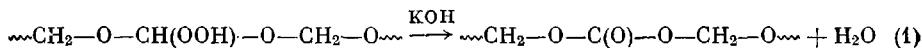


УДК 541.64 : 536.4 : 546.32

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОН
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИМЕРОВ**

E. Г. Атюмян, Е. С. Арutyunyan, А. Ф. Луковников

При исследовании термоокислительной деструкции сополимера триоксана с диоксоланом, имеющего в основном полиоксиметиленовое строение молекулы, было обнаружено, что небольшими добавками щелочей или других неорганических оснований можно на некоторое время полностью подавить термоокислительную деструкцию сополимера [1]. Было установлено, что роль щелочи не сводится к нейтрализации муравьиной кислоты, и высказано предположение, что ингибирующее действие ее связано с катализитическим разложением гидроперекисей полимера без образования радикалов и разрыва макромолекулы [2]:

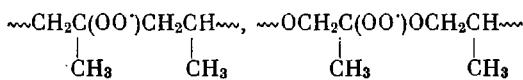


Однако такое предположение исключает возможность протекания разрыва макро-
 OO'

молекулы через распад перекисного радикала $\sim\text{OCH}_2\text{OCHOCH}_2\sim$, который, по всей видимости, происходит при окислительной деструкции полиоксиметиленов [3]. Если это так, то можно допустить взаимодействие щелочей и с перекисными радикалами.

Бесспорным остается факт, что активный центр, ответственный за расщепление макромолекулы, — перекисный радикал $\sim\text{OCH}(\text{OO}')\text{O}\sim$ или гидроперекись $\sim\text{OCH}(\text{OOH})\text{O}\sim$ — дезактивируется щелочью.

Строение активного центра окисления и деструкции полимера определяется строением макромолекулы. Так, активный центр может образовываться у вторичного или третичного атома углерода, может иметь в α -положении различные гетероатомы. Например, в молекулах полиэтилена, полизиленгликоля, полипропилена и полипропиленоксида активными центрами будут перекисные радикалы следующего строения: $\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}')\text{CH}_2\sim$, $\sim\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OO}')\text{OCH}_2\text{CH}_2\sim$



и соответствующие им гидроперекиси.

С целью выяснения особенностей взаимодействия щелочи с активными центрами деструкции полимеров различного строения мы исследовали влияние КОН на изменение молекулярного веса при окислении перечисленных выше полимеров.

Изучению зависимости реакционной способности перекисных радикалов полимеров от их строения посвящено очень мало работ. Считают, например, что реакционная способность всех перекисных радикалов, образовавшихся у третичного атома углерода, одинакова [4, 5]. Однако многочисленные экспериментальные данные по зависимости эффективности ингибиторов от их строения свидетельствуют о том, что в переходном состоянии реакции перекисного радикала с ингибитором существенную роль играют полярные резонансные формы, в которых происходит передача электронного заряда от ингибитора к пероксирадикалу [6]. В свете

этих представлений следует ожидать, что наличие гетероатома в α -положении к перекисному радикалу полимера должно сказаться на его реакционной способности.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Все использованные в работе полимеры подвергали очистке.

Полиэтилен низкого давления был получен на растворимом комплексном катализаторе. Его очищали переосаждением из кипящего хлорбензола, промывали метанолом и сушили в вакууме при 60–80°; молекулярный вес 125 000, $M_w/M_n = 2$.

Полиэтиленгликоль (промышленный) осаждали из бензола гептаном и сушили в вакууме; молекулярный вес 20 000.

Изотактический полипропилен (технический) очищали промывкой гептаном, затем растворяли в кипящем *m*-ксилоле, осаждали, промывали спиртом и сушили в вакууме при 50–60°; молекулярный вес ~ 200 000.

Полипропиленоксид получен полимеризацией окси пропилена с треххлористым железом в качестве катализатора. Полимер очищали переосаждением из подкисленного соляной кислотой горячего раствора в ацетоне ледяной водой. Сушили полимер в вакууме при комнатной температуре; молекулярный вес примерно 900 000.

Окисление полиэтилена, полиэтиленгликоля и полипропиленоксида проводили при 120° в растворе в хлорбензоле. В этих условиях окисление полиэтилена и полиэтиленгликоля не сопровождается спивкой макромолекул, а преобладают процессы деструкции. Через реакционную смесь пропускали кислород. Концентрация полимеров в растворе была 4,4 и 3 г/л соответственно. Для ускорения деструкции полиэтилена в раствор вводили инициатор — перекись кумила (концентрация 0,005 моль/л). Полиэтиленгликоль и полипропиленоксид окислялись достаточно легко без инициатора.

Окисление полипропилена проводили при 120 и 140° в твердой фазе при давлении кислорода 200 мм рт. ст. Использовали ампульную методику.

