

УДК 541.64:542.943

АВТООКИСЛЕНИЕ РАСПЛАВА ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ*Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Акутин М. С.,
Кашина Г. Н.*

Изучено автоокисление полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) при 140–170° в кинетической области. Толщина пленок 14–50 мкм в условиях независимости скорости окисления от давления кислорода $P_{O_2}=300$ –600 тор. На основе расчета кинетической схемы жидкофазного окисления получены теоретические уравнения для кинетики поглощения кислорода, накопления гидроперекиси, а также кинетические критерии для оценки δ -вероятности разветвления при распаде гидроперекиси. Анализом литературных данных и собственных экспериментальных результатов показано, что автоокисление ПЭНП количественно описывается схемой жидкофазного окисления. Гидроперекись ПЭНП разлагается на радикалы по О–О–связи с коэффициентом $\delta \approx 1$, константа ее распада $k_3=2,5 \cdot 10^{14} e^{-35000/RT}$. Максимальная скорость поглощения кислорода имеет энергию активации $E=30$ ккал, а значения w в интервале температур 140–160 близки к соответствующим значениям η -декана.

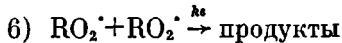
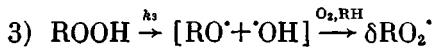
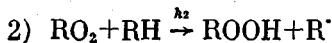
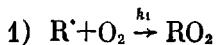
Термоокисление полиолефинов в расплаве изучено недостаточно. В настоящее время установлено, что подобно жидкофазному окислению углеводородов этот процесс проходит через образование гидроперекиси; основными кислородсодержащими продуктами является вода и карбонильные соединения [1], распад гидроперекиси происходит мономолекулярно и по цепному механизму [2].

В противоположность окислению полимеров в твердой фазе [3, 4], в расплаве не отмечено существенных отличий от жидкофазного окисления углеводородов. Однако в этой проблеме, решение которой имеет большое практическое значение, не существует достаточной ясности. Можно полагать, что значительная вязкость расплава полимера по сравнению с углеводородами приведет к замедлению бимолекулярных реакций продолжения и обрыва цепи и, следовательно, к уменьшению соответствующих констант. Диффузия радикалов и кислорода в расплаве также будет затруднена и это должно было бы сопровождаться уменьшением коэффициента δ – выхода радикалов в объем при разветвлении.

В настоящей работе проведено количественное исследование кинетики автоокисления разветвленного ПЭ и экспериментальные данные сопоставлены с теоретическими, полученными из схемы жидкофазного окисления.

Окислению подвергали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 108 02-20. Полимер очищали от низкомолекулярных примесей переосаждением из горячего (85°) толуольного раствора в 10-кратном избытке метанола. Пленки из ПЭНП получали с помощью горячего прессования при 180°, $P=140$ кГ/см². Скорость окисления измеряли на статической манометрической установке по падению давления кислорода. Летучие продукты поглощались силикателем и CaO. Чувствительность установки составляла $2 \cdot 10^{-7}$ молей O₂. Окисление проводили в кинетической области – толщины пленок 15–40 мкм, давление кислорода $P_{O_2}=300$ –600 тор, 140–170°. В этих условиях скорость поглощения кислорода не зависела от толщины пленок и давления.

Автоокисление органических веществ проходит через следующие стадии: *



Это обычная схема жидкофазного окисления. Однако, как показало сопоставление с экспериментальными данными, она количественно описывает закономерности окисления ПЭНП в расплаве.

Расчет схемы проводили в обычных предположениях — для случаев $\delta \approx 1$ и $\delta \ll 1$. Результаты расчета показаны в табл. 1.

Приведенные в этой таблице теоретические выражения позволяют получить формулы для определения основных параметров автоокисления по экспериментальным данным и сделать выбор между тем или иным вариантом характера окисления ($\delta \ll 1$ или $\delta \approx 1$) (табл. 2).

