ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XI 1969 № 7

УДК 678.742:678.01:54

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАННОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ

П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов

Окисление карбоцепных полимеров сопровождается разрывом макромолекул по С—С-связи. Несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу [1—3], механизм разрыва С—С-связи при окислении полимеров остается неясным. Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы на основании количественного кинетического исследования деструкции полиэтилена в растворе выяснить, какие элементарные акты являются ответственными за деструкцию окисляющегося полимера. Количественное изучение механизма разрыва С—С-связей макромолекул в растворе имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с исследованием твердого полимера. В качестве объекта исследования был взят линейный полиэтилен низкого давления. Растворителем служил хлорбензол; перекиси третичного бутила и кумила использовали в качестве инициаторов свободных радикалов.

Полиэтилен был получен полимеризацией этилена в хлористом этиле при 25° с катализатором $(C_5H_5)_2TiCl_2$ ($6\cdot10^{-4}$ *моль/л*) и $(C_2H_5)_2AlCl$ ($6\cdot10^{-3}$ *моль/л*). Для удаления остатков катализатора полимер обрабатывали концентрированной соляной кислотой, растворяли в кипящем хлорбензоле в атмосфере инертного газа и раствор отфильтровывали. После трехкратного переосаждения полимер сушили в вакууме при 60—80°. Для полученного таким образом полиэтилена отношение средневесового молекулярного веса к среднечисловому ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) равно $3{,}5 + 0{,}5$ [4]. Зольность очищенного полимера составляла 0,45%.

Хлорбензол очищали обычным способом [5]. Очищенный хлорбензол имел следующие константы: т. кип. 131,5°, n_D^{20} 1,1063, d_4^{20} 1,066.

Инициаторы. Перекись третичного бутила после перегонки в вакууме имела константы: т. кип. 13°/20 *мм*, d_4^{20} 0,7940, n_D^{20} 1,3890. Перекись кумила была дважды перекристаллизована из этанола и имела т. пл. 39°. Методом ингибиторов [6] (ингибитор — α-нафтол) были определены константы скорости распада инициаторов на свободные радикалы в среде хлорбензола. Константа скорости распада (k_i) перекиси третичного бутила на радикалы равна $4{,}4\cdot10^{-6}$ *сек*$^{-1}$ (115°), для перекиси кумила $k_i = 1{,}5\cdot10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ (115°). Общий вид констант скоростей распада на свободные радикалы: $k_i = 1{,}5\cdot10^{13}\exp(-32\,000 \pm 1500)$ *сек*$^{-1}$ для перекиси кумила и $k_i = 5{,}8\cdot10^{13}\exp(-34\,000 \pm 1500)$ *сек*$^{-1}$ для перекиси третичного бутила. Для проведения исследования была разработана вискозиметрическая методика измерения кинетики деструкции полимера в растворе.

Методика. За изменением молекулярного веса полимера можно следить, измеряя вязкость раствора. Кинетику изменения вязкости в процессе окислительной деструкции полиэтилена в хлорбензоле изучали на специально сконструированной установке, устройство которой показано на рис. 1.

Верхний реактор *1* предназначен для окисления растворенного полимера. Кислород подают через капилляр *2*; он проходит раствор и через обратный холодильник сбрасывается в атмосферу. Температуру измеряют с помощью термометра, подвешиваемого в пробке *3*. Через муфту *4* можно отбирать пробы на анализ и производить различные добавки по ходу реакции. Реактор отделен от вискозиметра *5* обогре-

ваемым краном *6*, который позволяет как производить отборы проб из реактора, так и заполнять вискозиметр *5* раствором полимера для измерения вязкости. Обогреваемый кран *7* вискозиметра *5* имеет небольшой желобок *10* для заполнения шарика *8* вискозиметра и широкое отверстие для свободного истечения раствора полимера из шарика *8* через капилляр *9*. На каждое измерение времени истечения расходуется 1,5 *мл* раствора. Шарик вискозиметра заполняют с помощью водоструйного насоса или лабораторной груши за 30 сек. При скорости истечения 1%-ного раствора полиэтилена в хлорбензоле ~ 3 мин. на одно измерение вязкости требуется менее 4 мин. Следовательно, при исходном объеме раствора полимера 70 *мл* можно произвести более 30 измерений вязкости с интервалом времени 4—5 мин. и получить надежную кинетическую кривую изменения относительной вязкости раствора полимера в ходе его окислительной деструкции. С молекулярным весом полимера однозначно связана характеристическая вязкость раствора. Но при постоянной концентрации полимера в растворе можно по изменению относительной вязкости судить об изменении характеристической вязкости, если установить количественную связь между относительной и характеристической вязкостью в данном растворителе при постоянной температуре.

