

УДК 678.742:541.64:546.214

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА С ОЗОНОМ

А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков

Присутствие озона в воздухе даже в незначительных концентрациях заметно ускоряет старение полимерных материалов [1]. Было показано, что процессы озонирования насыщенных полимеров сопровождаются интенсивным образованием кислородсодержащих соединений, изменением молекулярного веса и ухудшением механических и электрических свойств образцов [2, 3].

Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей и механизма окислительной деструкции полиолефинов в твердой фазе под действием озона при температурах ниже 100°.

В качестве модельного соединения нами был выбран полиэтилен (ПЭ), который построен из однотипных регулярно чередующихся CH_2 -групп и не содержит боковых заместителей, что позволяет более однозначно судить по экспериментальным данным о характере реакций, протекающих в ходе окисления.

Методика эксперимента

Озонирование порошкообразного ПЭ проводили в термостатируемом цилиндрическом реакторе. Через пористую стеклянную пластинку в реактор поступала смесь кислорода с озоном. Концентрация озона в газе составляла $3-5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ее измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Озон получали в разрядном устройстве при напряжениях от 4,5 до 9 кв. Реакция протекала в «кипящем слое», что достигалось путем установления скорости подачи газа в пределах 0,1–0,2 л/мин, а также непрерывным встряхиванием всей системы. Количество продуктов окисления определяли функциональным анализом, причем, поскольку ПЭ в условиях анализа не растворялся и не набухал, особое внимание было обращено на полноту реакции. Концентрацию карбоксильных групп находили по результатам титрования суспензии ПЭ в спирте 0,01 н. раствором КОН. По выделению I_2 из КI в присутствии уксусной кислоты рассчитывали количество гидроперекисей. Для установления содержания кетонов навеску ПЭ обрабатывали насыщенным раствором солянокислого гидроксиамина в спирте. Выделившуюся HCl оттитровывали 0,01 н. раствором КОН в присутствии индикатора бромфенол-синего. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии. Судя по изменению интенсивности полосы поглощения, при $\lambda = 1720 \text{ см}^2$ через 3 часа 90% кетонов превращалось в оксимы (полоса поглощения при $\lambda = 1680 \text{ см}^{-1}$). Такое увеличение продолжительности реакции, по сравнению с гомофазным анализом, очевидно, объясняется спецификой гетерогенной системы. Учитывая это обстоятельство при определении концентрации карбонильных, карбоксильных и гидроперекисных групп, суспензию ПЭ с добавленными реагентами выдерживали перед титрованием 3,5–4,0 часа. За это время реакции протекали с достаточной полнотой, и найденные количества функциональных групп не зависели от времени дальнейшей выдержки.

Для опытов использовали кристаллический ПЭ низкого давления без стабилизатора с молекулярным весом 500 000, плотностью $0,94 \text{ г}/\text{см}^3$ и удельной поверхностью $21 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты и их обсуждение

Под действием озонокислородных смесей меняются внешний вид ПЭ, его диэлектрические характеристики и механические свойства. В образцах накапливаются различные функциональные группы: карбонильные, кар-

боксильные, гидроперекисные (рис. 1). Количество образовавшихся кислот, являющихся конечными продуктами окислительной деструкции, линейно зависит от времени. Изменение концентрации кетонов подчиняется сложному закону и скорость образования их в процессе реакции несколько падает. Значительно более резко уменьшается скорость накопления гидроперекисей, что в конечном итоге приводит к появлению горизонтального плато на кинетической кривой, причем $[ROOH]$, отвечающая горизонтальному участку, не зависит от концентрации озона в газе. Химизм протекающих

