

УДК 541.64:542.943

**ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ АТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИПРОПИЛЕНА В РАСПЛАВЕ**

Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А.

Изучено окисление атактического полипропилена при 130° ; выход гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода при окислении составил 0,6. Несмотря на кажущуюся гомогенность расплава, в реакции окисления участвует только часть полимерного вещества, составляющая не более 45% от общей массы полимера. Выход свободных радикалов, образующихся при распаде гидропероксида атактического полипропилена, изменяется с давлением кислорода.

Окислению ПП посвящено много публикаций [1–3], однако в большей части этих работ изучалось окисление изотактического ПП при относительно низких температурах, когда этот полимер представляет собой двухфазную систему. Хотя реакция окисления такого полимера протекает в его аморфной части, элементы кристаллической фазы сильно влияют на кинетику суммарного процесса [4, 5]. Чтобы исключить влияние кристаллической фазы, в настоящей работе было изучено окисление атактического ПП (АПП) при 130° , т. е. в условиях, когда этот полимер, плавящийся около 80° , представляет собой гомогенную жидкость.

АПП производства фирмы «Монтекатини-Эдисон» (Италия) с $M=2,6 \cdot 10^4$ очищали, растворяя в бензоле и высаживая из этого раствора спиртом при комнатной температуре. Полученный полимер промывали спиртом и сушили на воздухе, а затем в вакууме при 100° . Полимер окисляли в расплаве в виде тонкого слоя (50 мкм), полученного выпариванием разбавленного (1%) раствора АПП в гептане, в плоскодонном реакционном сосуде. Летучие продукты окисления удаляли твердой КОН. За ходом реакции следили по изменению давления кислорода в системе. Концентрацию гидропероксида определяли иодометрически.

Из-за большой вязкости расплава полимера в нем практически отсутствует конвекционный перенос кислорода, и единственным путем транспорта O_2 к месту реакции является диффузия. Эксперимент показал, что при малых толщинах (до ~100 мкм) скорость окисления, отнесенная к единице массы полимера, практически не зависит от его толщины, а при больших толщинах снижается. Таким образом, работая с образцами 50 мкм, мы не выходили за пределы кинетической области, где наблюдаемая скорость процесса определяется только реакционной способностью участвующего в нем вещества.

На рис. 1 приведены кривые поглощения кислорода, изменения скорости поглощения кислорода в ходе реакции и изменения концентрации гидропероксида АПП в ходе окисления при 130° и стандартном давлении кислорода 300 мм рт. ст. Видно, что окисление АПП носит автокатализический характер: скорость поглощения кислорода, незначительная в начале реакции, растет в процессе окисления до $t=150$ мин, а затем убывает. Особенностью процесса является быстрое снижение скорости окисления тогда, когда поглотилось только 5 молей O_2 на 1 кг полимера (т. е. на 23,8 моля мономерных звеньев). Это можно объяснить различием в реакционной способности разных мономерных звеньев. Из рис. также видно, что кривая накопления гидропероксида лежит с самого начала заметно ниже кривой поглощения кислорода.

На рис. 2 показано расходование в ходе окисления АПП реакционноспособных связей CH в мономерных звеньях, концентрация которых вычислена по ИК-спектрам поглощения при $\lambda=2921 \text{ см}^{-1}$ [6]. Из рисунка, следует, что концентрация групп CH в пределах точности эксперимента

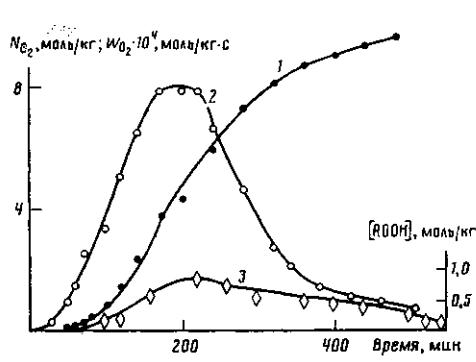


Рис. 1

Рис. 1. Поглощение кислорода (1), изменение скорости поглощения кислорода (2) и изменение концентрации гидропероксида (3) в ходе окисления АПП. Здесь и на рис. 2 и 3 $p_{O_2} = 300$ мм рт. ст., 130°

Рис. 2. Изменение концентрации групп СН в ходе окисления АПП

линейно убывает в зависимости от поглощенного кислорода (концентрация групп СН в исходном полимере 23,8 моля/кг полимера). Опытные точки удовлетворительно ложатся на прямую, наклон которой $\Delta [CH]/\Delta N_{O_2} = 1$, т. е. поглощение 1 моля O_2 сопровождается расходованием 1 моля групп СН или 1 моля мономерных звеньев полимера. Считая, что реакция окисления инициируется расщадом гидропероксида, протекающего с константой скорости k_{gp} и кинетические цепи в отсутствие кристаллической фазы гибнут исключительно по квадратичному закону со скоростью $w_r = k_a [RO_2^{\cdot}]^2$, находим выражение для поглощения O_2

$$W_{O_2} = k_2 [RH] [RO_2^{\cdot}] = \frac{\sigma^{1/2} k_2 k_{gp}^{1/2}}{k_a^{1/2}} [ROOH]^{1/2} [RH], \quad (1)$$

где RH — мономерное звено полимера, σ — выход свободных радикалов, k_2 — константа скорости продолжения цепи. Концентрация реакционноспособных групп составляет

$$[RH] = \frac{\sigma^{1/2} k_2^{1/2}}{k_2 k_{gp}^{1/2}} \frac{W_{O_2}}{[ROOH]^{1/2}} \quad (2)$$