С этой целью была поставлена серия опытов, в которых измеряли как относительную вязкость на описанном выше приборе, так и характеристическую вязкость проб на вискозиметре типа Уббелоде. В пробах, взятых из окислительной ячейки для определения [η], содержится инициатор. Чтобы предотвратить деструкцию полимера в процессе измерения в пробы вводили ингибиторы — α-нафтол и дибензилсульфид (концентрация обоих ингибиторов $1 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*). Такого количества ингибиторов оказалось вполне достаточно, чтобы время истечения при каждом разбавлении оставалось постоянным.

Результаты этой серии опытов представлены на рис. 2. Как видно, между значениями относительной вязкости (вискозиметр при окислительной ячейке) и характеристической вязкостью (вискозиметр Уббелоде) выполняется прямо пропорциональная зависимость. Используя этот график, по значениям относительной вязкости легко рассчитать изменение молекулярного веса полимера в процессе его окислительной деструкции. Для этого необходимо найти значения K и α в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^{\alpha}$ [7,8] для системы полиэтилен — хлорбензол при 115°.

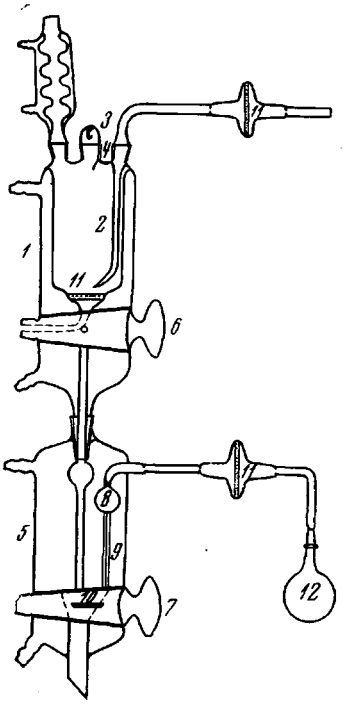


Рис. 1

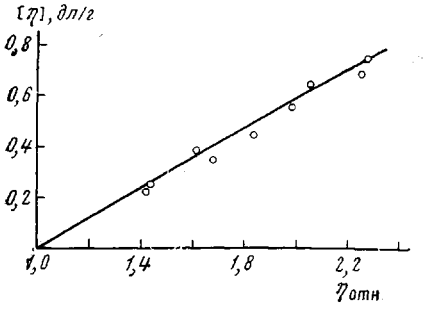


Рис. 2

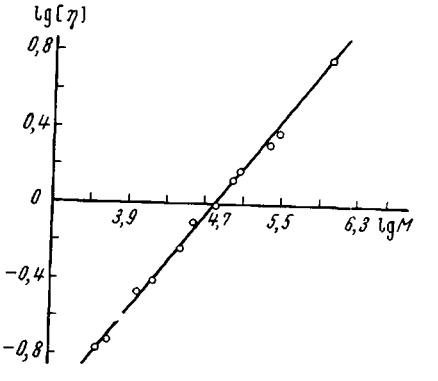


Рис. 3

Рис. 1. Устройство реактора с вискозиметром:
1 — реактор для окисления; *2* — капилляр реактора; *3* — пробка с крючком; *4* — муфта с пробкой; *5* — вискозиметр; *6* — обогреваемый кран реактора; *7* — обогреваемый кран вискозиметра; *8* — шарик вискозиметра; *9* — капилляр вискозиметра; *10* — желобок; *11* — фильтры; *12* — лабораторная груша

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от относительной для растворов полиэтилена в хлорбензоле при 115°

Рис. 3. Зависимость логарифма характеристической вязкости растворов полиэтилена в хлорбензоле при 115° от молекулярного веса

Определение K и α для системы полиэтилен — хлорбензол. Были взяты 12 фракций полиэтилена с разным молекулярным весом, который был определен для каждой фракции измерением $[\eta]$ в декалине при 135° С. Молекулярный вес рассчитывали по формуле [9]: $\lg [\eta] = 4{,}830 - 0{,}67\, M$. Затем для этих фракций определили $[\eta]$ в хлорбензоле при 115°. Полученная зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса полимера представлена на рис. 3. Эта зависимость выражается формулой

$$[\eta] = 1{,}0 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0{,}625 \pm 0{,}005} \qquad (1)$$

Молекулярный вес полиэтилена, взятого в качестве объекта настоящего исследования, оказался равным $(39{,}8 \pm 3{,}2) \cdot 10^3$. Характеристическая вязкость 1%-ного раствора полиэтилена в хлорбензоле при 115° равна $0{,}75 + 0{,}03$ *дл/г*.

Таблица 1

Значения K и α для полиэтилена

Растворитель	T, °С	$K \cdot 10^4$	α	Литература
Декалин	135	6,2	0,70	[10]
	135	6,77	0,67	[9]
	135	3,01	0,63	[11]
α-Хлорнафталин	125	4,0	0,68	[12]
	125	4,52	0,68	[13]
	125	4,6	0,67	[14]
Ксилол	75	1,35	0,63	[15]
	90	8,0	0,63	[14]
	81	10,5	0,63	[16]

В табл. 1 для сравнения приведены значения K и α из литературных данных для растворов полиэтилена в некоторых растворителях.

