

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов,
Ю. А. Шляпников*

Окисление изотактического полипропилена (ПП) исследовано в большем числе работ [1—4], однако, как будет показано ниже, некоторые важнейшие детали механизма окисления остались невыясненными. Первым валентно-насыщенным продуктом окисления низкомолекулярных углеводородов является гидроперекись, образующаяся также при окислении ПП. В ходе реакции концентрация гидроперекиси меняется по закону

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = aw - k_{\text{разл}} [\text{ROOH}], \quad (1)$$

где α — выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода, $k_{\text{разл}}$ — эффективная константа скорости разложения гидроперекиси.

В низкомолекулярных углеводородах $\alpha \sim 1$ [5]. Экспериментально величину α можно определить по формуле (1), зная $k_{\text{разл}}$ и сопоставляя значение скорости поглощения кислорода w и концентрации ROOH в максимуме (т. е. при $d[\text{ROOH}]/dt=0$). Интегрируя уравнение (1) при $w=\text{const}$, находим

$$[\text{ROOH}]_t = [\text{ROOH}]_0 \exp(-k_{\text{разл}} t) + awk_{\text{разл}}^{-1} \{1 - \exp(-k_{\text{разл}} t)\} \quad (2)$$

Формула (2) также может быть использована для определения α .

Цель настоящей работы — определение величины α при окислении твердого ПП, а также изучение изменения свойств гидроперекиси по ходу окисления полимера.

Экспериментальная часть

Изотактический ПП ($M=70\,000$) использовали в виде пленок мелко- и крупносферолитной структуры. Толщина пленок 0,04 мм, что соответствует кинетической области: скорость реакции практически не меняется с толщиной образца до 0,06—0,08 мм.

Полимер очищали, как описано в [6], образцы прессовали в вакууме в течение 3 час., мелкосферолитный — на полированных стальных пластинках (затем быстро охлаждали от 230° до температуры жидкого азота), крупносферолитные — на стекле (охлаждение от 230 до 145° со скоростью 2 град/мин с выдержкой в течение 2 час. при 145°). Образцы имели характеристики: мелкосферолитные (после отжига при 130°): диаметр сферолитов ~10 мкм, кристалличность 59—61%, растворимость дифениламина 0,098 моль/кг при 60°; крупносферолитные ~300 мкм, 61—62% и 0,077 моль/кг соответственно. (Ниже численные значения величин будут приводиться парами: первое — для полимера мелкосферолитной структуры, второе — для крупносферолитной структуры.) Образцы окисляли в циркуляционной установке [7] или в ампулах. Гидроперекись анализировали иодометрически, летучие продукты хроматографически («роторак Q», 180 см, 80°).

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что ПП крупносферолитной структуры окисляется медленнее и с большим периодом индукции, чем мелкосферолитный, однако максимальные концентрации гидроперекисных групп (0,23 и 0,24 моль/кг) для обеих структур практически совпадают. Закон накопления метана и пропилена до некоторого момента времени (150 и 300 мин.) аналогичен закону поглощения O₂, затем скорость выделения этих газов возрастает.

На рис. 2 приведены начальные участки кривых поглощения кислорода. Для повышения чувствительности установки навески полимера в этих опытах были увеличены в пять и семь раз (до 0,5 и 0,7 г). В логарифмических координатах кривые трансформируются в прямые линии до 8 и 45 мин., т. е. могут быть описаны формулой $N = \text{const} \cdot \exp \varphi t$ (N — количество поглощенного кислорода) со значениями фактора самоускорения φ $8,7 \cdot 10^{-3}$ и $2,2 \cdot 10^{-3}$ сек^{-1} . Через некоторое время после начала реакции w становится постоянной, равной $6,6 \cdot 10^{-4}$ и $4,15 \cdot 10^{-4}$ $\text{моль}/\text{кг} \cdot \text{сек}$. Для изучения

