

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1978

УДК 541.64 : 547.539.2

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ХЛОРБЕНЗОЛЕ*Дегтярева Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В.*

Отработана методика количественного изучения процесса окислительной деструкции ПП в инертном растворителе — хлорбензоле. Исследованы кинетические закономерности окислительной деструкции растворенного в хлорбензоле ПП при 120° в условиях, когда окисление протекает в режиме цепной неравновесной реакции. Скорость накопления гидроперекисей значительно меньше скорости поглощения кислорода, что свидетельствует о важной роли внутримолекулярного продолжения цепей при окислении ПП в растворе. На начальной стадии процесса скорость деструкции пропорциональна первой степени концентрации  $\text{RO}_2^{\cdot}$  в системе; между скоростью окисления и скоростью деструкции соблюдается строгая зависимость: один акт разрыва приходится на каждые 82 акта продолжения цепей во всем исследованном диапазоне изменения скорости инициирования.

В работах [1, 2] изучены кинетика и механизм окислительной деструкции ПЭ в растворе хлорбензола и твердой фазе. Установлено, что в окисляющемся ПЭ разрыв связи С—С протекает одновременно по двум реакциям, при мономолекулярном распаде перекисных макрорадикалов  $\text{RO}_2^{\cdot}$  и при их бимолекулярном взаимодействии (рекомбинации). Вклад каждого из путей в суммарную скорость деструкции зависит от условий эксперимента, определяющих время жизни перекисного радикала.

Чтобы установить общность такого механизма деструкции для карбокепенных полимеров ПЭ и ПП в настоящей работе исследована окислительная деструкция ПП. В целях количественного сопоставления механизмов деструкции ПЭ и ПП исследовали кинетику окислительной деструкции ПП в растворе хлорбензола в тех же условиях, в которых изучена деструкция ПЭ в работе [1].

В качестве объекта исследования был выбран изотактический ПП Московского нефтеперерабатывающего завода с  $M=150\ 000$ . Атактический ПП отмывали кипящим  $n$ -гептаном в аппарате Сокслета в течение 72 час. в атмосфере инертного газа (argon), затем ПП высаживали этанолом, сушили в вакууме при 60°; исходный ПП содержал ~20% атактического.

Хлорбензол после обычной очистки с серной кислотой пропускали через колонку с прокаленной окисью алюминия и перегоняли.

Этанол и эталонный  $n$ -гептан не очищали. Перекись кумила дважды перекристаллизовывали из этанола.

В основу количественного изучения механизма деструкции положено исследование зависимости начальной скорости разрывов связей С—С полимера от концентрации  $\text{RO}_2^{\cdot}$  при известной и постоянной в течение опыта скорости образования свободных радикалов  $w_{\text{и}}$ , задаваемой инициатором. Число разрывов связей С—С вычисляли по формуле [3]

$$S = \beta \left[ \left( \frac{[\eta]_0}{[\eta]_s} \right)^{1/\alpha} - 1 \right], \quad (1)$$

где  $\beta$  — коэффициент, зависящий от ширины ММР,  $\alpha$  — показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка:  $[\eta] = KM^\alpha$ ,  $[\eta]_0$  и  $[\eta]_s$  — характеристическая вязкость исходного и деструктированного полимеров. Исследования проводили на установке, устройство которой описано в работе [1]. Особенностью установки является то, что она позволяет быстро снимать кинетику изменения относительной вязкости  $\eta_{\text{отн}}$  при

заданных начальных условиях, но не позволяет измерять характеристическую вязкость  $[\eta]$ , как этого требует формула (1). Кроме того, при окислении растворов полимера в присутствии инициатора нельзя использовать декалин в качестве растворителя из-за его высокой окисляемости. Как и в [1], в качестве растворителя использовали устойчивый к окислению хлорбензол. Эти обстоятельства — использование хлорбензола в качестве растворителя, измерение относительной вязкости вместо  $[\eta]$  и вычисление  $S$  по формуле (1) — предопределили необходимость проведения некоторых предварительных исследований, прежде чем начать изучение механизма деструкции, а именно: 1) определить значение коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Хаувиника для ПП в хлорбензоле при температурах 115—125°; 2) установить зависимость между относительной вязкостью и  $\beta$  для конкретных условий проведения эксперимента; 3) определить ширину ММР исходного ПП и кинетику изменения ММР с глубиной его окислительной деструкции с тем, чтобы знать значение коэффициента  $\beta$  для исходного и деструктированного ПП.