Теоретические кинетические кривые поглощения O_2 представляют собой функции, асимптотически стремящиеся к прямой, которая имеет угловой коэффициент w_{\max} и отсекает на оси абсцисс (времени) отрезок t_0 ,

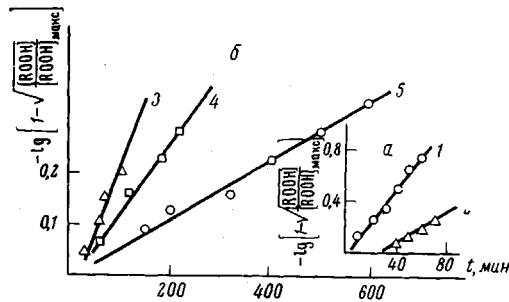


Рис. 1. Кинетика накопления гидроперекиси в координатах $-lg(1 - [ROOH]/[ROOH]_{\max}) - t$ ПЭНП по данным работы [1] (1) и *n*-декана по данным работы [6] (2—5) при 157 (1), 150 (2), 140 (3), 130 (4) и 120° (5)

а на оси ординат — $[O_2]_{t=0} = -w_{\max} t_0$. Последние величины служат естественным масштабом для перевода кинетических уравнений к безразмерному виду.

Время t_0 , которое легко определяется по экспериментальным данным, можно назвать интегральным периодом индукции. Оно определяется не чувствительностью измерительного прибора, как обычный период индукции, а константой брутто-распада разветвляющего агента — гидроперекиси.

Сходные выражения для кинетики накопления гидроперекиси (табл. 1) были получены Пудовым с соавторами [5] и количественно подтверждены при автоокислении твердого ПП. Легко видеть, что при разложении экспоненциальных зависимостей в степенные ряды для начальной стадии реакции теоретические кинетические кривые для $\delta \ll 1$ и $\delta \approx 1$ будут аппроксимироваться квадратичными параболами, что и наблюдалось в работе [5]. На рис. 1 показана кинетическая кривая накопления гидроперекиси ПЭНП по данным работы [1], построенная в соответствующих координатах

* Здесь опущено зарождение цепей, поскольку его скорость даже на самых малых степенях превращения значительно меньше скорости разветвления.

Таблица 1

Теоретические зависимости при автоокислении

| Выражение | $[ROOH]_{\max}$ | $[RO_2^{\cdot}]_{\max}$ | $[ROOH]_t$ | $[RO_2^{\cdot}]_t$ | w_{\max} | w_{O_2} |
|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------|--|--|--|--|
| Общее выражение | $\frac{\delta k_2 [RH]^2}{k_3 k_6}$ | $\frac{\delta k_2 [RH]}{k_6}$ | $[ROOH]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2$ | $[RO_2^{\cdot}]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})$ | $\delta (1 + \delta) \frac{k_2^2 [RH]^2}{k_6}$ | $\frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_6} [1 - e^{-\frac{k_3}{2} t} + \delta (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2]$ |
| $\delta \ll 1$ | $\frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_3 k_6}$ | $\frac{\delta k_2 [RH]}{k_6}$ | $[ROOH]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2$ | $[RO_2^{\cdot}]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2$ | $\frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{k_6}$ | $2w_{\max} \left(\frac{k_3}{2} t - 1 + e^{-\frac{k_3}{2} t} \right)$ |
| $\delta \approx 1$ | $\frac{k_2^2 [RH]^2}{k_3 k_6}$ | $\frac{k_2 [RH]}{k_6}$ | $[ROOH]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})^2$ | $[RO_2^{\cdot}]_{\max} (1 - e^{-\frac{k_3}{2} t})$ | $\frac{2k_2^2 [RH]^2}{k_6}$ | $w_{\max} (2k_3 t - 5 + 2k_3 + 6e^{\frac{k_3}{2} t} - e^{-k_3 t})$ |