Вычисление числа разрывов полимерной цепи. Среднее число разрывов в полимере $S = \overline{M}_{n_0} / \overline{M}_{ns}$, где $\overline{M}_{n_0}$ и $\overline{M}_{ns}$ — среднечисловой молекулярный вес полимера до и после деструкции. Между средним числом разрывов и изменением средневесового молекулярного веса $\overline{M}_w$, согласно [17], существует зависимость

$$S = \beta(\overline{M}_{w_0} / \overline{M}_{ws} - 1), \qquad (2)$$

где коэффициент β зависит от ширины молекулярновесового распределения. Для полиэтилена с $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 3{,}5 \pm 0{,}5$ (такое отношение имеет изучаемый полиэтилен [4]) $\beta = 0{,}5 \pm 0{,}1$.

При деструкции на небольшую глубину с достаточно хорошей степенью точности можно считать, что $\overline{M}_{w_0} / \overline{M}_{ws} = ([\eta]_0 / [\eta]_s)^{1/\alpha}$ и вычислять число разрывов по формуле

$$S = 0{,}5 \left\{ \left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]_s} \right)^{1{,}60} - 1 \right\} \qquad (3)$$

Как видно из рис. 2, между относительной вязкостью и $[\eta]$ существует линейная зависимость $[\eta] = (\eta_{отн} - 1) \cdot 0{,}59$ (хлорбензол, 115°). Поэтому формула, связывающая число разрывов S с изменением $\eta_{отн}$, имеет вид

$$S = 0{,}5 \left\{ \left[\frac{(\eta_{отн})_0 - 1}{(\eta_{отн})_s - 1} \right]^{1{,}60} - 1 \right\} \qquad (4)$$

На рис. 4 показана рассчитанная по этой формуле зависимость S от $\eta_{отн}$. Расчет числа разрывов С—С-связей по кинетической кривой уменьшения вязкости раствора полиэтилена в ходе его окислительной деструкции удобно проследить на конкретном примере.

Скорость инициированной деструкции полиэтилена. В реакционный сосуд *1* (см. рис. 1) заливали 50 *мл* хлорбензола и вводили навеску полиэтилена (0,7 *г*). Порошок полиэтилена смывали со стенок реактора 20 *мл* хлорбензола и включали ток аргона (через капилляр *2*). После растворения полиэтилена и нагревания до заданной температуры в раствор вводили рассчитанное количество перекиси третичного бутила и включали ток кислорода (7 *л/час*). При этом концентрация полиэтилена составляла 1 вес.%, начальная концентрация перекиси третичного бутила — $7{,}66 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*, а скорость образования свободных радикалов $w_i = 3{,}34 \cdot$

$\cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*. По ходу опыта измеряли относительную вязкость проб раствора полиэтилена. Данные измерений представлены на рис. 5, из которого видно, что в условиях инициированного окисления полиэтилена в хлорбензоле вязкость раствора непрерывно уменьшается.

На рис. 5 показана также кинетика деструкции полиэтилена, рассчитанная по формуле (4). По начальному наклону этой кривой была вычислена начальная скорость деструкции полиэтилена, выраженная в числах разрывов С—С-связей на одну молекулу полимера. Она оказалась равной $w_s = (2{,}23 + 0{,}7) \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*. Из сопоставления w_i с w_s следует, что в среднем 6% свободных радикалов вызывают разрыв одной С—С-связи макромолекулы.

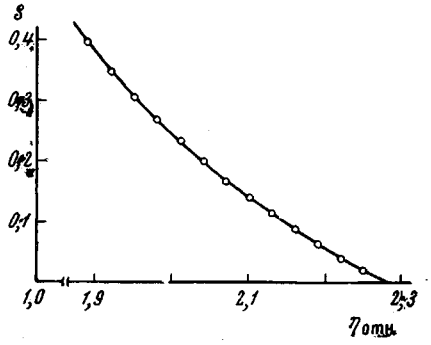


Рис. 4. Зависимость числа разрывов С—С-связей (S) от относительной вязкости растворов полиэтилена в хлорбензоле. S рассчитано по формуле (4)

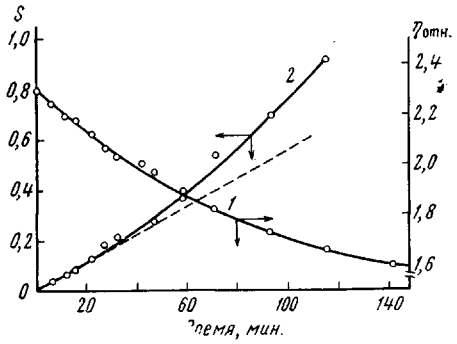


Рис. 5. Кинетические кривые изменения относительной вязкости раствора полиэтилена (*1*) и числа разрывов С—С-связей (*2*) в ходе его окислительной деструкции при 115°. Растворитель — хлорбензол, начальная концентрация полиэтилена 1 вес.%, $w_i = 3{,}34 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*

