

УДК 541(127+64)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА*Трофимова Н.Ф., Зиновьев В.В., Харитонов В.В.*

Исследованы кинетические закономерности деструкции твердого ПП в процессе его инициированного окисления при 115°. При малых глубинах превращения разрывы С—С-связей происходит при распаде перекисных радикалов, причем как скорость окисления, так и скорость главного направления деструкции пропорциональны первой степени концентрации перекисных радикалов в системе. Разрыв С—С-связей при рекомбинации перекисных радикалов также имеет место, но составляет лишь ~7% от суммарной скорости деструкции. С увеличением глубины окисления появляется третий путь разрыва С—С-связей, связанный с распадом гидроперекиси на радикалы.

О механизме окислительной деструкции твердых полимеров литературные данные разноречивы. Согласно работе [1], за деструкцию ответственны гидроперекиси, в работах [2, 3] сделан вывод о рекомбинации перекисных радикалов как главном пути разрыва С—С-связей. При изучении деструкции ПЭ в растворе и твердой фазе показано [4, 5], что деструкция идет одновременно по нескольким направлениям, причем главным из них является реакция первого порядка относительно концентрации перекисных радикалов. Систематического изучения кинетических закономерностей окислительной деструкции твердого ПП (аналогичного исследованию ПЭ [4, 5]) до сих пор проведено не было. Это и явилось целью настоящей работы.

В качестве объекта исследования выбрали изотактический ПП Московского нефтеперерабатывающего завода с $M=150\,000$ (зольность 0,045%, степень кристалличности ~50%). Чистили полимер как в работе [6] ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=3,3$).

Инициатором служил дикумилпероксид (ПК), дважды перекристаллизованный из метанола, а растворителями — бензол и хлорбензол, которые чистили обычным способом.

Изучали зависимость начальных скоростей окисления w_{O_2} , накопления гидроперекисей w_{HO_2} и деструкции w_s от условий окисления, а именно от скорости образования свободных радикалов w_i , от добавок ингибитора и от парциального давления кислорода ($[I]_0$, $[InH]_0$, p_O_2).

Скорость окисления измеряли на манометрической установке, за накоплением ROOH следили иодометрически, за падением молекулярной массы — вискозиметрически (вискозиметр типа Уббелоде).

Скорость деструкции определяли по методике [6]

$$w_s = \frac{ds}{dt} [RH],$$

где $[RH]=7,14 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Число разрывов s вычисляли по формуле

$$s = \beta \left[\left(\frac{[\eta]_0}{[\eta]_s} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad (1)$$

где β — коэффициент, зависящий от ширины ММР, α — показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta]=KM^\alpha$; $[\eta]_0$ и $[\eta]_s$ — характеристическая вязкость исходного и продеструктировавшего полимера соответственно.

Прежде всего было необходимо исследовать кинетические закономерности окисления ПП и количественно его охарактеризовать. Опыты проводили при 115°. Константу скорости распада ПК в твердом полимере приняли равной $7 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ [7].

На рис. 1, а представлены типичные кинетические кривые поглощения кислорода и накопления гидроперекисей. Измеряли зависимость начальных скоростей окисления ПП от скорости инициирования w_i и парциального давления кислорода p_{O_2} . Полученные данные приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что при изменении w_i от 0,15 до $3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с длина