Таблица 2

Уравнения для анализа экспериментальных данных

| Выражение | Теоретическая кинетическая кривая поглощения кислорода | t_0 | w_{\max}^{ROOH} | $\frac{w_{O_2}^{max}}{w_{\max}^{ROOH}}$ | Теоретическая кинетическая кривая в безразмерных координатах $(\pi = \frac{[O_2] t}{w_{\max}^{ROOH} t_0}, \tau = t/t_0)$ |
|--------------------|---|-------------------|------------------------------------|---|---|
| $\delta \ll 1$ | $\frac{2w_{\max}}{k_3} \left(\frac{k_3}{2} t - 1 + e^{-\frac{k_3}{2} t} \right)$ | $\frac{2}{k_3}$ | $\frac{\delta k_2^2 [RH]^2}{4k_6}$ | 4 | $\pi = \tau - 1 + e^{-\tau}$ |
| $\delta \approx 1$ | $\frac{w_{\max}}{k_3} (2k_3 t - 5 + 6e^{\frac{k_3}{2} t} - e^{-k_3 t})$ | $\frac{2,5}{k_3}$ | $\frac{k_2^2 [RH]^2}{4k_6}$ | 8 | $\pi = \tau - 1 + \frac{6}{5} e^{-\frac{5}{4}\tau} - \frac{1}{5} e^{-\frac{5}{2}\tau}$ |

так (см. табл. 2). Экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой линией, проходящей через начало координат. Накопление гидроперекиси при окислении *n*-декана на начальных стадиях реакции [6] подчиняется той же зависимости, однако кинетика образования и расходования ROOH сама по себе не дает возможности оценить величину δ . В рамках рассматриваемой схемы это может быть сделано тремя способами: 1) описанием экспериментальных данных с помощью теоретических кинетических кривых; 2) вычислением k_3 по t_0 и сравнением с величиной, найденной независимым методом; 3) по отношению максимальных скоростей окисления и накопления гидроперекиси.

На рис. 2, *a* показаны кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПЭНП, которые имеют вид, характерный для автокатализических процессов. Теоретические кривые $\pi=f(\tau)$, как видно из рис. 2, *b*, представляют собой функции, асимптотически приближающиеся к прямой $\pi=\tau-1$. Кривизна функции для случая $\delta \approx 1$ заметно больше, и все полученные экспериментальные данные лучше аппроксимируются кривой, рассчитанной в предположении $\delta \approx 1$, а не $\delta \ll 1$ (рис. 2, *c*).

Второй и третий из предложенных способов оценки δ могут быть проверены использованием данных работы [1]. В табл. 3 приведены резуль-

Таблица 3
Величина константы брутто-распада ROOH ПЭНП при 157° по данным работы [1] $k_3 \cdot 10^3$ сек⁻¹

| Способ определения | Константа накопления ROOH | Из t_0 | $\frac{w_{\text{макс}}}{[ROOH]_{\text{макс}}}$ |
|--------------------|---------------------------|----------|--|
| $\delta \ll 1$ | 1 | 0,88 | 2,46 |
| $\delta \approx 1$ | 1 | 1,12 | 1,23 |

таты расчета брутто-константы распада гидроперекиси ПЭНП тремя независимыми методами — из кинетической кривой накопления, по величине интегрального периода индукции t_0 и из отношения $w_{\text{макс}}^{O_2}/[ROOH]_{\text{макс}}$.

Величины констант, вычисленные в предположении $\delta \approx 1$, практически совпадают, в то время как расчет констант для случая $\delta \ll 1$ дает сильно различающиеся результаты.

Отношение максимальных скоростей окисления и накопления гидроперекисей также может быть использовано для оценки δ . Если $w_{\text{макс}}^{O_2}/w_{\text{макс}}^{\text{РООН}} = 4$, то $\delta \ll 1$, если же $w_{\text{макс}}^{O_2}/w_{\text{макс}}^{\text{РООН}} = 8$, то $\delta \approx 1$. По данным работы [1] $w_{\text{макс}}^{O_2}/w_{\text{макс}}^{\text{РООН}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг·сек}}{1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг·сек}} = 8,9$.