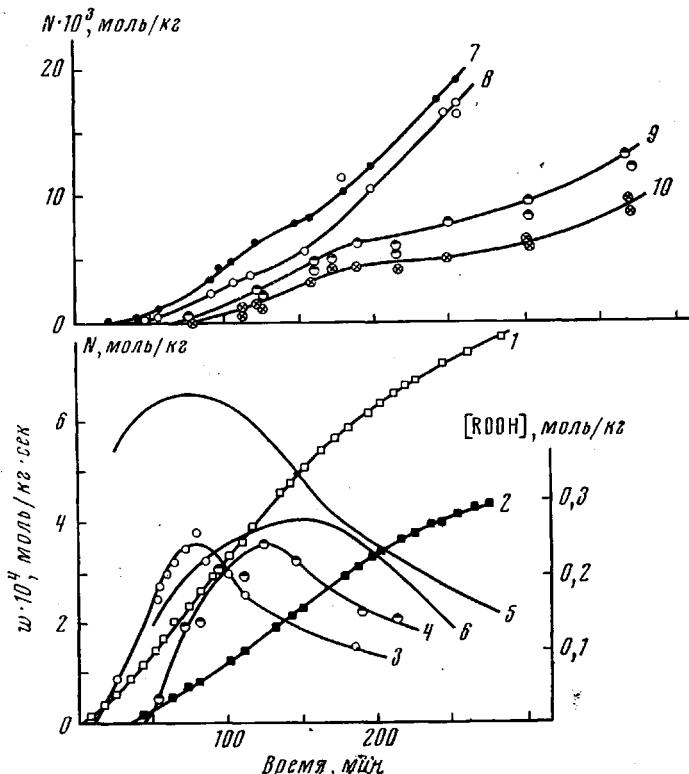


Рис. 1. Поглощение O_2 (1, 2), накопление гидроперекисей (3, 4), скорость поглощения кислорода (5, 6), образование метана (7, 9) и пропилена (8, 10) при окислении мелкосферолитного (1, 3, 5, 7, 8) и крупносферолитного (2, 4, 6, 9, 10) образцов ПП при 130° и $P_{O_2}=300$ тор. Здесь и на рис. 2—4 N — количество поглощенного или выделившегося вещества

кинетики разложения гидроперекисных групп окисленные образцы нагревали в вакууме при 130° . Как видно из рис. 3, гидроперекиси разлагаются по закону первого порядка с $k_{разл}=5,1 \cdot 10^{-4}$ и $2,8 \cdot 10^{-4}$ сек^{-1} , т. е. заметно изменяются в зависимости от надмолекулярной структуры полимера.

Используя полученные значения w , $k_{разл}$ и $[ROOH]_{\max}$ были вычислены значения α по формуле (1), которые оказались равными 0,21 и 0,23. Низкое значение α , равное 0,4 при $P_{O_2}=400$ тор, вычислено нами из данных работы [2]. Полученные по формуле (2) для разных точек значения α лежат в интервале 0,16—0,27. Таким образом, скорость образования гидроперекиси при окислении ПП составляет только $\sim 20\%$ от скорости поглощения кислорода.

Из рис. 4 видно, что инициирующая способность гидроперекиси в ходе ее разложения возрастает: выходы метана и пропилена, образующихся при мягком (100° , 1 час) повторном нагреве в вакууме неразложившейся гидроперекиси, являющиеся мерой выхода свободных радикалов [8], проходят через максимум. Кривые рис. 4 можно объяснить существова-

иением двух типов гидроперекиси



причем в вакууме выход свободных радикалов при распаде $(ROOH)_{II}$ должен быть значительно выше, чем при распаде $(ROOH)_1$. Изменение состава гидроперекисей по ходу окисления доказывается также отсутствием симметричности между концентрацией гидроперекиси и скоростями образования метана и пропилена в ходе окисления (рис. 1).

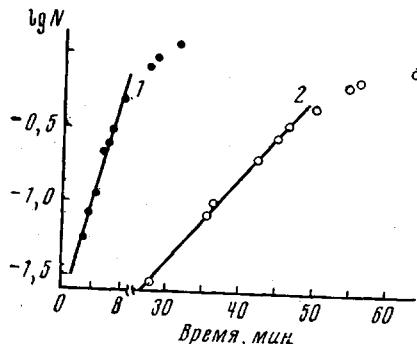


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость количества поглощенного кислорода от времени в начальной стадии окисления для мелкосферолитного (1) и крупносферолитного образцов (2) при 130° и $P_{O_2} = 300$ тор

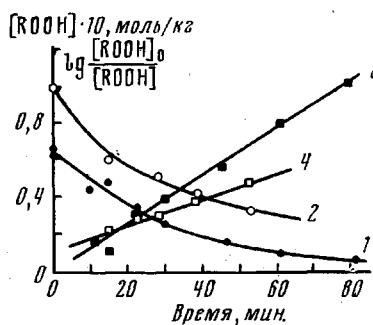


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $[ROOH]$ (1, 2) и $\lg [ROOH]_0 / [ROOH]$ (3, 4) от времени при прогревании в вакууме при 130° мелкосферолитного (1, 3) и крупносферолитного (2, 4) образцов изотактического ПП при повторном нагреве (100°, 1 час) неизложившейся гидроперекиси (мелкосферолитная структура)

