

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Барнухин О. Н., Слободецкая Е. М., Магомедова Т. В.

Фотоокисление полиолефинов — это одна из основных причин ухудшения их физико-механических свойств в ходе эксплуатации, поэтому изучение кинетики и механизма этого процесса — важная задача как в теоретическом, так и в практическом отношении. Фотоокисление одного из представителей класса полиолефинов ПП изучено достаточно полно. Установлено, что этот процесс представляет собой цепную реакцию с квадратичным обрывом и вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси (ROOH). Определены константы скоростей элементарных реакций, необходимые для описания этого процесса на количественном уровне [1, 2]. Однако чистый ПП практически не используется, а кинетика и механизм наиболее широко применяемого полимера из класса полиолефинов ПЭ изучены недостаточно.

В литературе имеются данные о том, что термоокисление ПЭ также является цепной реакцией с вырожденным разветвлением на гидроперекиси и квадратичным обрывом [3–6]. Из общих соображений полагают, что фотоокисление ПЭ также может представлять собой цепной процесс с вырожденным фоторазветвлением и квадратичным обрывом [7, 8]. Однако ROOH при фотоокислении ПЭ не обнаружена, поэтому полагают, что основной реакцией фоторазветвления является фотолиз карбонильных соединений по реакции типа (I) по Норришу [8]. Страгих доказательств того, что фотоокисление ПЭ описывается именно такой кинетической схемой, в литературе нет. В связи с этим в данной работе проведено исследование фотоокисления ПЭ, направленное на выяснение основных кинетических закономерностей этого процесса.

Исследовали нестабилизированные образцы ПЭ низкого давления производства фирмы «Монтэдисон» и ПЭ высокого давления марки 15802-020. ПЭ высокого давления очищали от примесей (остатков катализатора и стабилизаторов) по методике, описанной в работе [9].

Пленки прессовали на воздухе при 160° и давлении 100 атм, после прессования пленки закаливали в холодной воде. Степень разветвленности образцов определяли по методике, описанной в работе [10]. ПЭ низкого давления содержал 7 разветвлений на 1000 атомов углерода, а ПЭ высокого давления — 18–20. Пленки облучали ртутными лампами низкого давления ($\lambda_{\text{об}}=254 \text{ нм}$). Интенсивность света изменяли калиброванными сетками. Облучение проводили на воздухе при комнатной температуре. За кинетикой фотоокисления наблюдали с помощью ИК-спектрометра UR-20 по изменению величины оптической плотности при частоте 1720 см^{-1} (D_{1720}), где поглощают карбонильные соединения. Стандартом толщины образца служила оптическая плотность полосы 1367 см^{-1} (D_{1367}), соответствующая веерным колебаниям CH_2 -группы ($\epsilon_{1367}=0,24 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$). За эффективную концентрацию карбонильных соединений принимали величину

$$[K] = 0,92 \frac{D_{1720}}{D_{1367}}$$

На рис. 1, а приведены кинетические кривые накопления карбонильных соединений при фотоокислении ПЭ низкого и высокого давлений светом с длиной волны 254 нм разной интенсивности. Из рисунка видно, что накопление карбонильных соединений при фотоокислении происходит гораздо быстрее в ПЭ высокого давления, чем в ПЭ низкого давления, т. е. чем выше разветвленность ПЭ, тем интенсивнее протекает его окисление. Аналогичные данные получены в работе [10] при изучении термоокисления ПЭ. Этот эффект может быть связан с тем, что третичные атомы углерода легче окисляются, чем вторичные, т. е. при увеличении разветвленности полимера происходит увеличение эффективной константы

скорости реакции продолжения цепи $k_{\text{пр}}$ или увеличение степени кристалличности ПЭ низкого давления по сравнению с ПЭ высокого давления.