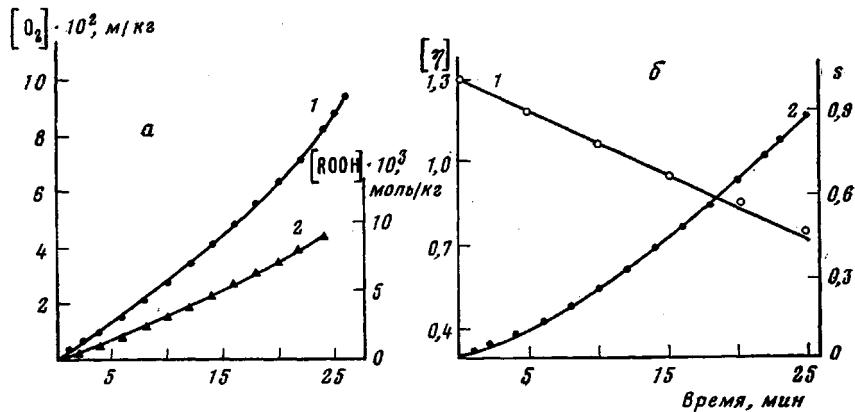


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (1) и накопления гидроперекисей (2) (а), а также кинетика уменьшения характеристической вязкости [η] (1) и роста числа разрывов s (2) (б) при инициированном окислении твердого ПП ($p_{O_2}=1$ атм, $w_i=0,92 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с, 115°)

цепи меняется от 100 до 20 звеньев. При содержании кислорода в газе-окислителе 50% и выше процесс идет в кинетической области. Скорости окисления описывается выражениями

$$w_{O_2} = w_v + \frac{1}{2} w_i \quad w_v = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH] \cdot \sqrt{w_i} \quad (2)$$

При 115° $(k_2/\sqrt{k_6}) \cdot [RH] = 4 \cdot 10^{-2}$, если $[RH] = 24$ моль/кг (в расчете на полное число мономерных звеньев), отношение $k_2/\sqrt{k_6} = (1,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$ (кг/моль·с)^{1/2}.

В тех же условиях изучили деструкцию ПП. Как видно из рис. 1, уменьшение ММ начинается с самого начала окисления, когда продукто окисления ПП еще практически нет. Это свидетельствует о том, что разрыв С—С-связей полимера происходит на стадии макрорадикалов, а не при распаде молекулярных продуктов окисления (например, гидроперекисей ROOH).

В системе полимер — инициатор — кислород образуются два сорта радикалов — алкильный R^\cdot и перекисный RO_2^\cdot . Чтобы выяснить, какой из них ответствен за деструкцию, изучили зависимость скорости деструкции w_d от парциального давления O_2 в газе-окислителе. Содержание O_2 меняли от 0 до 1 атм, разбавляя кислород аргоном. Результаты серии опытов представлены на рис. 2. Видно, что полимер начинает деструктировать, когда в системе появляется кислород, и при содержании $O_2 \geq 40\%$ w_d не зависит от величины p_{O_2} . Скорость деструкции растет с увеличением концентрации перекисных радикалов в системе пропорционально росту скорости окисления. Прямая 2 на рис. 2 — отношение $w_{O_2}/w_d = \text{const}$. Поскольку известно что скорость окисления пропорциональна концентрации перекисных радикалов $w_{O_2} = k_2 \cdot [RH] \cdot [RO_2^\cdot]$, можно сделать вывод об участии их в процессе деструкции полимеров.

Чтобы выяснить, как скорость деструкции зависит от концентрации RO_2^\cdot , была изучена зависимость w_s от w_i (рис. 3). Видно, что скорость деструкции описывается выражением

$$w_s/\sqrt{w_i} = a + b\sqrt{w_i} \quad (3)$$

В наших условиях окисления $w_i = k_6 \cdot [\text{RO}_2^\cdot]^2$, следовательно, $[\text{RO}_2^\cdot] \sim \sqrt{w_i}$ ($[\text{RO}_2^\cdot] = \sqrt{w_i/k_6}$). Отсюда $w_s = a'[\text{RO}_2^\cdot] + b'[\text{RO}_2^\cdot]^2$ ($a' \sim k_{s1}$, $b' \sim k_{s2}$). Из рис. 3 находим $a = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3} = k_{s1}/\sqrt{k_6}$ и $b = 0,14 \pm 0,05 = k_{s2}/k_6$.