**Кинетика изменения ММР ПП в процессе его окислительной деструкции.** Для получения образцов деструктированного ПП окисляли кислородом его растворы в хлорбензоле с начальной концентрацией полимера  $c=0,445\%$  при 115°. В качестве инициатора вводили перекись кумила в концентрации  $2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, скорость образования свободных радикалов  $w_{\text{р}}=1,25 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. В этих условиях окисляли два образца ПП до степени деструкции  $S=0,4$  и 2 разрывов/молекулу.

Для характеристики полидисперсности как исходного, так и деструктированного полимеров применили вариант метода дробного осаждения с постепенным понижением температуры от 146 до 126°. Во избежание деструкции полимера в процессе фракционирования в раствор вводили ингибитор ( $\alpha$ -нафтол) в концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В качестве растворителя использовали  $\alpha$ -ксеилол, осадителем служил триэтиленгликоль, который приливали в соотношения 5 : 1. Концентрация полимера для фракционирования составляла 6,15 г/л. Фракции высаживали этиловым спиртом и сушили в вакууме при 60°. Суммарный выход фракций составлял 96% от навески полимера, взятого на фракционирование. Исходный полимер был расфракционирован на 10 фракций, полимер, деструктированный до  $S=0,4$  разрыва С—С-связей на молекулу — на 13 фракций, а образец с  $S=2$  — на 6 фракций.

Дифференциальные и интегральные кривые ММР представлены на рис. 1, из которого видно, что по мере деструкции значительно повышается степень однородности полимера. Коэффициент полидисперсности рассчитывали по экспериментальным точкам дифференциальных кривых ММР и путем обработки интегральных кривых ММР по Шульцу (таблица).

**Определение значений  $K$  и  $\alpha$  для системы ПП — хлорбензол.** Значения  $K$  и  $\alpha$  определены следующим образом. Были взяты 10 фракций ПП с  $M=2,6 \cdot 10^4$ — $5,2 \cdot 10^5$ , определенными вискозиметрически в декалине при 135°. Молекулярную массу рассчитывали по формуле

$$\lg [\eta] = 4,1987 + 0,77 \lg M$$

Для этих же фракций были определены значения  $[\eta]$  в хлорбензоле при 115 и 125°. На рис. 2 представлена зависимость  $\lg [\eta] - \lg M$ , которая выражается соотношением  $\lg [\eta] = -3,68 + 0,74 \lg M$ .

Таким образом, для системы ПП — хлорбензол в интервале температур 115—125°  $K=2,09 \cdot 10^{-4}$  и  $\alpha=0,74$ .

**Вычисление числа разрывов  $S$  в процессе деструкции ПП.** Среднее число разрывов  $S$  в полимере связано с изменением средневесовой молекулярной массы  $\bar{M}_w$  уравнением

$$S = \beta \left( \frac{\bar{M}_{w0}}{\bar{M}_{ws}} - 1 \right),$$

где  $\bar{M}_{ws}$  — средневесовая молекулярная масса деструктированного полимера. При деструкции полимера на небольшую глубину с достаточной сте-

пенью точности можно считать, что

$$\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{w_s} = ([\eta]_0/[\eta]_s)^{1/\alpha}$$

В опытах по измерению ММР ПП, деструктированного до значений  $S=0,4$  и 2, найдено:  $\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{w_s}=1,4$  при  $S=0,4$  и  $\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{w_s}=3,3$  при  $S=2$ . Если воспользоваться найденным значением  $\alpha=0,74$  для системы ПП — хлорбензол, то для  $S=0,4$  имеем  $([\eta]_0/[\eta]_s)^{1/\alpha}=1,6$ , а для  $S=2$   $([\eta]_0/[\eta]_s)^{1/\alpha}=3,1$ , что очень близко к соответствующим значениям  $\bar{M}_{w_0}/\bar{M}_{w_s}$ .