Щелочь вводили путем смачивания порошка полимера спиртовым раствором KOH с последующим удалением растворителя в вакууме. В случае полипропиленоксида необходимое количество щелочи вводили в раствор полимера в виде спиртового раствора (0,2 мл).

Деструкцию полимеров оценивали по числу разрывов, приходящихся на одну макромолекулу, по формуле [7]

$$S = \frac{1}{f} \{ ([\eta]_0 / [\eta]_t)^{1/\alpha} - 1 \},$$

где $f = \sqrt[1]{1 / (\alpha + 1)}$, α — показатель степени в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$, $[\eta]_0$ и $[\eta]_t$ — характеристическая вязкость исходного и подвергнутого деструкции полимера соответственно. Для полимеров с $M_w/M_n = 2$ $1/f \approx 1$ [8].

Характеристическую вязкость полиэтилена, полипропилена и полипропиленоксида определяли методом разбавления и экстраполяции приведенной логарифмической вязкости к нулевой концентрации. Для полиэтилена использовали хлорбензол, температура 110°. Для полипропилена растворителем служил декалин при 135°. В этих условиях для полиэтилена $\alpha = 0,625$ [9], для полипропилена — 0,64 [10].

Определение характеристической вязкости полиэтиленгликоля и полипропиленоксида проводили в хлорбензоле при 40 и 50° соответственно. Измерения характеристической вязкости полиэтиленгликоля проводили при одной концентрации, так как оказалось, что приведенная логарифмическая вязкость в интервале концентраций от 0,5 до 0,25 г/дл не изменяется. Полученное значение приведенной логарифмической вязкости приравнивали к характеристической вязкости полимера. Так как значения α для полиэтиленгликоля и полипропиленоксида во взятых растворителях неизвестны, то приводимые ниже числа разрывов для этих полимеров носят оценочный характер.

Результаты и их обсуждение

На рисунке представлены кинетические кривые увеличения числа разрывов при окислении полиэтилена, полипропилена, полиэтиленгликоля и полипропиленоксида как в отсутствие, так и в присутствии KOH. Отчетливо видно, что во всех случаях щелочь оказывает тормозящее действие на термоокислительную деструкцию полимеров. Однако характер этого действия различен. Так, в присутствии KOH в концентрации 0,2 ммол/г полимера или $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора полиэтиленгликоль в течение 3 час. практически не разрушается, в то время как в отсутствие щелочи деструкция полимера начинается сразу, и за три часа происходит около пяти разрывов в каждой макромолекуле.

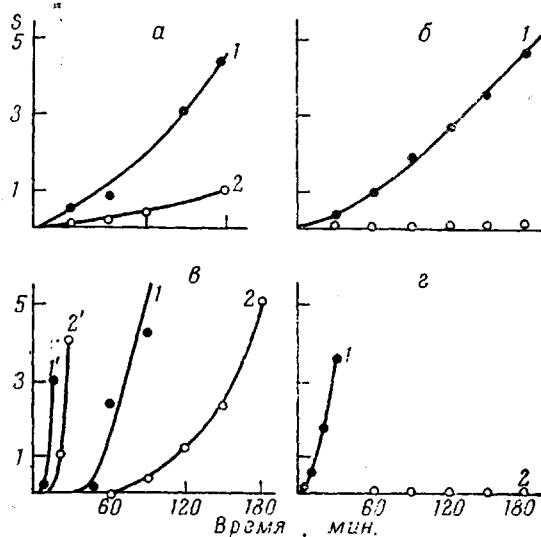
Для понижения скорости термоокисления полиэтилена нужны значительно большие концентрации KOH: $(1-5) \cdot 10^{-2}$ моль/л. По-видимому, это связано с наличием в системе инициатора, который обеспечивает значительно большую скорость инициирования окислительных цепей, чем в случае неинициированного окисления.

Торможение щелочью термоокислительной деструкции полипропилена (рисунок, б) можно наблюдать лишь при сравнительно низких температурах (не выше 120°). С повышением температуры тормозящий эффект практически исчезает. При 120° торможение щелочью тоже сравнительно невелико — KOH в концентрации 0,2 ммоль/г очень незначительно увеличивает период индукции разрушения полимера (с 45 до 60 мин.) и понижает скорость увеличения числа разрывов после периода индукции. Процесс разрушения макромолекул остается ускоренным.

В отличие от полипропилена термоокислительную деструкцию полипропиленоксида можно подавить полностью на значительное время (рисунок, г).

Поскольку щелочи разрушают гидроперекиси, можно было бы считать, что ингибирующий эффект их обусловлен этой реакцией. Однако взаимодействие щелочи с третичными гидроперекисями происходит с образованием активных радикалов [11], и в случае полипропилена и полипропиленоксида мы должны были бы наблюдать не торможение разрыва макромолекул, а ускорение этого процесса. Наблюдаемое торможение окислительного расщепления макромолекул этих полимеров позволяет предположить дезактивирующее действие щелочи на перекисные радикалы.

