

УДК 541.64:547.439

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМАТОВ МЕТАЛЛОВ

Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов

Вискозиметрически исследована кинетика деструкции изотактического ПП (115°, инициатор – перекись кумила) в присутствии ингибиторов – диалкилдитиокарбаматов Ni, Zn, Pb, Cu, Bi. Скорость деструкции прямо пропорциональна концентрации перекисных радикалов. Обрывая цепи, карбаматы тормозят деструкцию; получена количественная характеристика их ингибирующего действия. Сравнение ингибирующего действия карбаматов на окисление (по поглощению кислорода) и деструкцию (по изменению ММ) показывает, что карбаматы тормозят деструкцию полимера сравнительно слабо. В отсутствие кислорода карбаматы не тормозят процессы деструкции.

Диалкилдитиокарбаматы металлов тормозят окисление углеводородов и карбоцепных полимеров, взаимодействуя с гидроперекисями и перекисными радикалами [1–5]. В работе [5] на основании изучения кинетики поглощения кислорода было изучено тормозящее действие семи диалкилдитиокарбаматов при окислении изотактического ПП. Было показано, что эти ингибиторы энергично обрывают цепи по реакции с перекисными радикалами: одна молекула карбамата обрывает три цепочки (в атмосфере кислорода). Так как изменение молекулярной массы полимера в ходе окисления является важной характеристикой окислительной деструкции полимера, то в настоящей работе предпринято сравнительное изучение этого показателя при окислении ПП в присутствии карбаматов металлов, для которого литературные данные отсутствуют.

ПП, дибутилдитиокарбаматы никеля и цинка (ДБК Ni и ДБК Zn), диэтилдитиокарбаматы Ni, Cu и Pb (ДЭК Ni, -Cu, -Pb), диметилдитиокарбамат Bi (ДМК Bi) и инициатор – перекись кумила (ПК) очищали, как описано в работе [5]. Образцы, содержащие ПК и карбаматы, готовили по методике, описанной там же. Для проведения деструкции ПП образцы выдерживали при 115° в токе кислорода или аргона. По ходу опыта отбирали пробы, каждую пробу отмывали серным эфиrom от ПК и карбаматов и высушивали под вакуумом при комнатной температуре, после чего определяли $[\eta]$ каждой пробы в декалине при 135° в атмосфере аргона на вискозиметре Уббеледе. Молекулярную массу ПП в ходе деструкции вычисляли, используя уравнение Марка – Хаувинка $[\eta] = kM^\alpha$ (где $k = 1 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ [6]). Для исходного ПП $M = 26 \cdot 10^4$. По кинетическим кривым падения ММ в ходе деструкции проводили расчет среднего числа разрывов С–С–связей полимерной цепи s по формуле $s = \beta(M_0/M_s - 1)$ [7] (где M_0 и M_s – молекулярная масса полимера до и после деструкции, β – коэффициент, зависящий от ММР). Так как для нашего полимера ММР неизвестно, для того чтобы оценить β , мы поступали следующим образом. Проводили деструкцию ПП с известным ММР ($M_w/M_n = 3,5$, по данным Дегтяревой), для которого $\beta = 0,54$, и совмещали кинетическую кривую роста числа разрывов с соответствующей кривой для нашей партии ПП. Такое совмещение дает для данного ПП $\beta = 0,41$. Это значение мы использовали в дальнейшем для расчетов. По начальным наклонам кинетических кривых $s(t)$ были вычислены начальные скорости деструкции w_0 . Скорость поглощения кислорода при окислении ПП измеряли на манометрической установке.

Как видно из рис. 1, ДБКNi практически полностью тормозит как поглощение кислорода, так и деструкцию при автоокислении ПП ($T = 115^\circ$, $P_{O_2} = 1$ ат). Так как при автоокислении в ходе опыта изменяется как ско-

рость инициирования, так и концентрация ингибитора, то для получения количественных кинетических характеристик использовали режим инициированного окисления. В отсутствие карбаматов инициированная (инициатор — ПК) деструкция идет сначала с постоянной скоростью, затем ускоряется (рис. 2, кривая 4): вначале деструкция идет на макрорадикалах, которые возникают при атаке ПП радикалами инициатора, затем наблюдалось ускорение вызвано, вероятнее всего, образовавшимися гидроперекисными группами (POOH) и образующимися из них радикалами PO^{\cdot}

