

УДК 541.64:547.298.1

**ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА  
И СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ**

**Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов**

Карбоценные полимеры, как и жидкие углеводороды, окисляются по цепному механизму [1]. Несмотря на то, что условия для цепной реакции окисления в твердом полимере иные, чем в жидкой фазе, кинетические закономерности для цепного инициированного окисления очень сходны для твердой и жидкой фаз [2—5]. Поэтому для понимания специфики окисления в твердой фазе очень важны опыты по окислению полимеров в разнообразных условиях и корректное сравнение полученных результатов с данными по жидкотвердому окислению. С этой целью в данной работе изучено в твердой фазе инициированное окисление полипропилена (ПП), смесей ПП и полиэтилена (ПЭ), сополимеров этилена и пропилена (СЭП) разного состава и для сопоставления смесей двух углеводородов — *n*-декана и изооктана (2,4,4-триметилпентан).

**Методика эксперимента**

Характеристики ПП и СЭП с различным содержанием ПП приведены в табл. 1.

Инициатором служили перекись бензоила (ч.д.а.), перекристаллизованная из хлороформа, и перекись кумила, дважды перекристаллизованная из этанола. Метод приготовления пленок полимера, содержащих инициатор и ингибитор, описан в [3]. Скорость окисления измеряли по поглощению кислорода на монометрической установке. Скорость инициирования в полимере измеряли методом ингибиторов по расходованию *α*-нафтола, который экстрагировали из полимера ксилом и анализировали спектрофотометрически после проведения реакции азосочетания с хлористым *n*-сульфофефенидиазонием.

Углеводородами сравнения служили *n*-декан и изооктан. Углеводород кипятили со спиртовой щелочью, затем с 10%-ным водным раствором солянокислого гидроксиламина, встраивали с концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, отмывали от кислоты и обрабатывали щелочным раствором KMnO<sub>4</sub>. После повторной обработки концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> углеводороды отмывали от кислоты, сушили над CaCl<sub>2</sub> и перегоняли в среде инертного газа.

Таблица 1

**Характеристики ПП и СЭП**

Полимер	CН <sub>4</sub> /1000 Г	M	[η], дЛ/г	Зольность, %	Индекс расплава
ПП	333	280 000		0,045	3,12
СЭП-1	43,3	51 000	0,65		
СЭП-2	12	22 300	1,15	0,08	
СЭП-3	5,6		2,4		0,2
СЭП-4	3,5		3,3		0,117

## Результаты и их обсуждение

**Окисление полимеров.** Полимеры в присутствии инициатора окисляются с постоянной скоростью. Скорость окисления ПП при разных парциальных давлениях кислорода и постоянной концентрации инициатора растет с увеличением  $P_{O_2}$  от 0 до 250 мм рт. ст., а при дальнейшем увеличении  $P_{O_2}$  остается постоянной (рис. 1, a). Это свидетельствует о том, что при  $P_{O_2} > 250$  мм рт. ст. диффузия кислорода уже не лимитирует окисление.

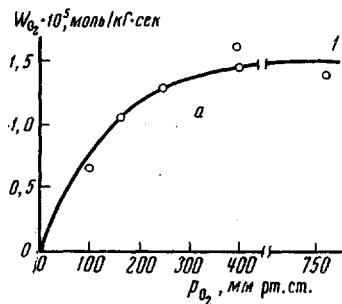
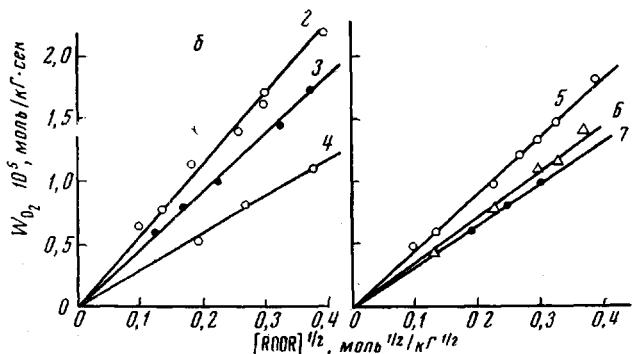
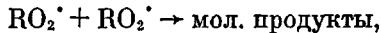
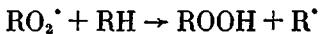
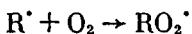


Рис. 1. Зависимость скорости окисления от парциального давления кислорода (a) и от  $[ROOR]^{1/2}$  (б) для ПП (1, 2); СЭП-1 (4); СЭП-2 (3); СЭП-3 (5); СЭП-4 (6) и ПЭ (7) при 92 (1, 2); 90 (4); 115,5 (3) и 117,5 (5-7) с перекисью бензоила (1, 2, 4) и перекисью кумила (3, 5-7) при  $w_i = 4,7 \cdot 10^{-7}$  моль/ $\text{кг}\cdot\text{сек}$ ,  $P_{O_2} = 750$  мм рт. ст. (a)



Как и при жидкофазном окислении углеводородов, скорость окисления ПП и СЭП растет прямо пропорционально  $[ROOR]^{1/2}$  (рис. 1, б), что свидетельствует о квадратичном обрыве цепей.