Следовательно, число разрывов углеродного скелета макромолекулы можно вычислять по формуле (1). Специальными опытами было установлено, что между относительной вязкостью 0,445%-ного раствора ПП в

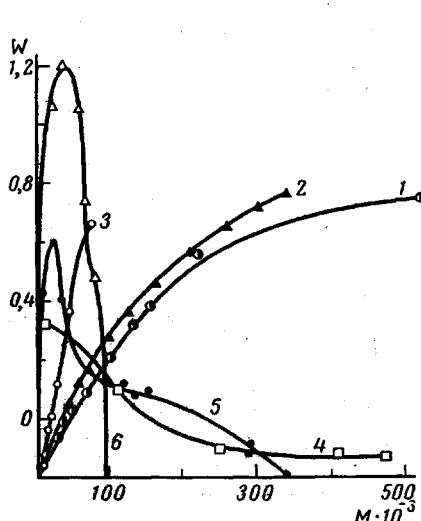


Рис. 1. Дифференциальные (1-3) и интегральные (4-6) кривые ММР исходного ПП (1, 4) и деструктированного до глубин  $S=0,4$  (2, 5) и 2 (3, 6)

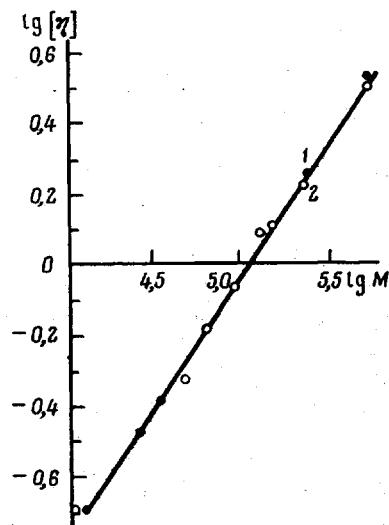


Рис. 2. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg M$  растворов ПП в хлорбензоле при 115 (1) и 125° (2); концентрация  $c=5 \text{ г./л}$

хлорбензоле, измеренной на установке [1] для изучения кинетики деструкции полимеров в растворе, и  $[\eta]$ , измеренной на вискозиметре типа Уббелоде в хлорбензоле при 120°, выполняется прямо пропорциональная зависимость  $[\eta]=0,2+0,53\eta_{\text{отв}}$  в диапазоне  $\eta_{\text{отв}}=0-2$ .

Следовательно, для конкретных условий эксперимента формула (1) принимает вид

$$S=\beta \left\{ \left[ \frac{0,2+0,53(\eta_{\text{отв}})_0}{0,2+0,53(\eta_{\text{отв}})_s} \right]^{1,53} - 1 \right\} \quad (2)$$

Так как в процессе деструкции ПП его ММР существенно меняется, значения коэффициента  $\beta$  также будут меняться с глубиной деструкции. Зависимость  $\beta$  от степени деструкции ПП представлена ниже.

$\eta_{\text{отв}}$	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3
$\beta$	1,65	1,05	0,83	0,70	0,60	0,53	0,48	0,44	0,41	0,38	0,36

Таким образом, теперь мы имеем все данные, необходимые для определения числа разрывов С—С-связей  $S$  по вязкости растворов ПП в хлорбензоле, а по кинетике падения вязкости — скорости деструкции  $w$ .

Процессы деструкции и окисления взаимосвязаны; при изучении механизма окислительной деструкции важно сопоставлять число актов деструкции с числом актов продолжения окислительных цепей при разных

условиях эксперимента. Известно [4, 5], что механизм окисления растворов полимеров сильно зависит от многих факторов (в частности, от концентрации полимера). Чтобы выбрать условия, при которых можно корректно сопоставлять скорости окисления  $w_o$  и деструкции  $w_n$ , изучали зависимость  $w_o$  от  $w_n$ ,  $[RH]$  и температуры. Скорость поглощения кислорода измеряли на манометрической установке, иодометрически определяли содержание гидроперекисей. Были выбраны следующие условия для изучения окислительной деструкции растворенного в хлорбензоле ПП: 120°, концентрация полимера 5 г/л, диапазон изменения  $w_n$  от  $w_{n_0}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек ( $w_{n_0}$  — скорость зарождения свободных радикалов). Ти-