Таблица 1

Значения скоростей поглощения кислорода и накопления гидроперекисей при окислении твердого ПП при 115°

p_{O_2}	$w_i \cdot 10^6$, моль/кг·с	$w_{\text{O}_2} \cdot 10^6$, моль/кг·с	$w_v \cdot 10^6$, моль/кг·с	v
3	0,92	1,10	1,05	11
9	0,92	2,20	2,15	23
10	0,92	2,15	2,10	23
20	0,92	3,00	2,95	32
50	0,92	3,60	3,55	38
100	0,45	1,55	1,54	103
100	0,20	1,80	1,79	90
100	0,50	2,90	2,87	57
100	0,92	3,80	3,76	41
100	0,92	3,90	3,85	42 *
100	0,92	3,65	3,60	39
100	2,00	5,80	5,70	29 **
100	3,00	6,90	6,75	22

* $w_{\text{ROOH}} = 0,42 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, $w_{\text{O}_2}/w_{\text{ROOH}} = 9$.

** $w_{\text{ROOH}} = 1,65 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, $w_{\text{O}_2}/w_{\text{ROOH}} = 3,5$.

Эти результаты свидетельствуют о том, что деструкция твердого ПП протекает по двум направлениям: по реакциям первого и второго порядка относительно концентрации перекисных радикалов. Интересно оценить вклад каждого из этих путей деструкции в суммарную скорость этого процесса на разных глубинах окисления ПП. Для этого, пользуясь полученным значением $k_2 \cdot k_6^{-1/2} [\text{RH}]$, по кинетике окисления ПП (рис. 1, а) рассчитывали значения w_t^p при тех же глубинах окисления. Зная w_t^p и значения коэффициентов a и b в выражении (3), вычисляли w_{s1} и w_{s2} при разных значениях времени. Результаты расчета, выраженные в процентах от суммарной скорости деструкции, определенной экспериментально w_s^e , приведены в табл. 2.

Видно, что доля процессов деструкции, идущих по первому порядку относительно концентрации перекисных макрорадикалов в системе, с увеличением глубины окисления постепенно уменьшается со 100 до 60%. Доля разрывов, происходящих в результате рекомбинации двух перекисных макрорадикалов, составляет $\sim 7\%$ общей скорости деструкции и слабо меняется с увеличением глубины окисления. Важно отметить, что экспериментально измеряемая скорость деструкции w_s^e превышает расчетную сумму $w_{s1} + w_{s2}$. Очевидно, что с ростом глубины окисления в системе появляется третий путь разрыва макромолекул, вносящий заметный вклад в суммарную скорость деструкции. Таким путем может проходить, например, распад гидроперекисей, известный в литературе [1], но до сих пор не изученный количественно. Если это так, то между разностью $\Delta w_s = w_s^e - w_{s1} - w_{s2}$ и концентрацией гидроперекиси в системе должна наблюдаться пропорциональность на любой глубине окисления. Была вычислена

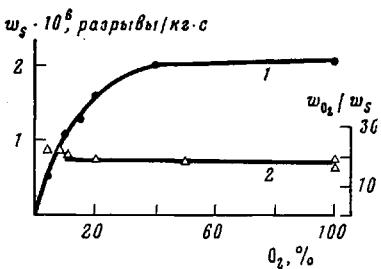


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости деструкции w_s (1) и отношения w_{O_2}/w_s (2) от парциального давления кислорода p_{O_2} ($w_i=0,92 \cdot 10^{-6}$, 115°)

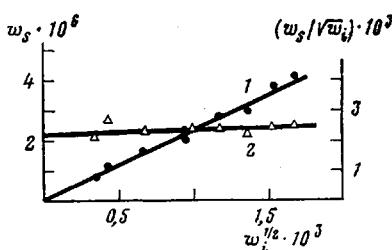
Рис. 3. Зависимость w_s (1) и $w_s/\sqrt{w_i}$ (2) от $\sqrt{w_i}$ ($p_{O_2}=1$ атм, 115°)