Из рис. 1, б видно, что накопление карбонильных соединений при фотоокислении ПЭ низкого и высокого давлений определяется не только дозой падающего на полимер света, но зависит и от его интенсивности:

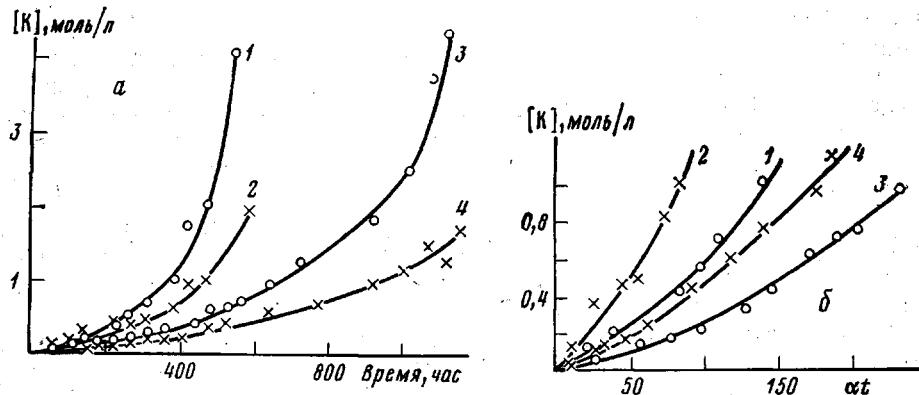
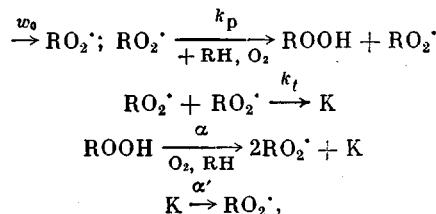


Рис. 1. Кинетические кривые накопления карбонильных соединений (а) при фотоокислении ПЭ высокого (1, 2) и низкого давлений (3, 4) и их анаморфозы (б)
Интенсивность падающего света $I \cdot 10^{-15}$, квант/см²·с; 1, 3 — 1; 2, 4 — 0,5

чем ниже интенсивность света, тем эффективнее в расчете на квант падающего на образец света происходит окисление. Аналогичные закономерности наблюдаются при фотоокислении ПП и соответственно в обоих случаях они могут быть объяснены в рамках кинетической схемы цепной реакции с квадратичным обрывом и разветвлением на продукте, образующемся в реакции продолжения цепи. Обрыв цепей окисления в ПЭ действительно так же, как и в ПП, является квадратичным. В работе [11] установлено, что перекисные радикалы, образующиеся при механодеструкции ПЭ, гибнут по реакции второго порядка при температурах выше -13° .

Трудно предполагать, что карбонильные соединения образуются в актах продолжения цепи окисления. Поэтому оставалось лишь принять, что разветвляющим продуктом реакции является гидроперекись. Тогда фотоокисление ПЭ должно описываться той же кинетической схемой, что и фотоокисление ПП [1, 2].



где w_0 — скорость реакции первичного инициирования; RO_2^\cdot — перекисный радикал полимера RH; ROOH — гидроперекись; K — кетон; k_p , k_t — константы скорости реакции продолжения и обрыва цепи; α и α' — вероятности фотораспада в единицу времени ROOH и K.

$$\alpha = \int \varphi \varepsilon I,$$

где ε — коэффициент поглощения соединения, распадающегося с квантовым выходом φ под действием света интенсивности I .

Из этой схемы следует, что накопление ROOH описывается выражением

$$[ROOH] = [ROOH]_\infty (1 - e^{-\alpha t/2})^2,$$

где $[ROOH]_\infty = 2 \left(\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \right)^2 \frac{1}{\alpha}$ — предельная концентрация ROOH в ПЭ.

Трудности, связанные с обнаружением ROOH при фотоокислении ПЭ, объясняются низкой ее стационарной концентрацией, обусловленной малой величиной параметра $k_{\text{пр}}/\sqrt{k_t}$ в ПЭ. Действительно, если рассчитать величину этого параметра по данным работ [5, 7], то при комнатной температуре $k_{\text{пр}}/\sqrt{k_t} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ (моль/л·с)^{1/2} и при интенсивностях света, обычно применяемых в экспериментах ($\sim 10^{15} \frac{\text{квант}}{\text{см} \cdot \text{с}}$), предельная концентрация ROOH равна $\sim 10^{-3}$ моль/л, что практически нельзя обнаружить в полимерной матрице.

Несмотря на то что концентрация ROOH очень мала, для обнаружения ее были проведены специальные длительные эксперименты с облучением образцов светом малой интенсивности ($5 \cdot 10^{13}$ квант/см²·с). В результате этих экспериментов было найдено, что $[ROOH]_\infty = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (при $\alpha = 5 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹), т. е. в рамках используемой кинетической схемы величина параметра $k_p/\sqrt{k_t} = 10^{-4}$ (моль/л·с)^{1/2}, что в 7 раз меньше, чем для ПП при этой температуре. Можно показать, что скорость инициирования, которую обеспечивает фотораспад карбонильных соединений ($w_{\text{и(к)}}$), значительно ниже скорости инициирования, обеспечивающейся фотораспадом ROOH ($w_{\text{и(rooh)}}$).