В случае полиэтилена и полиэтиленгликоля, где окисление сопровождается образованием вторичных гидроперекисей, тормозящее действие щелочи можно объяснить и катализитическим разрушением гидроперекиси, которое должно происходить без разрыва макромолекул (реакция (1)). Тем не менее



Влияние KOH на термоокислительную деструкцию полиэтилена (а), полиэтиленгликоля (б), полипропилена (в) и полипропиленоксида (г) при 120°:

1 — чистый полимер, 2 — в присутствии KOH, 1', 2' — при 140°

явные подтверждения взаимодействия щелочи с перекисными радикалами, проявляющиеся при торможении окисления полипропилена и полипропиленоксида, позволяют предполагать, что эта реакция щелочей является преобладающей.

Можно предположить также, что взаимодействие щелочи с перекисным радикалом сводится к восстановлению радикала до пероксианиона. Такой процесс вполне вероятен, поскольку сродство к электрону у гидроперекисного радикала (3,04 эв) выше, чем у гидроксильного (1,73 эв) [12]. Восстановление перекисного радикала приводит к обрыву кинетической цепи окисления и, как следствие, к торможению деструкции.

Приведенные данные показывают также, что тормозящее действие щелочи по-разному проявляется в полиолефинах и полиалкиленоксидах: в последних оно значительно эффективней. В этих случаях с помощью

щелочи окислительное расщепление макромолекул можно практически полностью подавить на значительное время.

Исходя из этих данных, мы можем предположить, что активный центр окислительной деструкции полимера, имеющий в α -положении атом кислорода, разрушается щелочью с гораздо большей скоростью, чем в отсутствие атома кислорода. Подтверждением сделанного предположения является тормозящее действие неорганических оснований на окисление циклогексанола [13]. При окислении вторичного спирта образуется перекисный радикал, имеющий в α -положении атом кислорода гидроксильной группы.

Интересно отметить, что щелочь является также эффективным ингибитором термоокислительной деструкции полiamидов [14], в которых реакционный центр образуется рядом с атомом азота.

Создается впечатление, что наличие атома с неподеленной парой электронов в α -положении к активному центру окисления и деструкции полимера способствует дезактивации этого центра щелочью.

Выводы

1. Добавки KOH тормозят расщепление макромолекул при окислении полиэтилена, полипропилена, полиэтиленгликоля и полипропиленоксида. Высказано предположение, что тормозящее действие щелочей обусловлено взаимодействием их с перекисными радикалами, в результате которого последние восстанавливаются до пероксициона.

2. Эффективность тормозящего действия щелочей значительно больше в полиалкиленоксидах; наличие атома кислорода в α -положении к активному центру окисления и деструкции способствует дезактивации последнего щелочью.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
22 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
2. Е. Г. Атовмян, Е. С. Арутюнян, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., Б12, 675, 1970.
3. В. А. Сухов, Л. А. Никитина, А. А. Батурина, А. Ф. Луковникова, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 808, 1969.
4. G. A. Russel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1047, 1956; G. A. Russel, R. C. Williamson, Там же, 86, 2364, 1965.
5. P. M. Norling, T. C. P. Lee, A. V. Tobolsky, Rubber Chem. and Technol., 38, 1198, 1965.
6. G. Scott, Chem. Ind., 1963, № 7, 271.
7. J. Mizutani, K. Jamamoto, S. Matsuoka, H. Ihara, Chem. High. Polymer Japan, 22, 97, 1965.
8. G. Glocke, Makromolek. Chem., 102, 94, 1967.
9. В. В. Харitonов, П. А. Иванченко, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б11, 688, 1969.
10. A. C. Ouapo, Ph. L. Mercier, J. Polymer Sci., C2, 309, 1968.
11. В. А. Симанов, М. С. Немцов, Ж. общ. химии, 30, 1420, 1960.
12. Энергия разрыва химических связей, Справочник, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 207.
13. А. Л. Александров, Е. Т. Денисов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2322.
14. A. Rieche, W. Schon, Kunststoffe, 57, 49, 1967.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF KOH ON THE THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS

E. G. Atovmyan, E. S. Arutyunyan, A. F. Lukovnikov

Summary

KOH additions hinder the cleavage of macromolecules during oxidation of polyethylene, polypropylene, poly(ethylene glycol) and poly(propylene oxide). The efficiency of hindering action is much greater in poly(alkylene oxides). It is suggested that the hindering action of alkalis is due to their interaction with peroxide radicals, which results in their reduction to peroxy-anion. The presence of a heteroatom with an unshared electron pair in the α -position in respect to the site of oxidation and degradation of polymer favors its deactivation by the alkali.