Таким образом, для окисления твердых полимеров в условиях наших опытов применима классическая схема инициированного окисления



в соответствии с которой скорость поглощения кислорода

$$w_{O_2} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}}, \quad [RH]\sqrt{w_i} = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH]\sqrt{k_i [ROOR]}$$

( $w_i$  и  $k_i$  — скорость и константа скорости инициирования соответственно,  $k_2$  и  $k_6$  — брутто-константы продолжения и обрыва цепи). В приведенной схеме не учитывается обрыв на радикалах  $R^\cdot$ , поскольку окисление проводили при достаточно высоком давлении кислорода, когда  $w_{O_2}$  не зависит

от  $P_{O_2}$ , следовательно, радикалы  $R^\cdot$  не участвуют в обрыве цепей. Образование радикалов из гидроперекиси не проявляется в условиях наших опытов из-за высокой скорости инициирования за счет инициатора.

Из температурной зависимости инициированного окисления ПП и СЭП при  $P_{O_2} = 750 \pm 5$  мм рт. ст. и постоянной концентрации инициатора определены энергии активации и вычислены скорости инициированного окисления в общем виде (табл. 2).

**Распад перекиси бензоила на радикалы в ПП.** Для вычисления  $k_2[RH]/\sqrt{k_b}$  необходимо знать  $k_b$ , поэтому были проведены опыты по измерению скорости инициирования. Скорость образования радикалов из перекиси бензоила определяли по расходованию  $\alpha$ -нафтола при предположении, что на одной молекуле ингибитора обрывается две цепочки, т. е.

$$w_{in} = 2w_i, \quad k_i = \frac{2\Delta[H_i]}{t[ROOR]_0}$$

Скорости расходования ингибитора измеряли за такие промежутки времени  $t$ , когда концентрация инициатора оставалась практически постоянной. Опыты с разными концентрациями ингибитора показали (рис. 2), что он расходуется как по реакции со свободным радикалами, так и по реакции с ингибитором.  $w_i$  находили путем экстраполяции  $w_{in}$  к его концентрации, равной нулю.  $k_i$  была определена в температурном интервале 80—95,6° и оказалась равной

$$k_i = 6,7 \cdot 10^{12} \exp(-30000/RT) \text{ сек}^{-1}$$

Константа скорости распада перекиси кумиля на радикалы была изменена в твердом ПЭ по расходованию  $\alpha$ -нафтола

$$k_i = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-37500/RT) \text{ сек}^{-1}$$

Используя значение  $k_i$ , можно найти  $k_2[RH]/\sqrt{k_b}$  (табл. 2). Это отношение является макроскопической величиной, которая, с одной стороны, характеризует окисляемость изучаемого полимера, с другой стороны, может зависеть от надмолекулярной структуры, примесей и т. д., т. е. может быть индивидуальной характеристикой данного образца. В связи с этим интересно сопоставить значения  $k_2[RH]/\sqrt{k_b}$ , полученные разными авто-

Таблица 2  
Окисление ПП, ПЭ и СЭП

Полимер	Инициатор	[ROOR] · 10 <sup>2</sup> , моль/кг	Температурный интервал, °C	$\lg \left( \frac{w_{O_2}}{\sqrt{ROOR}} \right)$ $\theta = 4,57 \cdot 10^{-8} T$	$\lg(k_2[RH]/\sqrt{k_b})$	$\frac{k_2[RH]}{\sqrt{k_b}} \cdot 10^2$ при 115,5°
ПП	Перекись бензоила	6,9	80,5—105	$12,84 - \frac{28,5+1,5}{\theta}$	$6,43 - \frac{13,5+2,0}{\theta}$	6,8
СЭП-1	То же	7,5	80—96,5	$12,30 - \frac{28,0+1,5}{\theta}$	$5,91 - \frac{13,0+2,0}{\theta}$	3,9
СЭП-2	Перекись кумиля	—	115,5 ± 0,5	—4,35		1,7
СЭП-3	То же	5,3	109—127,4	$16,96 - \frac{38,0+1,5}{\theta}$	$9,0 - \frac{19,25+2,0}{\theta}$	1,5
СЭП-4	• •	—	117,5 ± 0,5	—4,46		1,2 (117,5°)
ПЭ	• •	4,75	116—129	$17,98 - \frac{40,0+2,0}{\theta}$	$10,0 - \frac{21,25+3,0}{\theta}$	1,1