**Изменение молекулярной массы и коэффициента полидисперсности с глубиной деструкции ПП**

$S$ , разрывов/ молекулу	$M_w \cdot 10^4$	Диапазон измене- ния $M \cdot 10^4$	По дифференциальной кривой ММР			По интегральной кривой ММР			$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ (среднее)
			$\overline{M}_w \cdot 10^4$	$\overline{M}_n \cdot 10^4$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\overline{M}_w \cdot 10^4$	$\overline{M}_n \cdot 10^4$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
0	$14,8 \pm 0,2$	52—1	16,5	5,3	3,1	17,4	5,0	3,5	$3,3 \pm 0,2$
0,4	$9,0 \pm 0,2$	33—1,2	12,3	4,9	2,5	11,6	4,3	2,7	$2,6 \pm 0,1$
2,0	$4,8 \pm 0,2$	7,3—0,9	5,3	2,9	1,8	—	—	—	—

ничные кинетики поглощения кислорода, накопления гидроперекисей и падения вязкости окисляющегося ПП в этих условиях представлены на рис. 3.

Видно, что  $w_o$  в течение всего опыта постоянна, длина окислительных цепочек  $r=w/w_n$  составляет 5 звеньев. Это значит, что процесс идет в режиме цепной неразветвленной реакции, вклад вырожденного разветвления на гидроперекисях в суммарную скорость  $w_n$  невелик и концентрация перекисных радикалов в системе задается инициатором (перекись кумиля), т. е. контролируется экспериментатором.

На рис. 4 представлена зависимость начальных скоростей окисления ПП от  $\sqrt{w_n}$ . Линейный характер этой зависимости позволяет вычислить значение  $k_2/\sqrt{k_6}$  для окисляющегося в хлорбензоле ПП ( $k_2$  относится к реакции продолжения цепей  $RO_2^{\cdot} + RH$ , а  $k_6$  — рекомбинации перекисных радикалов  $RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot}$ );  $k_2/\sqrt{k_6} = 1,3 \cdot 10^{-2}$  (л·моль·сек)<sup>1/2</sup>.

Интересно отметить, что и кинетика накопления гидроперекисей имеет линейный характер (рис. 3, прямая 2). Это значит, что на исследованных глубинах окисления распад  $ROOH$  идет достаточно медленно, не влияя существенно на скорость ее накопления. Эксперимент показывает, что скорость накопления гидроперекисей существенно меньше скорости поглощения кислорода. Вероятно, что это обусловлено заметным вкладом внутримолекулярного продолжения цепей при окислении ПП в растворе. В этом же диапазоне изменения  $w_n$  при концентрации ПП 5 г/л исследовали зависимость начальной скорости деструкции от скорости образования свободных радикалов. По падению вязкости с помощью формулы (2) вычисляли кинетику роста числа разрывов  $S$  в ходе деструкции ПП (рис. 3, кривая 4). По тангенсу угла наклона касательной, проведенной в начале координат зависимости  $S$  от времени находили начальную скорость деструкции  $w_s$ . На рис. 4 (прямая 2) представлены результаты измерений  $w_s$  при разных  $w_n$ . Видно, что выполняется линейная зависимость между скоростью деструкции и  $\sqrt{w_n}$ . Поскольку в этих условиях и скорость окисления  $w$  пропорциональна  $\sqrt{w_n}$ , а  $w \sim [RO_2^{\cdot}]$ , то и  $w_s$  пропорциональна первой степени концентрации перекисных радикалов в системе. Этот результат согласуется с данными работ [1, 2] по деструкции растворенного и твердого ПЭ, но расходится с представлениями Тобольского [6] и Майо