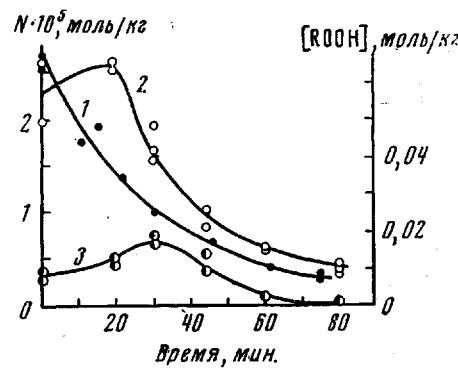
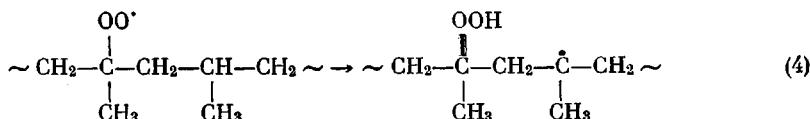


Рис. 4

Рассмотрим развитие цепной реакции окисления в твердом ПП. Радикал $R_cO_2^\cdot$, образовавшийся в макромолекуле, атакует, как правило, соседнее звено той же молекулы [9, 10].



Далее, образовавшийся срединный макрорадикал R_c^\cdot может присоединить кислород, образуя $R_cO_2^\cdot$, и если реакция будет распространяться по полимерной цепи в одном направлении, она приведет к образованию плотного блока из гидроперекисных групп, находящихся в β -положении по отношению одна к другой [3, 11]. Однако этот путь реакции не является единственным возможным, и наряду с ним возможны процессы эстафетной передачи цепи (реакция $R^\cdot + RH$ внутри макромолекулы, передача цепи на соседнюю макромолекулу (что, по-видимому, происходит сравнительно редко [9, 10]) и, наконец, атака радикалом R^\cdot или RO_2^\cdot уже образовавшейся гидроперекисной группы. Большой вероятностью последнего про-

цесса, т. е. инициированной гибелью значительной части гидроперекисных групп непосредственно после их образования, можно объяснить малую величину α (низкий выход устойчивой гидроперекиси и небольшую длину сохранившихся блоков).

Аналогичным процессом — цепным распадом гидроперекисей в блоках, идущим без изменения числа свободных радикалов, — можно объяснить и изменение свойств гидроперекисей в ходе их разложения: при распаде крупные блоки переходят в мелкие или одиночные гидроперекисные группы.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 750, 1963.
3. J. G. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.
4. C. R. Boss, J. G. W. Chien, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1543, 1966.
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 26, 416, 1957.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1218, 1962.
7. Б. А. Громов, Ю. А. Зубов, С. Г. Кирюшкин, А. П. Марьин, Н. Я. Рапопорт, В. И. Селихова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б15, 580, 1973.
8. Б. С. Пудов, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б9, 111, 1967.
9. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б9, 352, 1967.
10. И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 529, 1972.
11. F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4000, 1957.

УДК 541(64+24) : 539.107

ВЛИЯНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОЛИСТИРИЛЛИТИЕМ

Г. А. Андреева, А. В. Меркурьев

Ранее было установлено, что реакция полистириллития (PC^*) с высокомолекулярным ПММА в толуоле и ТГФ протекает много медленее, чем с модельным соединением — гидрированным мономером — в тех же условиях [1]. Уменьшение скорости реакции с участием полимеров обусловлено, по-видимому, различными эффектами, снижающими доступность сложноэфирных групп макромолекул.

Если скорость реакции низкомолекулярных фракций ПММА больше, чем высокомолекулярных, то предпочтительное взаимодействие PC^* с низкомолекулярными фракциями полидисперсного образца ПММА может оказать влияние на распределение полистирола (PC) между макромолекулами ПММА. Предполагали, что при изучении взаимодействия PC^* с искусственными смесями, составленными из ряда узких фракций ПММА, может быть выявлен этот эффект.

ПММА получали радикальным способом, фракционировали на узкие фракции и характеризовали в лаборатории Цветкова двумя независимыми методами: по характеристической вязкости и коэффициенту диффузии его растворов в хлороформе. Использовали фракции $M \cdot 10^{-3} = 100; 70; 50; 30; 20; 10$ и 5.

PC^* синтезировали обычным методом в стандартных условиях, дающих хорошую воспроизводимость молекулярных весов полученных полимеров [2]. Ранее для оценки молекулярного веса таких образцов PC были проведены опыты по определению коэффициента диффузии растворов PC в хлороформе [3, 4]. Молекулярный вес PC соста-