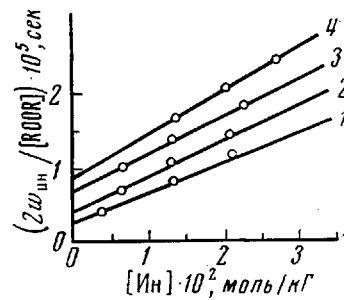


Рис. 2. Зависимость  $2w_{in}/[ROOR]$  от концентрации ингибитора при 80 (1); 84,6 (2); 89,8 (3) и 95,6° (4); инициатор — перекись бензоила

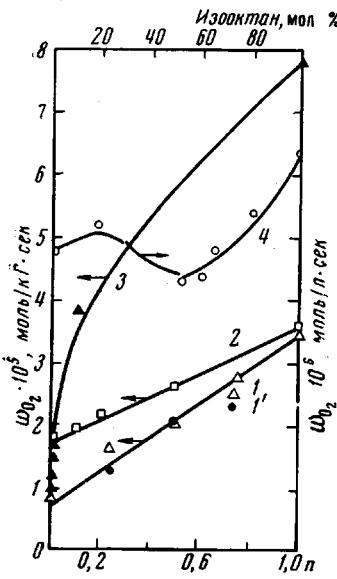


Рис. 3. Зависимость скоростей окисления от  $n = \frac{[\text{ПП}]}{[\text{СЭП}]} + \frac{[\text{ПП}]}{[\text{ПЭ}]} (1-3)$  и от содержания изооктана в смеси (4) для смеси ПП + ПЭ в твердой фазе (1, 1') и в растворе хлорбензола (2); сополимеров (3) и смеси *n*-декана и изооктана (4) в присутствии перекиси кумила (1, 1'-3) и ДАК (4) при  $107,5^\circ (1, 1')$ ;  $111,2^\circ (2)$ ;  $115,5^\circ (3)$  и  $80,5^\circ (4)$ ;  $w_{\text{н}} \cdot 10^{-6} = 2 (1, 1')$ ;  $1 \text{ моль}/\text{кг} \cdot \text{сек} (3)$ ;  $0,5 (2)$  и  $3,7 \text{ моль}/\text{л} \cdot \text{сек} (4)$

рами. В явном виде эта величина приводится только в работе [4], но ее можно вычислить из экспериментальных данных, приведенных в [5] и [6], используя полученную в [7] константу скорости распада соседних гидроперекисных групп в окисляющем ПП (при  $130^\circ k_{\text{n}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ ).

Из табл. 3 видно, что значения  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$ , вычисленные из разных источников, практически совпадают. Поскольку разные авторы имели дело с заведомо разными образцами изотактического ПП, то из хорошей сходимости  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$  следует сделать вывод о том, что этот параметр слабо зависит от молекулярного веса, надмолекулярной структуры, технологии получения полимера и методики приготовления образцов и, следовательно, является объективной характеристикой окисляемости данного полимера.

Такой же вывод следует из сопоставления  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$  ПП и СЭП (табл. 2): чем выше содержание третичных связей С—Н в полимере, тем выше  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$ ; различия в молекулярном весе и надмолекулярной структуре играют здесь второстепенную роль.

**Окисление смесей ПП и ПЭ.** Смесь ПП с ПЭ готовили путем одновременного осаждения этих полимеров из их раствора в горячем хлорбензоле. Результаты опытов по инициированному окислению смесей ПП + ПЭ при  $107,5^\circ$  перекисью кумила показаны на рис. 3. Наблюдается линейный рост скорости инициированного окисления с ростом содержания ПП в смеси, совсем иная зависимость — для окисления СЭП (рис. 3).

Таблица 3  
Значения  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$  для изотактического ПП при  $130^\circ$

Инициатор	$w_{O_2'}$ моль/кг·сек	$k_2 [\text{RH}] / \sqrt{k_6}$	Литера- татура
Перекись бензоила	—	0,12	—
Динитрил азоизомасляной кислоты	—	0,15	[4]
Гидроперекисные группы окисляемого полимера ( $[\text{ROOH}] = 0,6 \text{ моль}/\text{кг}$ )	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,10	[5]
Гидроперекисные группы окисляемого полимера ( $[\text{ROOH}] = 0,3 \text{ моль}/\text{кг}$ )	$0,9 \cdot 10^{-3}$	0,12	[6]

Для сравнения были проведены опыты по инициированному окислению смеси двух углеводородов *n*-декана (аналог ПЭ) и изооктана (аналог ПП). Как видно из рис. 3, зависимость скорости окисления смеси от содержания изооктана носит явно нелинейный характер (на этой зависимости есть два экстремума). Таким образом, налицо существенное различие в сопряженном окислении твердых полимеров и сходных по строению углеводородов.