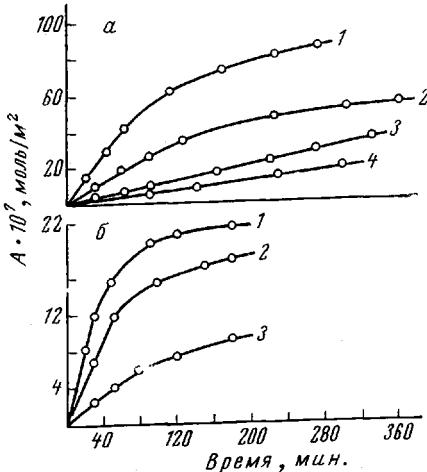


Рис. 1

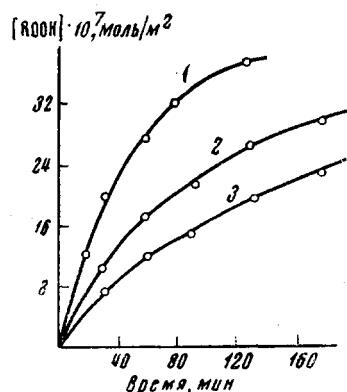


Рис. 2

Рис. 1. Изменение концентрации кетонов, кислот (а) и гидроперекисей (б) при постоянной концентрации озона в газе ($6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/м²) и температуре:

а — 70° (1, 3), 50° (2, 4); б — 70° (1), 50° (2), 30° (3)

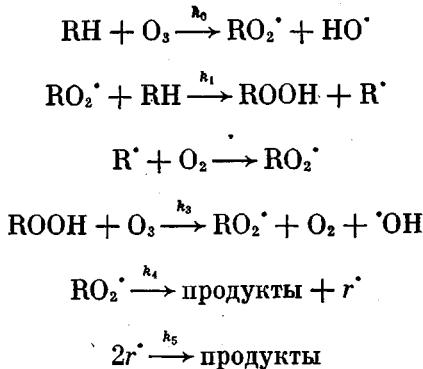
Рис. 2. Кинетика накопления функциональных групп гидроперекисей при 70° и концентрациях озона $c \cdot 10^{-5}$:

1 — 10,3; 2 — 6,9; 3 — 4,6

в системе процессов становится понятен, если принять, что в результате взаимодействия ПЭ с озоном генерируются пероксирадикалы, присутствие которых было обнаружено при проведении реакции непосредственно в ячейке ЭПР-спектрометра [4]. Сопоставление полученных результатов с исследованием окисления озоном модельных углеводородов [5, 6] позволяет считать, что найденные функциональные группы образовались в результате дальнейших превращений пероксирадикалов. В начальной стадии озонирования ($t_{oz} < 80$ мин.) скорости накопления функциональных групп за исключением перекисей постоянны и при изменении концентрации озона в газе пропорционально изменяются (см. рис. 2). Отсюда следуют два важных вывода: 1) на данном этапе реакции общим источником образования всех функциональных групп являются непосредственно RO_2^\cdot радикалы; 2) линейная зависимость скорости образования перекисных соединений от концентрации озона выполняется только в том случае, если большая часть первичных RO_2^\cdot радикалов исчезает мономолекулярно ($RO_2^\cdot \rightarrow r^\cdot +$, $+ \text{продукты}, 2r^\cdot \rightarrow \text{продукты}$). Распад пероксирадикалов наблюдался при исследовании реакций жидкофазного окисления [7, 8] и термического разложения перекисей [9]. В твердых полимерах, когда сегментальная подвижность микромолекул очень мала, реакции распада могут стать преобладающими, в то время как у низкомолекулярных аналогов они составляют меньшую долю в суммарном балансе превращения. Следует отметить, что существует и иная возможность миграции реакционных центров. В работах [10, 11] было высказано предположение об «эстафетной передаче» свободной валентности путем многократного чередования реакций $RO_2^\cdot + RH \rightarrow$

$\rightarrow ROOH + R^\cdot$ и $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$. Такой механизм приводит к цепному окислению и интенсивному образованию кислородсодержащих продуктов. Однако при озонировании ПЭ отношение суммы продуктов окисления к количеству поглощенного озона близко к единице, что в совокупности с данными о больших скоростях образования радикалов позволяет считать долю цепных процессов незначительной, а «эстафетную передачу» маловероятной.