[7]. Возможно, это расхождение обусловлено тем, что методы вычисления  $S$ , используемые авторами [6, 7], не позволяли надежно измерить начальную скорость деструкции  $w_s$ . Они измеряли скорость деструкции в развивающемся процессе. В таких условиях и по нашим данным скорость деструкции растворенного ПП пропорциональна первой степени  $w_n$ . Однако окончательный вывод о причинах расхождения данных требует проведения специального исследования. Необходимо подчеркнуть следующий интересный результат: поскольку  $w_s \sim \sqrt{w_n}$  и  $w \sim \sqrt{w_n}$  между скоростью окисления и деструкции существует строгая зависимость. По нашим данным, при окислении растворенного ПП на каждые 82 акта продолжения цепи при-

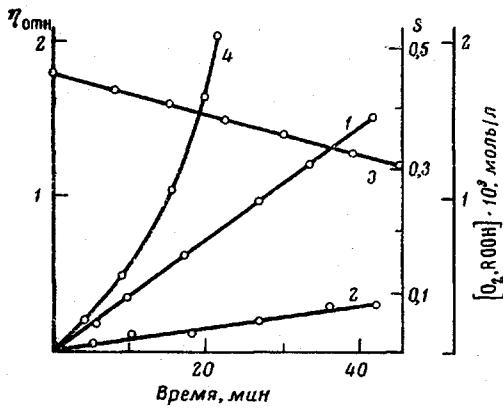


Рис. 3. Поглощение  $O_2$  (1), накопление  $ROOH$  (2), падение  $\eta_{0ptn}$  (3) и рост числа разрывов на молекулу  $S$  (4) при окислении растворенного ПП ( $c=5 \text{ г/л}$ );  $w_n=1,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $120^\circ$

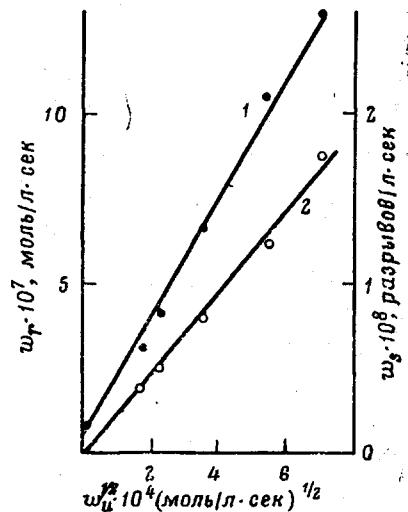


Рис. 4. Зависимость начальных скоростей окисления  $w_r$  (1) и деструкции (2) растворов ПП от  $\sqrt{w_n}$ ;  $[ПП]=5 \text{ г/л}$ ,  $120^\circ$

ходится один акт разрыва связи С—С макромолекулы. Это отношение остается постоянным во всем диапазоне изменения  $w_n$ , использованном в работе.

Авторы выражают благодарность Т. И. Соловьевой и Г. П. Белову за помощь в измерении ММР, Е. Т. Денисову — за интерес к работе.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
4 XI 1977

#### Литература

1. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 13, 218, 1972.
2. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 1622, 1969.
3. G. Gläkner, Makromolek. Chem., 102, 94, 1967.
4. В. В. Харитонов, П. А. Иванченко, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б12, 688, 1969.
5. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 14, 306, 1973.
6. A. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, H. Ju, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3925, 1964.
7. E. Niki, C. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer Sci., B11, 2813, 1973.

**QUANTITATIVE STUDY OF THE OXIDATIVE DEGRADATION  
OF POLYPROPYLENE IN CHLOROBENZENE**

**Degtyareva T. G., Trofimova N. F., Kharitonov V. V.**

**Summary**

The technique for quantitative studying the process of the PP oxidative degradation in the inert solvent – chlorobenzene has been elaborated. The kinetic regularities of the oxidative degradation of PP dissolved in chlorobenzene at 120° were investigated when oxidizing occurs under the condition of chain reaction without branching. The rate of hydroperoxides accumulation is far less than the rate of oxygen absorption that testifies the important role of the intramolecular chain propagation during PP oxidation in the solution. At the beginning of the process the degradation rate is proportional to the first power of RO<sub>2</sub> concentration in the system. There is a strict relationship between the oxidation rate and degradation rate: one termination falls on every 82 propagation steps within the whole investigated range of initiation rate variation.