Кинетические закономерности деструкции полиэтилена. В присутствии инициатора деструкция полиэтилена начинается сразу и в течение некоторого отрезка времени идет с постоянной скоростью (см. рис. 5, кривая *1*). Это свидетельствует о том, что разрыв С—С-связи полиэтилена происходит в результате превращения свободных радикалов, образующихся из полиэтилена под действием радикалов инициатора. В окисляющемся полиэтилене (PH) образуются два сорта свободных радикалов: $P^{\cdot}$ и $PO_2^{\cdot}$. Для того чтобы выяснить, какие именно радикалы ($P^{\cdot}$ или $P_2^{\cdot}$) подвергаются деструкции, была изучена зависимость скорости деструкции полиэтилена от парциального давления кислорода в газе-окислителе. Содержание кислорода изменяли в диапазоне 0—760 *мм*. В опытах с $P_{O_2} = 0$ использовали азот или аргон особой чистоты с содержанием кислорода меньше 0,003%; скорость подачи газа составляла 7 *л/час*. Опыты проводили при 115°; концентрация полиэтилена в хлорбензоле составляла 1 вес.%. Инициатором служила перекись третичного бутила ($[ROOR]_0 = 0{,}107$ *моль/л*), скорость образования свободных радикалов $w_i = 3{,}7 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*. В каждом опыте измеряли начальную скорость деструкции полиэтилена w_s. Результаты представлены на рис. 6, *а*. Из этого рисунка видно, что полиэтилен подвергается деструкции как в присутствии кислорода, так и в отсутствие его (на макрорадикалах $P^{\cdot}$). Рост скорости деструкции с увеличением парциального давления кислорода свидетельствует о том, что деструкция на радикалах $PO_2^{\cdot}$ идет более интенсивно, чем на радикалах $P^{\cdot}$. Начиная с $P_{O_2} \geqslant 76$ *мм*, скорость деструкции не зависит от P_{O_2}. Это объясняется тем, что уже при сравнительно небольшой концентрации растворенного кислорода радикалы $P^{\cdot}$ превращаются в радикалы $PO_2^{\cdot}$. При $P_{O_2} = 1$ *атм* концентрация кислорода, растворенно-

го в хлорбензоле, $[O_2] = 10^{-2}$ *моль/л*. Данные рис. 6, *а* позволяют сделать вывод, что при концентрации растворенного кислорода $> 10^{-3}$ *моль/л* деструкция полиэтилена происходит только в результате превращений перекисных радикалов. Чтобы выяснить, как скорость деструкции зависит от концентрации перекисных радикалов, была изучена зависимость скорости деструкции полимера от скорости образования свободных радикалов w_i. Поскольку в растворе в отсутствие ингибитора свободные радикалы гибнут в результате рекомбинации двух радикалов, в условиях стационарности $w_i = k_6[PO_2]^2$ и $[PO_2^{\cdot}] = \sqrt{w_i / k_6}$. Если деструкция полимера происходит в результате мономолекулярного превращения $PO_2^{\cdot}$, то должна наблюдаться зависимость $w_s \sim \sqrt{w_i}$; при деструкции по реакции между двумя $PO_2^{\cdot}$ скорость деструкции должна быть пропорциональна w_i. Результаты опытов с разными w_i представлены на рис. 6, *б*. Как видно, зависимость скорости деструкции от w_i описывается выражением

$$\frac{w_s}{\sqrt{w_i}} = a + b\sqrt{w_i}$$

Таблица 2

Зависимость скорости деструкции полиэтилена от температуры

(115°, $P_{O_2} = 760$ *мм*, инициатор — перекись трет. бутила)

T, °C	$w_s \cdot 10^8$, *моль/л·сек*	$w_i \cdot 10^7$, *моль/л·сек*	$\left(\frac{w_s}{\sqrt{w_i}}\right) \cdot 10^4$
105	0,50	1,30	1,4
110	1,02	2,60	2,0
115	1,55	3,70	2,5
120	2,80	7,60	3,2
125	3,80	11,30	3,6

Для полиэтилена, окисляющегося в хлорбензоле при 115°, $a = (1{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}$ *моль$^{1/2}$л$^{-1/2}$сек$^{-1/2}$*, а $b = (3 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2}$. Значения констант a и b не зависят от сорта инициатора — они одинаковы при использовании в качестве инициаторов перекиси третичного бутила и перекиси кумила. Это доказывает, что в элементарных актах деструкции радикалы инициатора участия не принимают. Полученная зависимость скорости деструкции от w_i указывает на наличие двух реакций распада перекисных макрорадикалов: $w_{s1} = k_{s1}[PO_2^{\cdot}]$ и $w_{s2} = k_{s2}[PO_2^{\cdot}]^2$ при $[PO_2^{\cdot}] = \sqrt{w_i / k_6}$ и $w_{s\Sigma} = w_{s1} + w_{s2}$ имеем

$$w_{s\Sigma} = \frac{k_{s1}}{\sqrt{k_6}}\sqrt{w_i} + \frac{k_{s2}}{k_6}u_i;\ a = \frac{k_{s1}}{\sqrt{k_6}},\ \text{а}\ b = \frac{k_{s2}}{k_6}$$