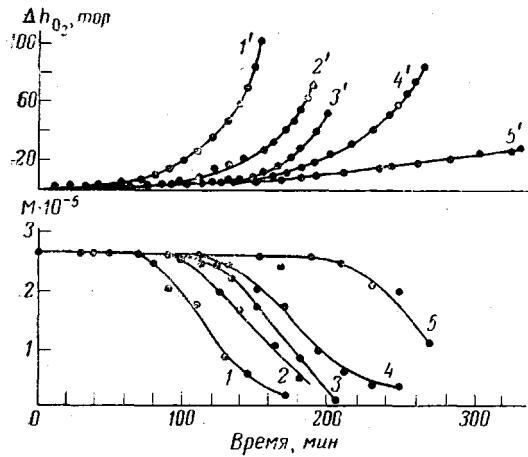


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода ($1'-5'$) и падения ММ ($1-5$) при автоокислении ПП в присутствии 0 (1, 1'), $5 \cdot 10^{-5}$ (2, 2'), $1 \cdot 10^{-4}$ (3, 3'), $2,5 \cdot 10^{-4}$ (4, 4'), $5 \cdot 10^{-4}$ (5, 5') моль/кг ДБК Ni

Рис. 2. Кинетические кривые падения ММ при инициированной деструкции ПП (115° , $[\text{ПК}] = 0,1$ моль/кг):

1 — в токе аргона при $[\text{ДБКNi}] = 0$ ($1'$), $1,5 \cdot 10^{-4}$ ($1''$) и 10^{-3} моль/кг ($1'''$), 2 — на воздухе, 3 — в токе кислорода, 4 — изменение s во времени

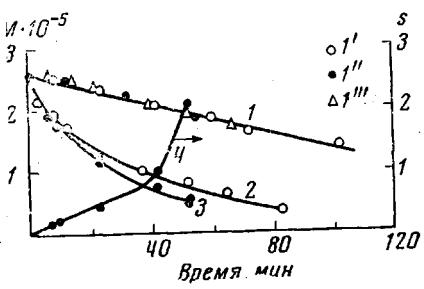


Рис. 2

[8]. Деструкция наблюдается как в присутствии кислорода, так и в атмосфере аргона (рис. 2), т. е. разрыв С—С-связей происходит и на стадии алкильных, и на стадии перекисных радикалов. Перекисные радикалы деструктируют, однако, гораздо быстрее: w_s в присутствии кислорода значительно (в 6,5 раза) выше, чем в атмосфере аргона (рис. 2), а значения w_s при $P_{\text{O}_2}=1$ ат почти не отличаются от w_s при $P_{\text{O}_2}=0,2$ ат.

Как показал эксперимент, введение ДБКNi в концентрациях ($1-4$) $\cdot 10^{-3}$ моль/кг снижает деструкцию при окислении ПП, но не тормозит ее в аргоне (рис. 2). Так как в отсутствие кислорода из полимера образуются только алкильные макрорадикалы, то независимость w_s от присутствия карбамата (КБМ) в атмосфере аргона свидетельствует о том, что изученные карбаматы с алкильными макрорадикалами не реагируют, точнее — скорость этой реакции существенно ниже скорости рекомбинации алкильных радикалов в полимере. Такой вывод согласуется с аналогичным выводом, сделанным в работе [5] на основании данных по кинетике поглощения кислорода. Сравнение кинетики деструкции в присутствии карбамата и ионола показывает, что при соизмеримой длительности периодов индукции ионол тормозит деструкцию более полно, чем карбамат (рис. 3, кривые 3 и 3', 5 и 5'). Коэффициенты ингибирования f , определенные по периодам индукции кинетических кривых изменения числа разрывов полимерной цепи s , совпадают со значениями f , определенными в работе [5].