Рис. 3

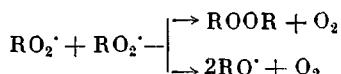
разность между w_i^p и $w_i^e=k_i[\text{ПК}]$, $\Delta w_i=w_i^p-k_i[\text{ПК}]$. Вероятно, что величина Δw_i — вырожденное разветвление цепей на гидроперекисях. Если именно распад перекисей на радикалы сопровождается деструкцией макромолекул, то должна наблюдаться связь между величинами Δw_s и Δw_i на разных глубинах окисления. Результаты расчетов, полученные при сопоставлении Δw_s со скоростью вырожденного разветвления на гидроперекисях при разных глубинах окисления твердого ПП ($p_{O_2}=1$ атм, $w_i=0,92 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с, 115°) представлены ниже.

Время, мин	2	6	10	14	18	20	22	24	26
$\Delta w_i \cdot 10^6$	0,1	0,5	0,9	1,4	1,9	2,2	2,6	3,1	3,5
$\Delta w_s \cdot 10^6$	0	0,2	0,5	0,8	1,2	1,4	1,6	1,7	1,9
$\Delta w_s/\Delta w_i$ ¹	—	2,5	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,8	1,8

Если сделанные выше предположения справедливы, то результаты сопоставления Δw_i и Δw_s показывают, что на любой глубине окисления ПП каждый распад ROOH на радикалы сопровождается разрывом С—С-связи макромолекулы.

Однако на ранних стадиях окисления совокупность полученных экспериментальных данных убедительно доказывает деструкцию ПП на макроперекисных радикалах. Действительно, об этом говорят следующие факты: 1) деструкция наблюдается тогда, когда в системе еще не накопилась ROOH; 2) в отсутствие радикалов RO_2^\cdot деструкция не идет; 3) скорость деструкции пропорциональна скорости окисления при разных значениях p_{O_2} ; 4) скорость деструкции растет с увеличением w_i и описывается выражением (3); 5) введение ингибиторов в систему понижает скорость деструкции.

Согласно лит. данным [2], деструкция ПП происходит при распаде аллоксирадикалов, образованных в результате рекомбинации двух перекисных радикалов. Рекомбинация происходит по следующему механизму [8]:



Однако скорость образования аллоксирадикалов невелика (доля от w_i), а скорость их расходования по реакции с С—Н-связями полимера большая из-за высокой константы этой реакции ($k_{RH}=10^4$ кг/моль·с [9]). В результате концентрация аллоксирадикалов в системе не превышает 10^{-12} моль/кг и их распад с разрывом С—С-связи составляет малую часть суммарной скорости деструкции полимера, что хорошо согласуется с расчетными данными, приведенными в табл. 2.

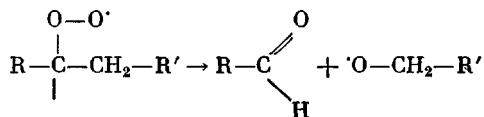
¹ Средняя величина отношения $\Delta w_i/\Delta w_s=1,8$.

Таблица 2

Изменение вклада различных путей деструкции в w_s^0
с изменением глубины окисления твердого ПП
($p_{O_2} = 1$ атм, $w_i = 0,92 \cdot 10^{-6}$ м/кг·с, 115°)