Была изучена также зависимость скорости деструкции от температуры. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Для отношения $w_s / \sqrt{w_i}$ энергия активации $E = 17 \pm 2{,}5$ *ккал/моль*. Это эффективная энергия активации, лежащая между E_{s1} и E_{s2}. Поскольку скорость реакции ($2PO_2^{\cdot} \rightarrow$ продукты) не зависит от температуры, то очевидно, что $E_{s1} > 17$ *ккал/моль*, а $E_{s2} < 17$ *ккал/моль*.

Скорость деструкции полиэтилена растет с увеличением его концентрации (рис. 6, *в*), что, по-видимому, объясняется увеличением времени жизни радикала $PO_2^{\cdot}$ по мере роста вязкости раствора при увеличении концентрации полимера.

От молекулярного веса полимера скорость деструкции зависит очень слабо, как это видно из приведенных ниже данных по деструкции полиэтилена в хлорбензоле при 115°, $P_{O_2} = 760$ *мм* и $w_i = 3{,}7 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек* (начальная концентрация полиэтилена 1 вес.%):

$[\eta]$	0,75	0,92	1,08	1,81
Мол. вес$\cdot 10^4$	3,88	5,52	7,14	16,3
$w_s \cdot 10^8$ *моль/л·сек*	1,55	1,11	1,27	0,88

Вычисление w_s для образцов полиэтилена с разным молекулярным весом производили по формуле, справедливой для полимера с шириной молекулярновесового распределения (МВР), равной 3,5. Ширину МВР для

образцов с $[\eta] > 0{,}75$ не определяли, и поэтому величины w_s, приведенные выше, следует рассматривать как ориентировочные.

При окислении полиэтилена образуются гидроперекиси, распад которых может приводить к деструкции полимера. Для выяснения роли ROOH в деструкции был получен полиэтилен, содержащий гидроперекисные группы: его получили путем окисления кислородом 1%-ного раствора полиэтилена в хлорбензоле в присутствии инициатора при 115°. В качестве инициатора использовали гидроперекись третичного бутила. При окислении полиэтилена скорость образования свободных радикалов составляла

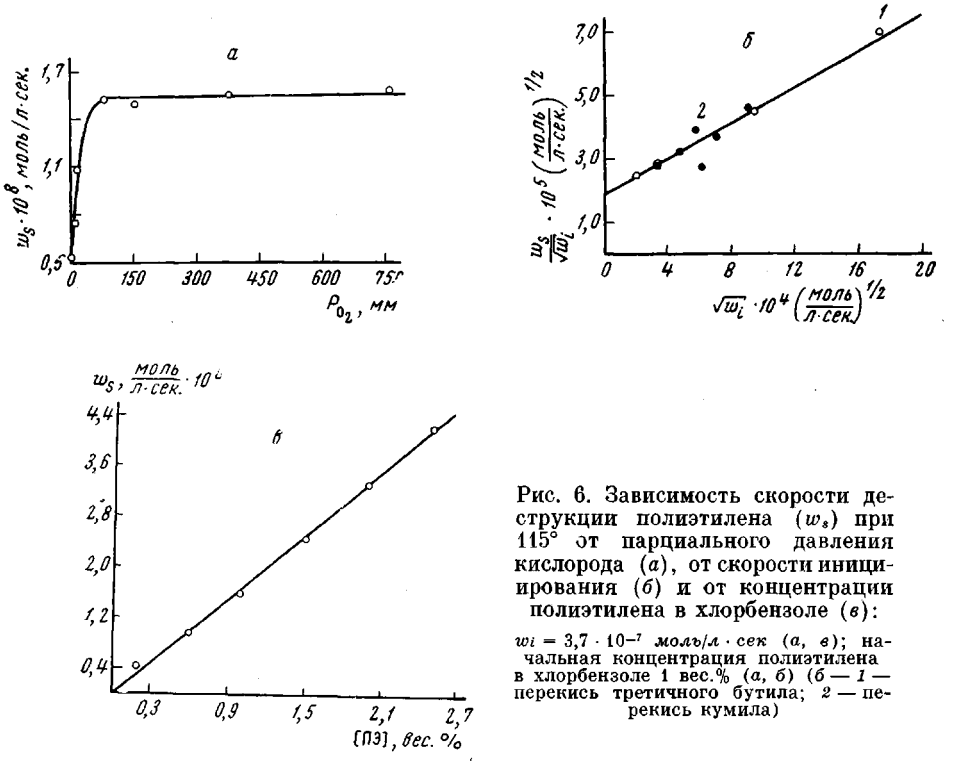


Рис. 6. Зависимость скорости деструкции полиэтилена (w_s) при 115° от парциального давления кислорода (*а*), от скорости инициирования (*б*) и от концентрации полиэтилена в хлорбензоле (*в*):