Таким образом, начальные стадии реакции озона с ПЭ можно представить в виде следующей схемы:



Скорости накопления радикалов и гидроперекисей во времени выражаются уравнениями

$$\frac{d(RO_2^\cdot)}{dt} = k_0[RH][O_3] + k_2[R^\cdot][O_2] + k_3[ROOH][O_3] - k_1[RO_2^\cdot][RH] - k_4[RO_2^\cdot], \quad (1)$$

$$\frac{d(R^\cdot)}{dt} = k_1[RO_2^\cdot][RH] - k_2[R^\cdot][O_2], \quad (2)$$

$$\frac{d(ROOH)}{dt} = k_4[RO_2^\cdot][RH] - k_3[ROOH][O_3], \quad (3)$$

где $[RH]$ — концентрация CH_2 -групп в полимере, а $[O_3]$ — концентрация озона над каждым участком окисляемой поверхности, причем метод проведения реакции в кипящем слое позволил считать эту величину постоянной и равной концентрации озона на выходе из реактора. Рассмотрение уравнений (1) и (2) в условиях стационарности приводит для стационарной концентрации радикалов к выражению

$$(RO_2^\cdot)_{st} = \frac{k_0[RH][O_3] + k_3[ROOH][O_3]}{k_4}, \quad (4)$$

тогда

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_0k_1}{k_4}[RH]^2[O_3] + \frac{k_1k_3}{k_4}[RH][ROOH][O_3] - k_3[ROOH][O_3] \quad (5)$$

Полагая $d[ROOH]/dt = 0$, находим равновесную концентрацию гидроперекисей, отвечающую горизонтальным участкам кинетических кривых

$$[ROOH]_p = \frac{\frac{k_1k_0}{k_4}[RH]^2}{k_3\left(1 - \frac{k_1}{k_4}[RH]\right)} \quad (6)$$

Если принять, что за время озонирования $[RH]$ меняется незначительно, то, интегрируя уравнение (5), получим

$$[ROOH]_t = \frac{k_1 k_0 [RH]^2}{k_4 k_3 \left(1 - \frac{k_1}{k_4} [RH]\right)} \left(1 - e^{-k_3 [O_3] \left(1 - \frac{k_1}{k_4} [RH] t\right)}\right) \quad (7)$$

Обозначив $k_3 [O_3] \left(1 - \frac{k_1}{k_4} [RH]\right) = \beta$, запишем (7) в виде

$$[ROOH]_t = [ROOH]_p (1 - e^{-\beta t}), \quad (8)$$

где $[ROOH]_t$ — концентрация гидроперекисей в каждый момент времени.

Значения некоторых кинетических параметров в реакции озонирования ПЭ

Температура, °C	$w \cdot 10^{10}$, моль/м ² ·сек	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3$, м/сек	$\frac{k_1}{k_4} \cdot 10^3$, м ³ /моль	$[ROOH]_p \cdot 10^7$, моль/м ²	$k_3 \cdot 10^3$, м ³ /моль·сек	k_4'''/k_4''''
30	27—4,46	1,6	0,33	12,9	44	—
50	31—14,3	4,5	0,26	19,0	8,0	8,0
70	70—11,5	9,6	0,20	21,4	10,7	13,2

* Время установления равновесной концентрации гидроперекиси $[ROOH]_p$ возрастает от нескольких часов при 70° до нескольких десятков часов при 30°.

** Значения k_4'''/k_4'''' получены в предположении, что один акт распада цепи приводит к образованию двух карбоксильных групп.

Используя известные значения $[ROOH]_p$ (таблица), легко проверить пригодность уравнения (8) для описания кинетики накопления гидроперекисей. Анализ экспериментальных данных показал, что кривые накопления гидроперекисей спрямляются в координатах $\ln(1 - [ROOH]_t / [ROOH]_p)$ — время озонирования (рис. 3). Это свидетельствует об удовлетворительной корреляции между выведенным выражением и полученными результатами.