Таким образом, в противоположность предположениям авторов [1], при окислении ПЭНП в расплаве и $P_{O_2}=600$ тор величина δ близка к единице. При окислении ПП [5] это отношение изменяется от 6,5 до 8,0 при различных температурах и давлениях кислорода, найденных авторами независимым способом в полном соответствии с довольно высоким коэффициентом δ . При жидкофазном окислении *n*-декана наблюдаются, по нашим оценкам, сравнительно низкие $\delta \approx 0,1 \pm 0,05$ [7, 8] (130°) и отношения $w_{\text{макс}}^{O_2}/w_{\text{макс}}^{\text{РООН}}$ изменяются от 3,5 до 4,5 при разных температурах.

На рис. 3 показана зависимость максимальной скорости окисления ПЭНП и константы распада его гидроперекиси, рассчитанной по t_0 , от температуры. Для сравнения приведены аналогичные данные для *n*-декана [6], ПЭ [10], ПП в твердой фазе [5].

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода:

a — экспериментальные; $T, ^\circ\text{C}$: 170 (1), 160 (2), 150 (3), 140 (4); *b* — теоретические: 1 — $\delta \ll 1$; 2 — $\delta \approx 1$; точки — экспериментальные данные одного из опытов при 160° ; *в* — тоже, что и *b*, но в другом масштабе

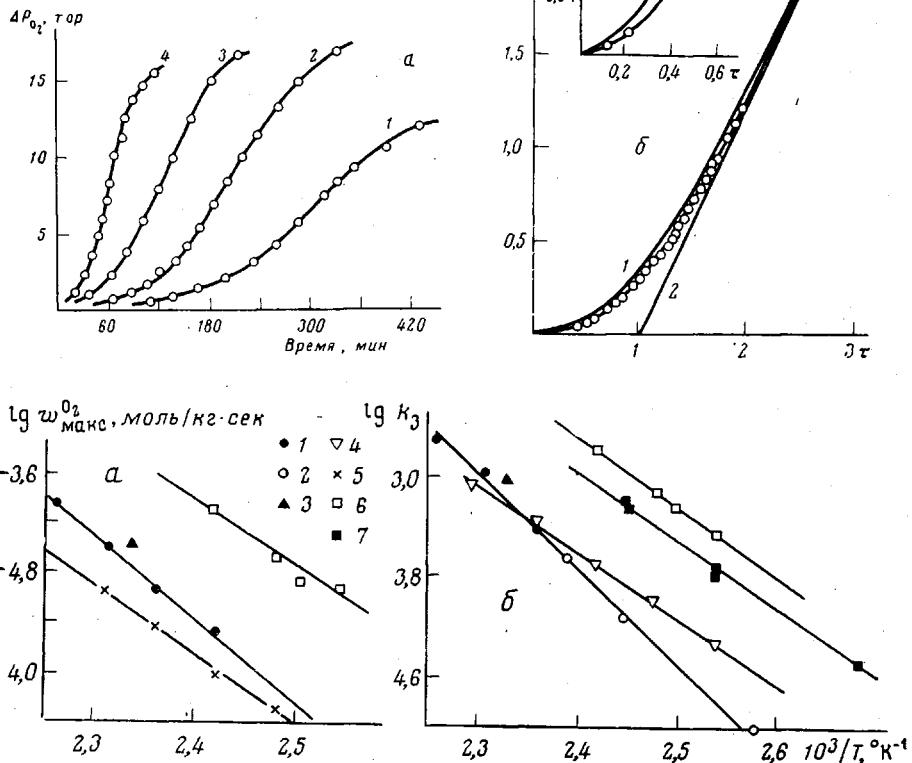


Рис. 3. Температурные зависимости максимальной скорости поглощения O_2 (*a*) и брутто-константы распада гидроперекиси (*б*) при автоокислении:

1—3 — ПЭНП в расплаве; 4, 5 — η -декан; 6 — ПП в твердой фазе; 7 — ПЭ в твердой фазе по данным настоящей работы [1], [2] (2), [1] (3), [6] (4), [8] (5), [5] (6) и [12] (7)

Следует отметить, что энергия активации окисления ПЭНП отличается от соответствующих величин для η -декана (30 ккал/моль) [9] и ПП (25 ккал/моль) (рис. 3, *a*). Однако сами скорости для ПЭНП и η -декана близки (различаются не более чем в 2 раза), в то время как для ПП величины превышают на порядок соответствующие значения ПЭНП.