$w_i = 3{,}7 \cdot 10^{-7}$ *моль/л · сек* (*а*, *в*); начальная концентрация полиэтилена в хлорбензоле 1 вес.% (*а*, *б*) (*б* — *1* — перекись третичного бутила; *2* — перекись кумила)

$3{,}9 \cdot 10^{-7}$ *моль/л·сек*. По ходу опыта отбирали пробы, в которых после отмывки полимера от инициатора определяли иодометрически содержание гидроперекисных групп в полиэтилене. Оказалось, что кинетическая кривая накопления гидроперекиси в ходе инициированного окисления полиэтилена стремится к максимуму. Это свидетельствует о том, что в ходе окисления гидроперекиси накапливаются и расходуются одновременно. Начальная скорость накопления гидроперекиси $w_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$ *моль/л·сек*.

Была изучена деструкция полиэтилена, содержащего гидроперекисные группы. Опыты проводили при 115° в растворе хлорбензола в отсутствие кислорода (рис. 7) при исходной концентрации гидроперекисных групп $[ROOH] = 1{,}54 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. При расчете скорости деструкции полиэтилена, содержащего гидроперекисные группы, учитывали тот факт, что в процессе окисления такого полиэтилена происходит его деструкция (молекулярный вес уменьшился с 40 000 до 18 000 к концу опыта) и изменилась ширина МВР. Следует ожидать, что при случайном характере разрыва цепей в этом случае $\overline{M}_w / \overline{M}_n \to 2$; при расчете предполагали $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$, что соответствует формуле $S = [(\eta_{отн_0} - 1) / (\eta_{отн^s} - 1)]^{1/\alpha} - 1$ [17]. Начальная скорость деструкции была равна $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*. Константа скорости распада гидроперекиси полиэтилена на радикалы при 115°, согласно измерениям, проведенным Н. В. Золотовой, равна $3{,}2 \cdot 10^{-6}$ *сек*$^{-1}$. Следовательно, $w_i = 4{,}9 \cdot 10^{-9}$ *моль/л·сек*,

а $w_s / \sqrt{w_i} = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$. В аналогичных условиях в отсутствие кислорода была измерена скорость деструкции неокисленного полиэтилена при разных концентрациях инициатора (w_i изменяли в диапазоне $1{,}1—5{,}6 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*). Результаты одного из таких опытов показаны на рис. 5 (кривая *1*). Было установлено, что $w_s / \sqrt{w_i} = \text{const} = (2{,}3 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-5}$. Это приблизительно на порядок меньше, чем величина отношения $w_s / \sqrt{w_i}$ в полиэтилене, содержащем гидроперекисные группы, что доказывает участие именно гидроперекисных групп в деструкции полиэтилена. Естественно предположить, что в этом случае деструкция происходит в результате распада ROOH по O—O-связи. Константа скорости такого распада с последующим разрывом C—C-связи при 115° равна: $k_{s3} = 1{,}56 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$.

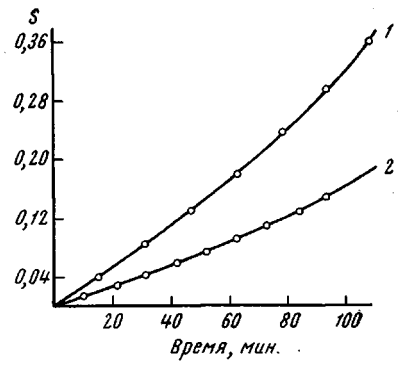


Рис. 7. Кинетика деструкции:

1 — предварительно окисленного полиэтилена в присутствии гидроперекисных групп ([ROOH] = $1{,}54 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*); *2* — полиэтилена в присутствии перекиси кумила при $w_i = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ *моль/л·сек*. Начальная концентрация полиэтилена в хлорбензоле — 1 вес.%; деструкцию проводили в атмосфере аргона при 115°

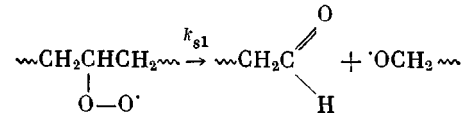
Механизм разрыва C — C-связи при окислении полиэтилена. Из полученных данных следует, что разрыв C—C-связи полиэтилена при его окислении в растворе протекает по 4 реакциям.