Как видно из рис. 3, с увеличением концентрации карбамата скорость деструкции уменьшается (при $w_s=\text{const}$). Опыты по инициированной термоокислительной деструкции в отсутствие карбаматов показали, что $w_s \approx$

$\approx \sqrt{w_i}$, что свидетельствует о мономолекулярном распаде PO_2 по С—С-связи. Так, например, при $[\text{ПК}] = 0,1$ моль/кг $w_s = 12,5 \cdot 10^{-2}$ г-экв/кг·сек, а при $[\text{ПК}] = 0,02$ моль/кг $w_s = 5 \cdot 10^{-7}$ г-экв/кг·сек ($T = 115^\circ$, $P_{\text{O}_2} = 1$ ат). Такой же

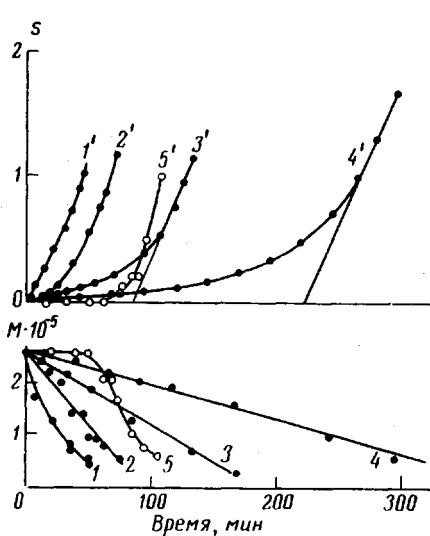


Рис. 3

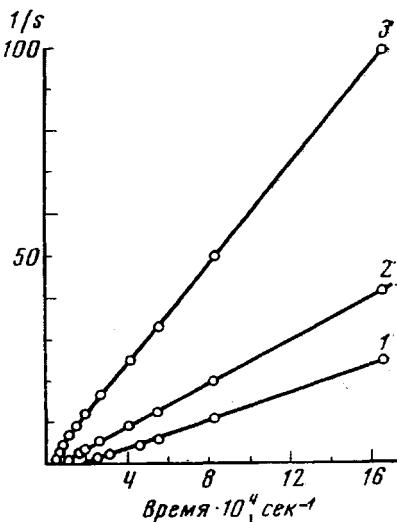


Рис. 5

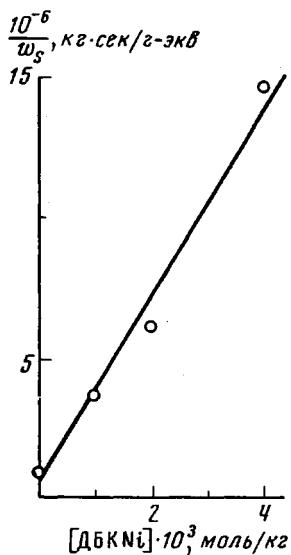


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые падения ММ (1-5) и роста числа разрывов (1'-5') при инициированном окислении ПП в присутствии 0 (1, 1'), $1 \cdot 10^{-3}$ (2, 2'), $2 \cdot 10^{-3}$ (3, 3'), $4 \cdot 10^{-3}$ (4, 4') моль/кг ДБК Ni и $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ионола (5, 5') (115° , $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, $[\text{ПК}] = 0,1$ моль/кг, $w_i = 8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек)

Рис. 4. Зависимость $1/w_s$ от $[\text{ДБК Ni}]$ при инициированной термоокислительной деструкции ПП (115° , $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, $[\text{ПК}] = 0,1$ моль/кг и $w_i = 8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек).

Рис. 5. Спрямления кинетических кривых роста числа разрывов при инициированной деструкции ПП в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ (1), $2 \cdot 10^{-3}$ (2) и $4 \cdot 10^{-3}$ (3) моль/кг ДБК Ni (Условия см. рис. 4)

вывод сделан ранее авторами в работе [9], где показано, что при инициированном окислении ПЭ в твердой фазе деструкция идет в основном при мономолекулярном распаде перекисных радикалов. Следовательно, есть основания считать, что для начальной стадии, пока вклад POOH -групп в деструкцию незначителен, скорость деструкции $w_s = k_s [\text{PO}_2]$.