Аналогично энергии активации брутто-распада гидроперекисей для ПЭНП $E_a=35$ ккал/моль, а для η -декана, ПЭ и ПП в твердой фазе — 25 ккал/моль. Уравнение $k_3=4,6 \cdot 10^{14} \exp(-35000/RT)$ имеет параметры, характерные для мономолекулярной реакции разрыва О—О-связи с образованием двух радикалов. Более низкие энергии активации брутто-распада гидроперекиси, наблюдавшиеся и для жидкофазного окисления, и для окисления полиолефинов в растворе и в твердой фазе ($5,6 \cdot 10-12$), свидетельствуют о том, что эта реакция проходит здесь более сложным путем: либо бимолекулярно с участием RH, либо по реакции с радикалами. Такое предположение в большинстве случаев доказано экспериментально. Следует отметить, что константы распада перекисей полимеров в твердом состоянии существенно больше, чем константы распада перекисей низкомолекулярного углеводорода. Подобное явление наблюдалось и в работе [11], где в качестве низкомолекулярного аналога изучался сквален. В то

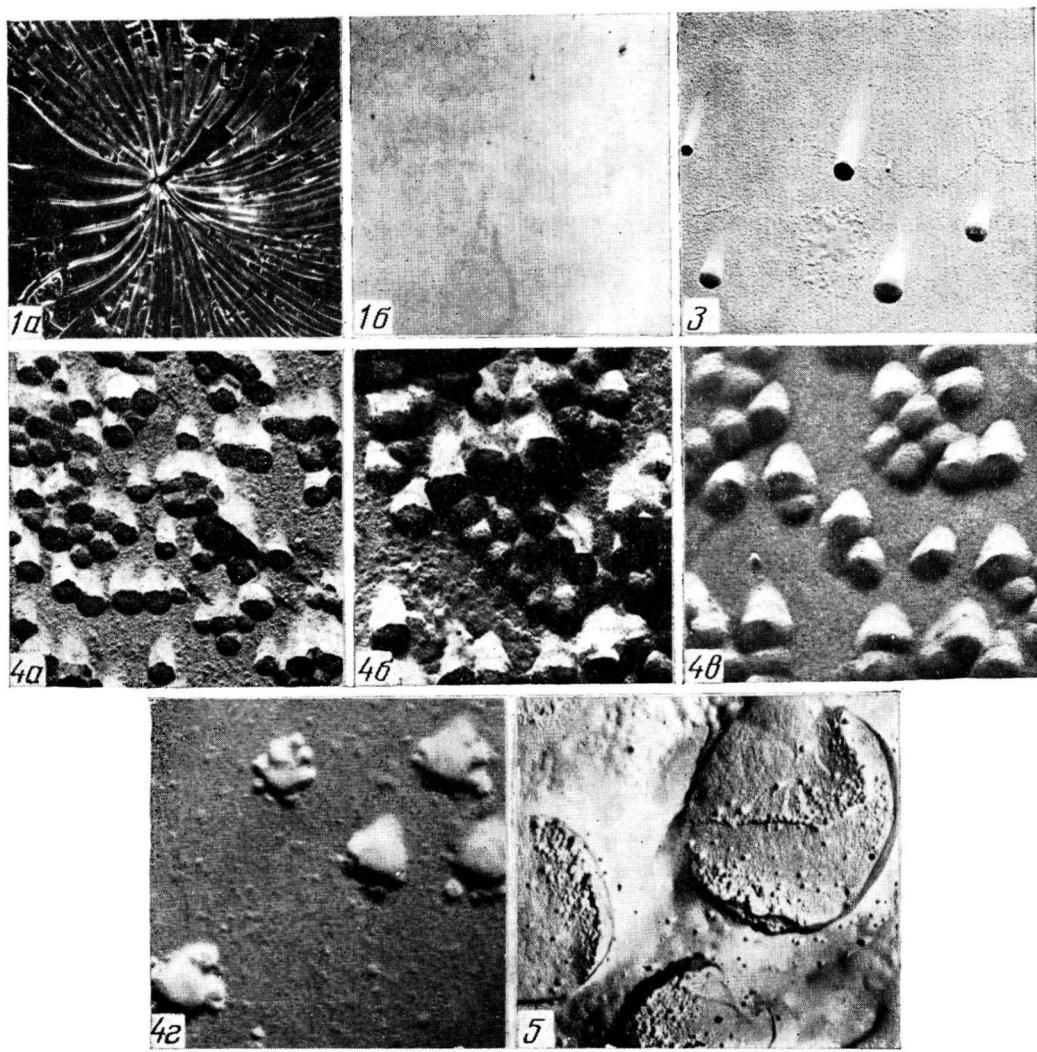


Рис. 1. Фотография пленок из латексов АБ (а) и А-Б (б)

Рис. 3. Электронная микрофотография латекса А+Б ($\times 25\,300$)

Рис. 4. Электронные микрофотографии латекса А-Б (отбор проб в процессе синтеза, $\times 26\,000$); сухой остаток латекса: а — 21,6; б — 27,5; в — 34,5% при рН 5,5; г — 34,5% при рН 9,5 ($\times 43\,000$)

Рис. 5. Электронная микрофотография реплики с пленки сополимера А-Б, полученной из раствора ($\times 12\,600$); поверхность пленки подвергнута низкотемпературному кислородному травлению

же время разница в химической природе полимера у ПЭ и пропилена в твердой фазе влияет на эту константу существенно меньше.

Таким образом, окисление ПЭ в расплаве количественно описывается простой схемой жидкофазного окисления. В известном смысле механизм окисления в расплаве полимера даже проще, чем механизм жидкофазного окисления — гидроперекись разлагается мономолекулярно с коэффициентом выхода радикалов, близким к единице. Кривая накопления ROOH ПЭНП практически на всем протяжении до $[ROOH]_{\text{макс}}$ аппроксимируется весьма простой формулой, в то время как при окислении α -декана экспериментальные данные отклоняются от этой зависимости, начиная с $[ROOH] \approx 0,25 [ROOH]$. Очевидно, в этом случае сказывается влияние продуктов как на константу распада $[ROOH]$, так и на скорость инициирования.