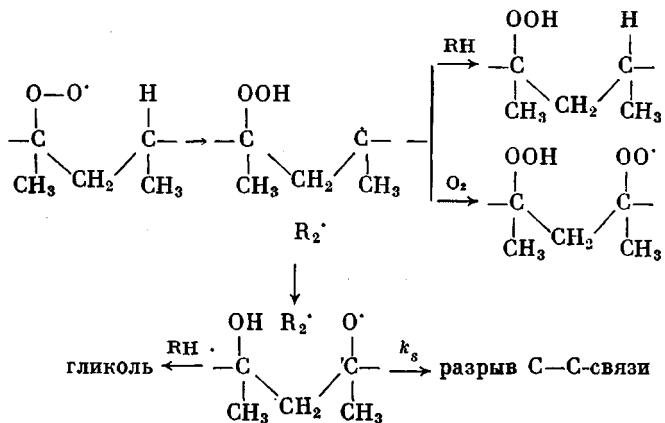
Время, мин	$w_s^0 \cdot 10^6$, разрывы/кг·с	$w_{s1} \cdot 10^6$, разрывы/кг·с	$\frac{w_{s1}}{w_s} \cdot 100$, %	$w_{s2} \cdot 10^6$, разрывы/кг·с	$\frac{w_{s2}}{w_s} \cdot 100$, %	Δw_s , %
0	2,07	1,95	94	0,12	6	0
2	2,28	2,14	94	0,14	6	0
4	2,57	2,35	91	0,18	7	2
6	2,86	2,48	87	0,19	7	6
8	3,21	2,65	83	0,22	7	10
10	3,57	2,81	79	0,25	7	14
12	3,96	2,98	75	0,28	7	18
14	4,32	3,17	73	0,32	7	20
16	4,71	3,34	71	0,35	7	22
18	5,14	3,55	69	0,40	8	23
20	5,57	3,74	67	0,44	8	25
22	6,07	3,95	65	0,49	8	27
24	6,50	4,20	65	0,56	9	26
26	7,00	4,43	63	0,62	9	28

Для мономолекулярного распада перекисного радикала до последнего времени по аналогии с газовой фазой принимали следующий механизм:



Недавно в работах Налбандяна с сотр. [10] показано, что перекисный радикал при окислении углеводородов в газовой фазе не распадается по описанной выше схеме. Вопрос о механизме распада перекисного радикала остается, таким образом, открытым.

Аналогично внутримолекулярному продолжению цепей в окисляющемся 2,4-диметилпентане [11] в работе [12] было высказано предположение о внутримолекулярном продолжении цепей при окислении твердого ПП, которое сопровождается изомеризацией перекисного радикала по схеме



Из схемы следует, что при таком продолжении цепей не весь поглощенный O_2 фиксируется в виде гидроперекисей. Действительно, при

окислении твердого ПП скорость окисления больше скорости накопления ROOH. Как это видно из схемы, $\Delta = w_{O_2} - w_{ROOH}$ тем больше, чем большая часть окисляющегося ПП проходит через стадию R_2^{\cdot} . Если радикал R_2^{\cdot} действительно склонен к деструкции, то должна наблюдаться связь между Δ и скоростью деструкции ПП w_s : чем больше Δ , тем больше деструкция и наоборот. Для проверки этого предположения в одинаковых условиях были окислены два образца ПП, один из которых предварительно переосаждали из хлорбензола. Оказалось, что в инициированном окислении эти образцы поглощают O_2 почти с равными скоростями, а накопление ROOH происходит с разными скоростями. Были измерены скорости деструкции обоих образцов в тех же условиях. Результаты серии опытов представлены в табл. 3. Сопоставление показывает, что, действительно

Таблица 3

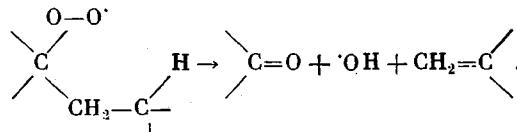
**Сопоставление скоростей окисления, накопления ROOH
и деструкции двух образцов ПП
($p_{O_2}=1$ атм, 115°)**

Образец ПП	$w_i \cdot 10^4$, моль/кг·с	$w_{O_2} \cdot 10^4$, моль/кг·с	$w_{ROOH} \cdot 10^4$, моль/кг·с	$\Delta \cdot 10^4$, моль/кг·с	$w_s \cdot 10^4$, разрывы/кг·с	$\frac{w_{O_2}}{w_s}$
Исходный	1,0	4,0	0,5	3,5	2,1	19
	22,0	5,8	1,6	4,2	3,4	17
Переосажденный	1,0	3,9	1,4	2,5	0,7	56
	2,0	5,9	5,2	0,7	1,1	54

но, в согласии со схемой скорость деструкции при прочих равных условиях выше в том образце ПП, в котором меньшая часть поглощенного кислорода превращается в гидроперекиси.

