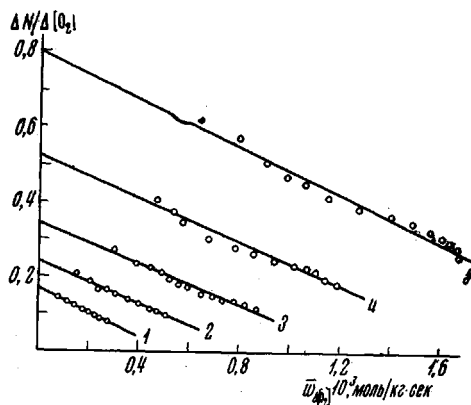


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость $\Delta N / \Delta [O_2]$ от средней скорости окисления при $P_{O_2} = 730$ мм рт. ст. и температурах:

1 — 120; 2 — 130; 3 — 140; 4 — 150; 5 — 160°

$[RH]$ на начальной стадии окисления постоянна и равна концентрации мономерных звеньев неокисленного полипропилена (23,8 моль/кг), были определены значения $k_{из}' / k_2$ в интервале температур 120—160°:

$T, ^\circ C$	120	130	140	150	160
$k'_{из} / k_2, \text{ моль/кг}$	4,03	5,85	8,21	12,5	19,05

Температурный ход величины $k_{из}' / k_2 [RH]$ определяется разностью $\Delta E = E_{из}' - E_2$, где $E_{из}'$ — энергия активации реакции изомеризационного распада перекисного макрорадикала, а E_2 — энергия активации реакции продолжения цепи. Аррениусовская зависимость, изображенная на рис. 8, приводит к значению $\Delta E = 15,7$ ккал/моль. Для определения $E_{из}'$ предварительно было произведено независимое вычисление E_2 по методу, использованному в работе [4]. На основании литературных данных [4, 5] величина энергии активации распада гидроперекиси полипропилена была принята равной 25,5 ккал/моль. При таком значении E_3 величина E_2 оказалась равной 11 ккал/моль. Следовательно, энергия активации элементарного акта изомеризационного распада перекисного макрорадикала равна $15,7 \pm 11 = 26,7$ ккал/моль. Как видно, эта величина существенно больше энергии активации реакции продолжения окислительной цепи. Из этого следует, что с ростом температуры роль реакции изомеризационного распада макрорадикалов должна резко возрастать.

Из рис. 7 видно, что наклоны прямых в координатах $(\Delta N / \Delta [O_2])$ — $\bar{w}_{\Delta[O_2]}$ практически не зависят от температуры. Действительно, их температурный ход определяется $E_{tg \alpha} \approx \approx 0$ ккал/моль (рис. 9). Это указывает на то, что энергия активации реакции рекомбинации радикалов либо близка к нулю, либо составляет несколько килокалорий. Итак, согласно

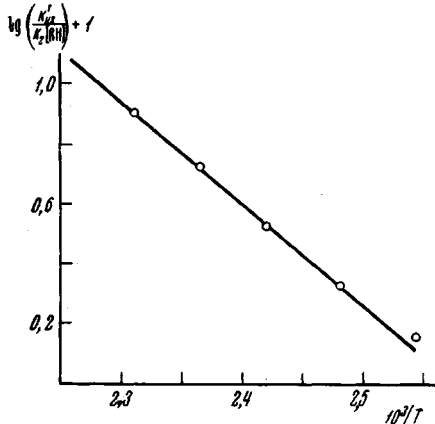


Рис. 8. Определение разности энергий активации $\Delta E = E_{из} - E_2$

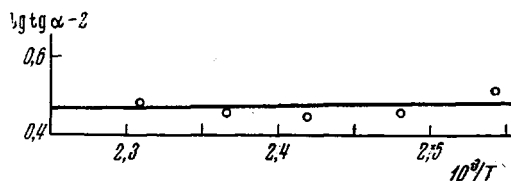


Рис. 9. Определение энергии активации, характеризующей температурный ход $tg \alpha$

проведенному исследованию, скорость изменения числа макромолекул полипропилена в ходе термоокислительной деструкции можно описать уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = k'_{из} [RO_2'] - k_5 [R][RO_2']$$

а значение молекулярного веса в момент деструкции t — уравнением:

$$M_t = \frac{1000}{\Delta [O_2]} \cdot \frac{1}{\frac{1000}{\Delta [O_2] \bar{M}_0} + \frac{k'_{из}}{k_2 [RH]} - \frac{k_5}{k_1 k_2 K_T P_{O_2} [RH]} \bar{w}_{\Delta[O_2]}} \quad (10)$$

Выводы

1. Выведено уравнение, связывающее изменение среднечисленного молекулярного веса полимера в ходе термоокислительной деструкции со средней скоростью окисления и количеством поглощенного кислорода.
2. Дано экспериментальное обоснование выведенного уравнения на примере термоокислительной деструкции полипропилена.
3. Выявлена природа радикалов, ответственных за изменение молекулярного веса полипропилена.
4. Определена энергия активации реакции изомеризационного распада перекисного макрорадикала, которая оказалась равной 26,7 ккал/моль.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
25 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 162.
3. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
4. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1961, стр. 5.
5. В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Изв. АН АрмССР, 15, 311, 1962.

**KINETIC IDENTIFICATION OF ELEMENTARY ACTS
DETERMINING CHANGING OF POLYMER MOLECULAR WEIGHT
AT THERMOOXIDATIVE DEGRADATION**

A. A. Ivanov, A. P. Firsov, V. D. Grigoryan, A. A. Berlin

S u m m a r y

Equation describing change of number average molecular weight of polymer in course of degradation with average oxidation rate and oxygen uptake has been derived. The equation has been experimentally verified on example of thermooxidative degradation of low molecular polypropylene. Decrease of molecular weight is the result of isomerization degradation of peroxide macroradicals, increase is the result of recombination of alkyl and peroxide radicals. Activation energy of isomerization decomposition of peroxide macroradicals has been determined.