1. Мономолекулярный распад радикала P·. Согласно экспериментальным данным, в отсутствие кислорода $w_{s0} \sim \sqrt{w_i}$, что свидетельствует о мономолекулярном распаде радикалов P·. Наиболее вероятной является следующая реакция распада:

$$\sim\!CH_2CH_2\dot{C}H\!\sim \xrightarrow{k_{s0}} \sim\!CH_2^{\cdot} + CH_2{=}CH\!\sim$$

Теплота этой реакции равна 25 *ккал/моль*, если принять прочность разрываемой σ-связи C—C 80 *ккал/моль* [18], а прочность образующейся π-связи C—C 55 *ккал/моль*. Ориентировочное значение константы скорости такого распада радикала P· будет равно $k_{s0} \approx 10^{13}\, e^{-25000/RT} \approx \approx 10^{-1\pm2}$ *сек*$^{-1}$ при 115°. Из экспериментальных данных было определено отношение $k_{s0} / \sqrt{k_4}$, равное $(2{,}3 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-5}$ *моль*$^{1/2} \cdot$ *л*$^{-1/2} \cdot$ *сек*$^{-1/2}$ при 115°, где k_4 — константа скорости реакции между двумя радикалами P·. Если предположить $\lg k_4 = 6 \pm 2$, то $k_{s0} \approx 2 \cdot 10^{-2\pm1}$, что удовлетворительно согласуется с теоретической оценкой. Эта реакция играет заметную роль в деструкции полиэтилена лишь при малых концентрациях кислорода (меньше 10^{-4} *моль/л*), так как в присутствии большого количества кислорода радикалы P· быстро превращаются в $PO_2^{\cdot}$. Концентрация радикалов P· становится весьма малой, а деструкция с участием P· незначительна по сравнению с деструкцией на радикалах $PO_2^{\cdot}$.

2. Мономолекулярный распад перекисных радикалов происходит, по-видимому, по реакции



Такого рода реакции доказаны для низкомолекулярных перекисных радикалов в условиях газофазного окисления [19, 20]. Для этилперекисного радикала, согласно [21], разница $E_{s1}(RO_2^{\cdot} \rightarrow \text{распад}) - E_2(RO_2^{\cdot} + RH) = = 8{,}9$ *ккал/моль*. Для реакции $RO_2^{\cdot} + RH$ установлена эмпирическая зависимость [22]: $E_2 = 27 + 0{,}45 D_{C-H}$, где D_{C-H} — прочность связи R—H. В этане $D_{C-H} = 98$ *ккал/моль* [21], откуда $E_2 = 17$ и $E_{s1} \approx 26$ *ккал/моль*. Для *н*-пропилперекисного радикала $E_{s1} - E_2 = 12{,}6$ [21], $D_{C-H} = 95$ [18], $E_2 = 15{,}7$ и $E_{s1} = 28{,}3$ *ккал/моль*. Таким образом, $E_{s1} \approx 25—$

30 *ккал/моль*, с чем удовлетворительно согласуется экспериментальная оценка $E_{s1} > 17$ *ккал/моль*. При 115° в хлорбензоле $\frac{k_{s1}}{\sqrt{k_6}}$ $(1{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-5}$ *моль*$^{1/2} \cdot$ *л* $\cdot$ *сек*$^{1/2}$. Если предположить $\lg k_6 \approx 5 \pm 2$, то $k_{s1} \approx 5 \cdot 10^{-3\pm1}$ *сек*$^{-1}$ (115°). Теоретическая оценка $k_{s1} \approx 10^{13} \cdot e^{-28\,000/RT} \approx 10^{-3+1}$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами.

3. Для распада перекисных радикалов по реакции второго порядка можно предположить следующий механизм:

$$2PO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6'} [2PO^{\cdot}] + O_2$$

$$[2PO^{\cdot}] \xrightarrow{k_6} POH + \text{кетон}$$

$$PO^{\cdot} + PH \xrightarrow{k_6'''} POH + P^{\cdot}$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{CH}-CH_2 \sim \xrightarrow{k_{s6}} \sim CH_2CHO + C^{\cdot}H_2 \sim$$

Квадратные скобки означают, что 2PO$^{\cdot}$ находятся в «клетке» растворителя. Скорость деструкции по такому механизму равна:

$$w_{s2} = k_{s6}[PO^{\cdot}] = \frac{k_{s6}k_6'[PO_2^{\cdot}]^2}{\Sigma k_{\text{расх}}PO^{\cdot}}; \quad [PO_2^{\cdot}]^2 = \frac{w_i}{k_6};$$

$$w_{s2} = \frac{k_{s6}k_6'w_i}{k_6\Sigma k_{\text{расх}}PO^{\cdot}} = \frac{k_{s2}}{k_6}w_i; \quad k_{s2} = \frac{k_{s6}k_6'}{\Sigma k_{\text{расх.}}PO^{\cdot}}$$

При распаде радикала PO$^{\cdot}$ рвется С—С-связь (ее прочность 80 *ккал/моль*) и образуется π-связь С—О (ее прочность 75 *ккал/моль*), т. е. эта реакция эндотермична всего на 5 *ккал/моль* и может протекать с весьма значительной константой скорости. В хлорбензоле при 115° $k_{s2}/k_6 = (3 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-2}$, т. е. только 3% радикалов PO$^{\cdot}$ распадаются с разрывом С—С-связи, остальные вступают в реакцию рекомбинации. С изменением w_i меняется соотношение между w_{s1} и w_{s2}. При $w_i \ll 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ *моль/л* $\cdot$ *сек* (115°, хлорбензол) преобладает мономолекулярный распад $PO_2^{\cdot}$ по реакции 2-го порядка относительно $PO_2^{\cdot}$. При $w_i = 3{,}6 \cdot 10^{-7}$ *моль/л* $\cdot$ *сек* $w_{s1} = w_{s2}$.