Сложный характер зависимости  $\omega_0$  от состава углеводородов обусловлен прежде всего различием в константах скорости реакции между вторичными и третичными перекисными радикалами [8]. Вторичные перекисные радикалы реагируют друг с другом быстрее, чем третичные перекисные радикалы. Поэтому небольшие добавки  $\alpha$ -декана к изооктану вызывают резкое уменьшение скорости реакции. Кроме того, третичные перекисные радикалы несколько менее активны в реакции продолжения цепи, чем вторичные.

Смесь ПП и ПЭ дает линейную зависимость  $\omega_0$  от доли ПП. Это коренным образом отличает окисление двух полимеров в твердой фазе от окисления углеводородов — аналогов в жидкой фазе. Наиболее вероятным представляется следующее объяснение.

В твердом полимере практически исключена диффузия перекисных макрорадикалов, а следовательно, и их взаимодействие при встрече в результате диффузии. Поэтому окислительная цепь в окисляющемся полимере развивается и обрывается локально в некотором микрообъеме. Если допустить, что при окислении полимера гидроперекисные группы возникают даже не по соседству, а удалены друг от друга на 5—10 метиленовых групп, то при длине окислительной цепи в 50 звеньев она займет микрообласть в 250—500 групп  $\text{CH}_2$ , что значительно меньше, чем объем одной макромолекулы (7000 звеньев для ПП и 3000 для ПЭ). Следовательно, цепочка успевает несколько раз возникнуть и оборваться, прежде чем она выйдет за пределы одной макромолекулы. Поэтому окисление смеси полимеров представляет собой сумму скоростей окисления макромолекул ПП и ПЭ, чем и объясняется линейная зависимость  $\omega_0$  от фракции ПП. Этот вывод подтверждается опытами по окислению смеси ПП и ПЭ, приготовленной просто смешением ПП и ПЭ. При таком смешении существует макроиноднородность смеси, и окисление идет заведомо порознь в частицах ПП и ПЭ. Скорость окисления такой смеси практически совпадает со скоростью окисления смеси полимера, полученной путем их совместного одновременного осаждения из раствора (рис. 3).

С выводом о локальном характере развивающейся окислительной цепочки в твердом полимере хорошо согласуется зависимость между  $\omega_0$  и количеством пропиленовых звеньев (третичных связей С—Н) в СЭП. В этом случае меняется от полимера к полимеру соотношение между третичными и вторичными перекисными радикалами внутри одной макромолекулы, и мы наблюдаем нелинейную зависимость  $\omega_0$  от третичных связей С—Н (рис. 3). Таким образом, окисление смеси полимеров, в отличие от окисления смеси углеводородов, не является сопряженным в силу локальности развития окислительной цепочки в твердом полимере.

## Выходы

Изучены кинетические закономерности инициированного окисления полипропилена (ПП) и сopolимеров этилена с пропиленом в твердом состоянии и вычислены отношения констант  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$ , где  $k_2$  и  $k_6$  — брутто-константы продолжения и обрыва цепей,  $[\text{RH}]$  — концентрация полимера.

Показано, что для инициированного окисления смеси полиэтилена и ПП выполняется аддитивность; скорость окисления смеси равна сумме скоростей окисления компонентов.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 III 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
2. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.

3. Ю. Е. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1812, 1969.
  4. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, H. Yu, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
  5. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
  6. I. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
  7. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 10, A-1, 71, 1972.
  8. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 39, 62, 1970.
- 

INITIATED OXIDATION OF POLYPROPYLENE,  
POLYETHYLENE-POLYPROPYLENE MIXTURE  
AND ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

*Yu. B. Shilov, E. T. Denisov*

Summary

The kinetic regularities of initiated oxidation in solid phase of polypropylene, polypropylene-polyethylene mixtures and ethylene-propylene copolymers of different composition have been studied. The ratios of the constants  $k_2[\text{RH}] / \sqrt{k_6}$  where  $k_2$  and  $k_6$  are apparent constants of chain propagation and termination, respectively, have been calculated. From comparison of initiated oxidation of polyethylene-polypropylene mixtures with oxidation of a mixture of hydrocarbons *n*-decane-isooctane, it is concluded that in solid polymer oxidation is of a local nature and one oxidation chain occupies a local volume which is less than the volume of a macromolecule.

---