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Iring, T. Kelen, F. Tudos, Makromolek. Chem., 175, 467, 1974.
2. B. B. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 860, 1974.
3. Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 15, 1422, 1974.
4. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 91, 1974.
5. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 112, 4570, 1957.
7. В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, Нефтехимия, 3, 233, 1963.
8. Л. К. Обухова, В. М. Гольдберг, З. Г. Козлова, Н. М. Эмануэль, Нефтехимия, 1, 669, 1961.
9. Л. С. Вартанян, З. И. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 665, 1956.
10. J. C. W. Chien, J. Polymer Sci., 6, A-1, 375, 1968.
11. Е. Т. Денисов, Н. В. Золотова, Высокомолек. соед., B12, 866, 1970.
- 12 J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.

AUTOOXIDATION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE AND LIQUID PHASE OXIDATION

Gol'dberg V. M., Paverman N. G., Akutin M. S., Kashina G. N.

Summary

A study has been made of the autooxidation of low density polyethylene (LDPE) at temperatures 140–170° in the kinetic region. The film thickness was 14–50 μm and the oxidation rate was independent of oxygen pressure ($P_{O_2}=300$ –600 torr.). From the calculated kinetic scheme of the liquid phase oxidation theoretical equations were derived describing the kinetics of oxygen absorption and hydroperoxide accumulation, as well as the kinetic criteria for estimation of δ —the probability of branching during hydroperoxide decomposition. It is shown by analysis of the literature data and of experimental results of the authors that the autooxidation of LDPE is quantitatively described by the liquid phase oxidation scheme. LDPE hydroperoxide decomposes to radicals along the O–O bond with the coefficient $\delta=1$; the rate constant of decomposition $k_3=2.5 \times 10^{14} e^{-35000/RT}$.