Карбаматы, как было показано в работе [5], обрывают цепи по реакции с перекисными радикалами, поэтому

$$w_i = f k_i [\text{PO}_2] \cdot [\text{КБМ}] \quad \text{и} \quad w_s = \frac{k_s w_i}{f k_i [\text{КБМ}]} \quad (1)$$

Такая зависимость w_s от концентрации карбамата (рис. 4) и w_s от w_i выполняется на опыте. При постоянной $[ДБКNi] = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $[ПК] = 0,1$ моль/кг $w_s = 2,8 \cdot 10^{-7}$ г-экв/кг·сек, а при $[ПК] = 0,02$ моль/кг $w_s = 0,4 \cdot 10^{-7}$ г-экв/кг·сек, т. е. скорость деструкции прямо пропорциональна w_i , что подтверждает справедливость формулы (1) и вывод о том, что как деструкция, так и обрыв цепей идут на перекисных радикалах. По начальным скоростям деструкции можно оценить значение отношения k_7/k_s . Это же отношение можно определить из спрямления кривой $s(t)$ в координатах $(1/s) - (1/t)$ аналогично тому, как это делалось в работе [5].

Эффективность диалкилдиокарбаматов металлов при термоокислительной деструкции ПП

$(115^\circ; P_{O_2} = 1$ атм; $[ПК] = 0,1$ моль/кг; $w_i = 8,5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек,
 $w_{O_2}^0 = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·сек)

Карбамат	$[КБМ] \cdot 10^3$, моль/кг	$w_s \cdot 10^7$, г-экв/кг·сек	$(k_7/k_s) \cdot 10^{-3}$	$(k_7/k_s) \cdot 10^{-3}$	$(k_7/k_s) \cdot 10^{-3}$ [5]	$(k_7/k_s) \cdot$ $\cdot [РН]^{***}$
ДБКNi	0	12,5	—	—	7,1	0,03
	1	2,8	0,9	4,3		0,27
	2	1,7	0,8	1,1		0,29
	4	0,7	1,1	1,2		0,27
ДЭКNi	1	2,4	1,3	1,3	11,0	0,39
ДБКZn	1	2,4	1,3	1,3	12,0	0,42
ДЭКРb	1	0,7	4,3	—	8,2	0,09
ДЭКСu	3	3,2	0,9	—	7,6	0,39
ДМКВi	1	1,3	3,3	—	—	—

* По начальным участкам прямых.

** По спрямленным.

*** $[РН] = 22$ моль/кг — концентрация мономерных звеньев ПП.

Как видно из рис. 5, начальные участки кинетических кривых $s(t)$ хорошо спрямляются в обратных координатах, а полученные таким образом k_7/k_s (k_7 относится к реакции $P_{O_2} + КБМ$; $\Delta(1/s) - \Delta(1/t) = fk_7 [КБМ]/k_s w_i$) хорошо согласуются со значениями, вычисленными по формуле (1) (таблица). Используя измеренные в работе [5] значения отношения k_7/k_2 для изученных карбаматов, можно найти отношение $k_s/k_2[РН]$. Оказывается, что в ингибионном карбаматами окислении ПП на каждые три акта продолжения цепи приходится примерно один акт разрыва С—С-связи. Удивительно, что в окислении без карбамата один акт разрыва С—С-связи приходится ~ на 30 актов продолжения цепи. Если сравнивать удельные скорости разрыва С—С-связи в присутствии карбаматов и без них, то оказывается, что w_s/w_0 , в присутствии карбамата больше, чем w_s/w_0 , в отсутствие, т. е. карбаматы, тормозя окисление (и снижая таким образом деструкцию), способствуют деструкции, если сравнивать количество разрывов С—С-связей по отношению к количеству поглощенного кислорода. О том, что карбаматы сравнительно плохо тормозят деструкцию, свидетельствует сравнение их с ионолом (рис. 3). Возможно, это связано с реакцией карбаматов с гидроперекисными группами, так как известно, что карбаматы весьма активно реагируют с гидроперекисями с образованием радикалов, вероятнее всего аллоксильных, которые склонны к распаду с разрывом С—С-связи [8].

Отделение института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Шхиянц, Е. И. Маркова, Н. В. Воевода, В. В. Шер, П. И. Санин, Нефтехимия, 9, 616, 1969; 11, 910, 1971.
 2. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 13, 298, 1973.
 3. А. Н. Зверев, В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2437.
 4. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 135, 1975.
 5. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A17, 2112, 1975.
 6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
 7. G. Glockner, Makromolek. Chem., 102, 94, 1967.
 8. E. M. Bevilacqua, E. S. English, J. S. Gall, J. Appl. Polymer Sci., 81, 4548, 1959.
 9. П. А. Иванченко, Б. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 13, 218, 1972.
-