Однако из схемы следует также, что отношение w_{O_2}/w_s должно увеличиваться с ростом p_{O_2} , с увеличением концентрации перекисных радикалов в системе. Этому требованию схемы противоречат экспериментальные данные. Как мы уже убедились (рис. 2), отношение w_{O_2}/w_s остается постоянным практически во всем диапазоне изменения p_{O_2} .

Таким образом, ни одна из схем не описывает всей совокупности имеющихся экспериментальных данных о кинетических закономерностях окислительной деструкции твердого ПП. Можно сделать предположение, что распад перекисных макрорадикалов с разрывом C—C-связи происходит по механизму, показанному недавно для распада низкомолекулярных перекисных радикалов в окисляющемся *n*-пентадекане [13]



и сопровождается накоплением непредельных соединений в системе. Экспериментальная проверка подтвердила, что непредельные соединения действительно накапливаются в ходе окисления твердого ПП.

Вопрос об общности механизма распада низко- и высокомолекулярного радикалов заслуживает специального исследования.

Авторы выражают благодарность Е. Т. Денисову за интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Нейман М. Б. Механизм термоокислительной деструкции и стабилизации полимеров.— Успехи химии, 1964, т. 33, № 1, с. 28.
- Tobolsky A. V., Norling P. M., Frick N. H., Yu H. On the Mechanism of Autoxidation of Three Vinyl Polymers: Polypropylene, Ethyl-Propylene Rubber, and Poly(Ethyl

- acrylate).— J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 3925.
3. Niki E., Decker C., Mayo F. R. Aging and Degradation. I. Peroxide-Initiated Oxidations of Atactic Polypropylene.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, p. 2813.
 4. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Кинетика и механизм инициированной деструкции полиэтилена в твердой фазе.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 1, с. 218.
 5. Иванченко П. А., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Кинетика и механизм инициированной деструкции полиэтилена в растворе.— Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1622.
 6. Десяткова Т. Г., Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В. Количественное исследование окислительной деструкции полипропилена в хлорбензоле.— Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1873.
 7. Шилов Ю. Б. Инициированное окисление полипропилена и полиэтилена в твердой фазе: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, 212 с.
 8. Howard J. A. Advances in Free Radical Chemistry, 1971, v. 4, № 49.
 9. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
 10. Налбандян А. Б., Мангатян А. А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1975.
 11. Mill T., Montorsi G. The liquid-phase oxidation of 2,4-dimethylpentane.— Internat. J. Chem. kinetics, 1973, v. 5, № 1, p. 119.
 12. Кириюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Закономерности образования и распада гидроперекисных групп при окислении полипропилена.— Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 6, с. 1364.
 13. Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Реакция распада перекисных радикалов с разрывом С—С-связи.— Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 416.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27.II.1980

KINETIC REGULARITIES OF THE OXIDATIVE DEGRADATION OF SOLID POLYPROPYLENE

Trofimova N. F., Zinov'ev V. V., Kharitonov V. V.

Summary

The kinetic regularities of the degradation of solid PP during its initiated oxidation at 115° have been studied. The decay of peroxide radicals at low conversions is accompanied by C—C bonds rupture, and the rate of oxidation as well as the rate of the main direction of the degradation are proportional to the first power of the concentration of peroxide radicals in the system. The rupture of C—C bonds during the recombination of peroxide radicals also takes place, but its contribution is only ~7% of the total rate of the degradation. With increasing of the oxidation degree the third possibility of the C—C bonds rupture appears related with the decay of hydroperoxides up to radicals.