Произведем некоторые оценки. ROOH так же, как и низкомолекулярные алифатические гидроперекиси, распадается под действием света на радикалы с квантовым выходом 1 [12]. Положим, что оба образующиеся радикала выходят в объем [1, 2]. Произведение квантового выхода фотораспада кетонов в ПЭ по реакции типа (I) по Норришу на выход радикалов в объем равно $3 \cdot 10^{-3}$ [13]. Коэффициенты поглощения алифатических гидроперекисей и кетонов при $\lambda = 254$ нм равны 12,5 и 8, соответственно и, чтобы кетоны могли как фотоинициаторы конкурировать с ROOH, их концентрация должна быть больше в тысячу раз, чем концентрация ROOH.

Надо отметить, что оцененная величина относится не к суммарной концентрации карбонильных соединений в ПЭ, а только к концентрации серединных кетонов $\sim \text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-(K_1)$, так как только серединные

кетоны подвергаются фотолизу по реакции типа (I) по Норришу, приводящей к образованию свободных радикалов. Концевые карбонильные

группы $\sim \overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_3 (K_2)$ распадаются в основном по реакции типа (II) по Норришу, приводящей к образованию молекулярных продуктов [14].

Карбонильные соединения при окислении ПЭ образуются в реакции фотораспада алкооксильных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисей, и при диспропорционировании перекисных радикалов. При распаде алкооксильных радикалов образуется обычно концевая карбонильная группа и алкильный радикал, дающий затем концевой перекисный радикал. Малая величина константы скорости реакции продолжения цепи в ПЭ приводит к тому, что концевые перекисные радикалы могут принимать участие в обрыве цепи и соответственно также давать K_2 , т. е. долю K_2 в суммарном количестве карбонильных групп в ПЭ значительно выше, чем в ПП, и соответственно роль радикалообразования из них должна

быть небольшой. Таким образом, фотоокисление ПЭ должно протекать по тем же закономерностям, что и фотоокисление ПП.

Действительно, на рис. 2 (кривая 1) показаны анаморфозы кинетических кривых, приведенных на рис. 1, в координатах $[K]t - \alpha t$, где $[K]$ — концентрация карбонильных соединений к моменту времени t . Как было показано в работе [1], в этих координатах все кинетические кривые накопления карбонильных соединений должны сливаться в единую анамор-

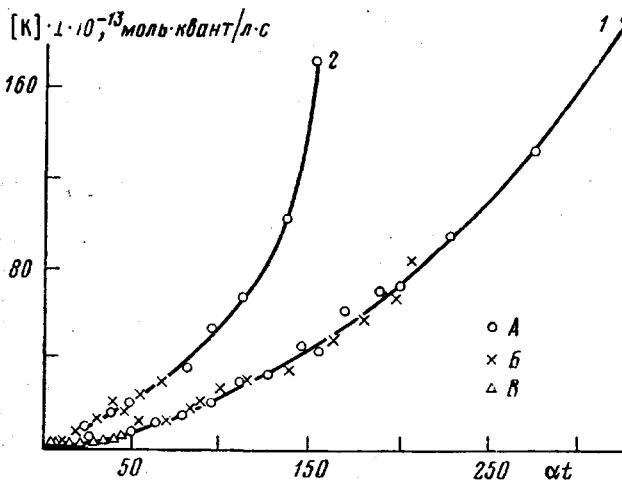


Рис. 2. Анаморфозы кинетических кривых накопления карбонильных соединений в ПЭ низкого (1) и высокого (2) давлений при интенсивностях падающего света $1 \cdot 10^{-15}$ квант/с 2 : 1 (A); 0,5 (B); 0,1 (B')

фазу при условии, что гидроперекись является основным разветвляющим агентом. Из рис. 2 видно, что одной анаморфозой описываются данные по накоплению карбонильных соединений, полученные при окислении ПЭ светом с длиной волны 254 нм при $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-5}$; $2,4 \cdot 10^{-5}$ и $0,48 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$.