4. Разрыв С—С-связи при распаде гидроперекисных групп происходит, по-видимому, с участием радикалов PO$^{\cdot}$ по механизму:

$$\sim CH_2\underset{\underset{O-OH}{|}}{CH}CH_2 \sim \xrightarrow{k_3} \sim CH_2\overset{\overset{O^{\cdot}}{/}}{CH}CH_2 \sim + HO^{\cdot}$$

$$\sim CH_2CHCH_2 \sim \xrightarrow{k_{s6}} \sim CH_2CHO + \dot{C}H_2 \sim$$

$$\underset{\underset{O^{\cdot}}{|}}{}$$

Скорость деструкции по этому механизму равна $w_{s3} = k_{s6}[PO^{\cdot}] = \frac{k_3k_{s6}}{\Sigma k_{\text{расх.}}PO^{\cdot}}[POOH] = k_{s3}[POOH]$. При 115° в хлорбензоле $k_{s3} = 1{,}56 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$.

Деструкция полимера в результате распада гидроперекиси начинает играть заметную роль лишь на глубоких стадиях окисления полиэтилена, когда концентрация гидроперекиси достаточно велика и ее распад по О—О-связи происходит с достаточно высокой скоростью. Этим в значительной степени и объясняется ускорение деструкции полиэтилена в растворе в присутствии инициатора (см. рис. 5, кривая *2*).

Выводы

1. Разработана методика измерения скорости разрывов С—С-связей полиэтилена в процессе его окисления в растворе и определены константы K и α для системы полиэтилен — хлорбензол при 115°.

2. Методом ингибиторов измерены константы скорости распада на радикалы перекиси третичного бутила и перекиси кумила в среде хлорбензола.

3. Изучена кинетика инициированной окислительной деструкции полиэтилена в хлорбензоле и получены кинетические доказательства существования следующих 4 реакций разрыва С—С-связи: реакция распада радикала ~~ CH_2CHCH_2 ~~; мономолекулярного распада перекисного радикала; распада перекисных радикалов по реакции 2-го порядка и реакции радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси.

Филиал
института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Успехи химии, **32**, 3, 1963.
2. М. Б. Нейман, Успехи химии, **33**, 28, 1964.
3. G. Scott, Atmosheric Oxidation and Antioxidants, Amsterdam, 1965, стр. 272.
4. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Н. П. Чирков, В. И. Цветкова, Высокомолек. соед., **A9**, 1269, 1967.
5. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
7. H. Mark, Der Feste Körper, Leipzig, 1938.
8. R. Houwink, J. Pract. Chem., **157**, 15, 1940.
9. P. S. Francis, R. C. Gooke, I. H. Elliott, J. Polymer Sci., **31**, 453, 1958.
10. R. Chiang, J. Phys. Chem., **69**, 1645, 1965.
11. H. Wesslau, Makromolek. Chem., **20**, 111, 1956.
12. M. O. De La Guesta, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., **A1**, 1721, 1963.
13. V. Kokle, F. W. Billmeyer, J. Polymer Sci., **A1**, 217, 1965.
14. F. W. Billmeyer, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6118, 1953
15. I. Harris, J. Polymer Sci., **8**, 353, 1952.
16. Q. A. Trementozzi, J. Polymer Sci., **23**, 887, 1957.
17. G. Glöckner, Makromolek. Chem., **102**, 94, 1967.
18. Справочник «Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону», Изд-во АН СССР, 1962.
19. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1960.
20. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. Изд-во АН СССР, 1960.
21. A. B. Nalbandyan, Advances in Chemistry, V. 3, Oxidation, 1968.
22. Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич. 1967, 2396.

KINETICS AND MECHANISM OF INITIATED POLYETHYLENE DEGRADATION IN SOLUTION

P. A. Ivanchenko, V. V. Kharitonov, E. T. Denisov

Summary

Technique for studying of initiated polyethylene degradation in solution has been developed. The initiators are tert-butyl and cumene peroxides, oxidator is oxygen. K and α parameters in Mark — Hauwink's equation for linear polyethylene in chlorobenzene at 115° C have been determined. Number of scissions on C—C bonds in being determined on the intrinsic viscosity contineously measured in course of degradation. Kinetic grounds for existance of the following reactions of sccission of C—C bonds such as 1) decomposition of CH_2—$CHCH_2$—radicals; 2) monomolecular decomposition of peroxide radicals; 3) bimolecular decomposition of peroxide radicals; 4) decomposition of the radicals rising at decay of the polyethylene hydroperoxide have been obtained.