Когда глубина превращения не превышает одного процента, взаимодействием озона с гидроперекисью можно пренебречь [12]. В этом приближении формула (5) принимает вид

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \frac{k_1}{k_4} [RH]_{w_i}, \quad (9)$$

Скорость инициирования $w_i = \Delta O_3 / t$ определяли по поглощению озона (рис. 4), а количество прореагировавшего озона ΔO_3 на единице поверхности образца, за время t рассчитывали по формуле

$$\Delta O_3 = \frac{v ([O_3]_0 - [O_3]_w) t}{S},$$

здесь v — скорость подачи газовой смеси, $[O_3]_0$ и $[O_3]_w$ — концентрация озона на входе и выходе из реактора, S — поверхность ПЭ. Подставляя значения w_i в уравнение (9) и определив по начальным участкам ($t < 80$ мин.) кинетических кривых скорости накопления гидроперекисей (рис. 1), находим k_1 / k_4 $[RH]$. Теперь из (6) легко рассчитать k_3 (см. таблицу) и энергию активации этой реакции; $E_a = 7 \pm 1,5$ ккал. Значительно сложнее оказалось определить кинетические параметры реакции инициирования

$RH + O_3 \rightarrow RO_2 + HO'$, так как процесс протекает в диффузационной области и скорость поглощения озона зависит не только от температуры и концентрации озона в газе, но также от поверхности и массы образца. Исследование диффузии, сопровождающейся химической реакцией первого порядка, было впервые проведено Зельдовичем [15], который показал, что если глубина проникновения газа в зерно образца меньше радиу-

са частицы, то поверхностная скорость поглощения газа может быть записана в виде

$$w_n = c \sqrt{Dk} \quad (10)$$

где c — концентрация газа в поверхностном слое частицы; D — коэффициент диффузии; k — константа скорости реакции. Полагая, что в поверхностном слое диффузионное равновесие лишь незначительно смещено

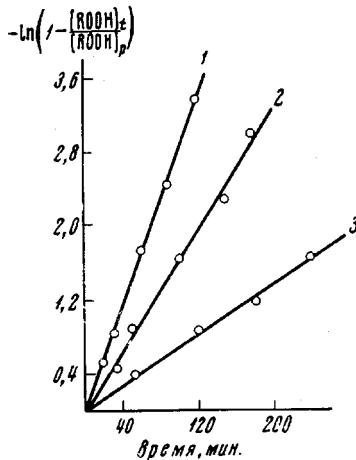


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $-\ln(1/[ROOH]_t / [ROOH]_p)$ от времени озонирования:
1 — 70, 2 — 50, 3 — 30°

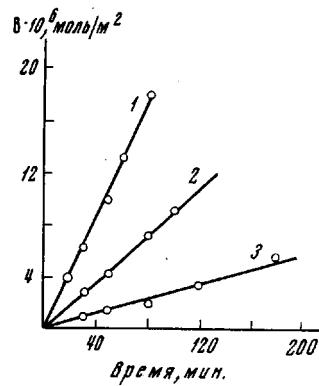


Рис. 4

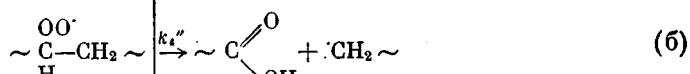
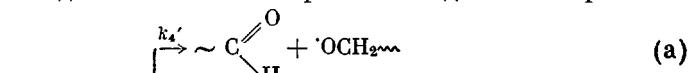
Рис. 4. Поглощение озона (B) при 70 (1), 50 (2) и 30° (3)

вследствие химической реакции, перепишем уравнение (10) применительно к реакции озонирования

$$w_i = \delta [O_3]_v \sqrt{Dk_0} \quad (11)$$

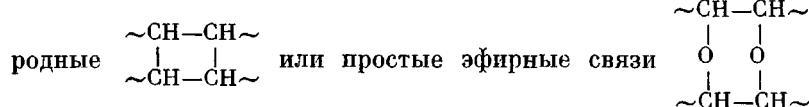
(δ — константа растворимости озона в ПЭ.) Обозначив $\delta \sqrt{Dk_0} = k_{\text{эфф}}$, получаем $w_i = k_{\text{эфф}} [O_3]_v$. Эффективные константы скорости реакции инициирования представлены в таблице. Из температурного хода $k_{\text{эфф}}$ установили эффективную энергию активации процесса $E_{\text{эфф}} = 8 \pm 1,0$ ккал. Согласно уравнению (11) $E_{\text{эфф}} = (E_D + E_0) / 2 + \Delta H_s$, откуда $E_0 = 2E_{\text{эфф}} - E_D - 2\Delta H_s$; E_D и E_0 — энергии активации диффузии и химической реакции; ΔH_s — мольная теплота растворения озона в ПЭ. Таким образом, положив $E_D \approx 3$ и $\Delta H_s \approx 1$ ккал [16], можно оценить энергию активации реакции инициирования, которая составляет $E_0 \approx 11$ ккал.