Однако формы кинетических кривых накопления карбонильных соединений в ПЭ и ПП качественно различаются. В ПП при больших αt карбонильные соединения накапливаются с постоянной скоростью вплоть до разрушения образца. В ПЭ на глубоких стадиях превращения происходит резкий рост оптической плотности в области поглощения карбонильных соединений. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с тем, что при больших αt в ПЭ наряду с концевыми и серединными кетонами образуются другие карбонилсодержащие соединения, имеющие большие коэффициенты поглощения в ИК-области [9].

Таким образом, основным инициатором при фотоокислении ПЭ является ROOH; вклад радикалообразования при фотораспаде кетонов невелик в связи с малой величиной выхода радикалов в объем.

Этот вывод находится в видимом противоречии с известными данными об ускорении фоторазрушения ПЭ, в середину цепи которого введено от 1 до 9% C=O-групп [15].

На самом деле никакого противоречия нет, так как фотораспад серединных кетонов происходит с квантовым выходом $2 \cdot 10^{-2}$, что в 20 раз выше квантового выхода радикалообразования. В каждом акте фотораспада происходит разрыв полимерной цепи, что и приводит к быстрому фоторазрушению полимера фактически без его фотоокисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., А18, 2700, 1976.
3. H. C. Beachall, J. W. Barbet, J. Polymer Sci., 45, 451, 1960.
4. M. Iring, T. Kellen, F. Tüdos, Macromolek. Chem., 175, 467, 1974.
5. T. Kelen, M. Iring, F. Tüdos, Europ. Polymer J., 12, 35, 1976.
6. Е. Т. Денисов, Ю. Б. Шилов, Высокомолек. соед., 9, 1812, 1969.
7. M. U. Amin, G. Scott, L. M. K. Filleherath, Europ. Polymer J., 11, 85, 1975.
8. C. H. Chew, L. M. Kan, G. Scott, Europ. Polymer J., 13, 361, 1977.
9. М. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 171.
10. A. Willeouze, J. Polymer Sci., 34, 569, 1959.
11. G. A. Pampillo, N. C. Devis, P. C. Chiang, J. Polymer Sci., 2, A-2, 841, 1973.
12. Дж. Кальверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1974.
13. G. H. Hartley, T. E. Guillet, Macromolecules, 1, 165, 1968.
14. D. T. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 587, 1969.
15. V. Pozzi, A. E. Silvers, L. Giuffre, J. Appl. Polymer Sci., 19, 923, 1975.

УДК 541.64:542.954

ИЗУЧЕНИЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ И ОТВЕРЖДЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Асадар Дж., Федотова О. Я., Коршак В. В.,
Брысин Ю. П., Смирнова Т. А., Целыховская Е. С.*

Ненасыщенные полиэфиры являются одними из важнейших материалов, находящих применение в различных отраслях техники. В связи с расширением областей их применения возникает необходимость интенсификации процессов получения и переработки этих полимеров.

Известно, что некоторые азотсодержащие соединения [1, 2] катализируют реакцию образования ненасыщенных олигоэфиров и выполняют роль ускорителей при сополимеризации их с непредельными мономерами.

Нами было уже показано катализитическое действие дигидразидов некоторых алифатических дикарбоновых кислот на реакцию образования алифатических ненасыщенных полиэфиров [3, 4].

В настоящей работе изучено влияние дигидразидов ряда алифатических кислот на полиэтерификацию, а также влияние некоторых из них (дигидразидов щавелевой, глутаровой и адициновой кислот) на процесс отверждения и свойства ненасыщенных полиэфиров.

За основу была взята промышленная смола марки НПС-609-21М.

Для изучения зависимости каталитической активности различных алифатических дигидразидов от их строения на процесс полиэтерификации была поставлена серия опытов, в которой синтез олигоэфиров по рецептуре НПС-609-21М осуществляли в присутствии 0,1 мол. % различных дигидразидов.

Как видно из рис. 1, поликонденсация в присутствии дигидразидов алифатических дикарбоновых кислот подчиняется закономерностям реакции второго порядка. Ниже приведены значения констант скорости поликонденсации при 190° (10 мол. % гликоля заменяли дигидразидом соответствующей кислоты).

Дигидразид кислоты	Нет	Щавелевой	Малоновой	Янтарной	Глутаровой
$k \cdot 10^5, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	16,6	50,5	78,5	49,5	64,0
Дигидразид кислоты	Адициновой	Пимелино- вой	Пробковой	Азелаино- вой	Себацино- вой
$k \cdot 10^5, \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{с}$	77,0	57,3	37,4	62,2	74,5