Распад первичных RO₂ радикалов приводит к образованию карбонильных и карбоксильных соединений на самых ранних стадиях озонирования



Реакция (а) сравнительно хорошо изучена [14] и предполагается в качестве одной из основных в условиях высокотемпературного газофазного окисления. Ниже 100° ее роль незначительна, а распад RO₂ с разрывом полимерной цепи осуществляется преимущественно по реакции (б) [9]. Так как каждая поглощенная молекула озона генерирует один пероксирадикал,

то, сопоставляя количества поглощенного озона и образовавшихся кислот, можно оценить долю пероксирадикалов, распад которых сопровождается деструкцией макромолекулы. В температурном интервале 50—70° эта доля составляет приблизительно $6 \pm 1\%$. Значительно большая часть RO₂ распадается по механизму (в). Полагая, что в начальный период реакции это основной путь образования карбоксильной группы, и сравнивая количества образующихся кетонов и кислот, находим отношение констант k_4'''/k_4'' (таблица). Интересно отметить, что взаимодействие озона с ПЭ сопровождается частичным структурированием, которое приводит к появлению геля, нерастворимого в кипящем хлорбензоле, причем количество нерастворимой фракции увеличивается с глубиной реакции. Связи, обусловливающие структурирование, устойчивы к нагреванию (при 140—150°), действию НІ и не гидролизуются серной кислотой, откуда следует, что они не перекисные и не сложноэфирного характера. По-видимому, это угле-



Появление межмолекулярных сшивок наблюдается и при действии озона на порошкообразный полистирол [13]. Очевидно, образование трехмерных структур вообще характерно для твердофазных процессов окисления.

Выражаем благодарность Н. М. Эмануэлю и Г. Б. Париjsкому за интерес к работе и полезные советы при обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Исследована реакция озона с полиэтиленом, определен состав функциональных групп, накапливающихся в полимере.

2. Предложен механизм реакции, включающий образование пероксирадикалов и их последующий распад в качестве основных стадий.

3. Вычислены константы скоростей основных стадий реакции.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Cooper, M. Proberg, J. Polymer Sci., **44**, 379, 1960.
2. М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян, В. П. Малин. Пласт. массы, 1968, № 9, 18.
3. R. G. Newton, Rubber Chem. and Technol., **18**, 504, 1945.
4. Т. В. Похолок, Р. М. Вихляев и др. Высокомолек. соед., **B11**, 692, 1969.
5. В. Я. Шляпинтох, А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Докл. АН СССР, **186**, 1132, 1969.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
7. Н. П. Скибина, З. К. Майзус и др., Докл. АН СССР, **167**, 1105, 1966.
8. С. Д. Разумовский, Ж. прикл. химии, **41**, 863, 1968.
9. С. Д. Разумовский, Ж. органич. химии, **3**, 789, 1967.
10. В. R. Loy, J. Phys. Chem., **65**, 58, 1961.
11. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. А. Фомичев, Кинетика и катализ, **6**, 820, 1965.
12. С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заикова, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1969, Будапешт, препринт № 28/11.
13. С. Д. Разумовский, О. Н. Карпухин и др., Высокомолек. соед., **A13**, 782, 1971.
14. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, 1960.

THE REACTION OF OZONE WITH POLYETHYLENE

A. A. Kefeli, S. D. Razumovsky, G. E. Zaikov

Summary

The reaction of ozone with solid polyethylene was studied. It was shown that carbonyl, peroxide and carboxyl groups accumulate on the surface of polyethylene. The rate of the reaction was found to be proportional to the ozone concentration. A reaction mechanism, which includes the formation of peroxide radicals with their subsequent decay playing a major role was suggested. Values of several kinetic reaction parameters were calculated, and it was shown that structural changes in polyethylene take place along with degradation processes.