Нанося на график отношение $W_{O_2} [ROOH]^{-1/2}$ как функцию от N_{O_2} — количества кислорода, поглощенного в ходе окисления, находим, что при больших глубинах окисления данное отношение, пропорциональное, согласно выражению (2), концентрации реакционноспособных RH, линейно убывает в этих координатах, обращаясь в нуль при $N_{O_2} = 10,5$ моль/кг (рис. 3). Полагая, в соответствии с данными рис. 2, что на 1 моль реакционноспособных пропиленовых звеньев расходуется 1 моль кислорода, определяем, что для участвующих в реакции окисления мономерных звеньев равна 0,44, т. е. только 44% полимерного вещества принимает участие в реакции окисления. Подобное явление (неучастие значительной части полимерного вещества в реакции окисления) наблюдалось ранее при окислении некоторых других полимеров [7] и было объяснено наличием в расплаве полимера структурных неоднородностей топологической природы: концов и различных переплетений макромолекул [8]. Подвижное вещество, окружающее эти области устойчивого нарушения ближнего порядка, значительно отличается по реакционной способности и по растворимости кислорода от упорядоченного вещества вдали от них. Поэтому после израсходования реакционноспособной части полимера скорость окисления оставшейся части снижается до значений, пренебрежимо малых по сравнению со скоростью окисления исходного полимера. Из эксперимента следует, что даже относительно подвижный расплав АПП при 130° ведет себя как топологически неоднородное вещество.

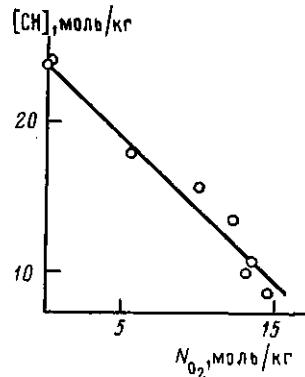


Рис. 2

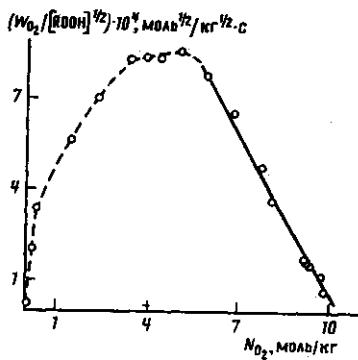


Рис. 3

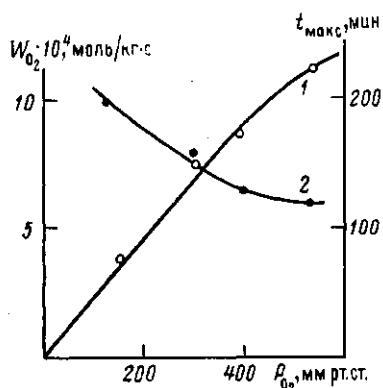


Рис. 5

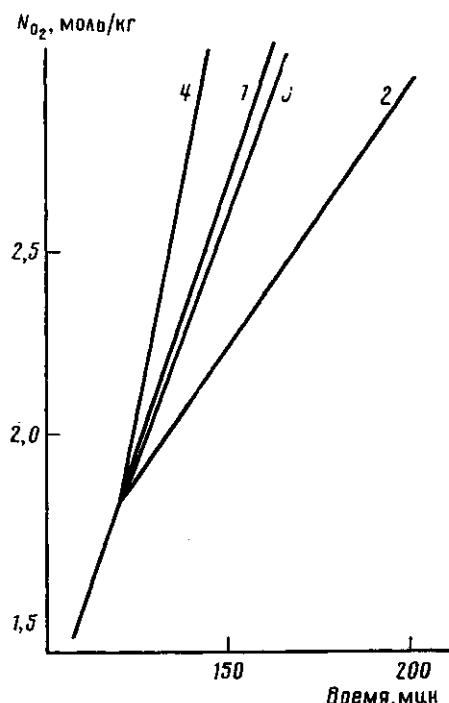


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости окисления АПП от количества поглощенного кислорода в координатах $W_{O_2}/[ROOH]^{1/2}$ – N_{O_2} .

Рис. 4. Поглощение кислорода в ходе окисления АПП при 130° и постоянном давлении кислорода 300 мм рт. ст. (1). После поглощения 1,8 моля O_2 /кг давление кислорода в системе изменялось до 73 (2), 140 (3) и до 520 мм рт. ст. (4)

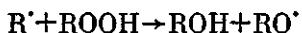
Рис. 5. Изменение скорости окисления (1) и времени достижения максимальной скорости (2) в зависимости от давления кислорода

Гидропероксид АПП, накопившийся в ходе окисления, расходуется в отсутствие кислорода по закону первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\text{гп}}=5,5 \cdot 10^{-4}$ с. Поскольку при максимальной концентрации гидропероксида скорость его образования равна скорости расходования, т. е.

$$\alpha W_{O_2} = k_2 [RH] [RO_2^\cdot] = k_{\text{гп}} [ROOH], \quad (3)$$

где α – выход $ROOH$ в расчете на поглощенный O_2 .

Подставляя в формулу (3) значения $W_{O_2}=7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/кг·с и $k_{\text{гп}}=5,5 \cdot 10^{-4}$ с, находим $\alpha=0,6$. В изотактическом ПП выход гидроперекиси в тех же условиях составлял 0,2 [9]. Это было объяснено тем, что свободный радикал R^\cdot , образующийся на стадии продолжения цепи $(RO_2^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot)$ вблизи гидропероксидной группы, в малоподвижном полимерном веществе не может удалиться от этой группы и с большей вероятностью реагирует с ней по схеме



Большая подвижность АПП, который в условиях эксперимента (130°) является жидкостью, приводит к повышению роли реакции передачи цепи на соседнюю макромолекулу и к заметному увеличению выхода гидропероксида на 1 моль поглощенного кислорода по сравнению с изотактическим ПП, который в этих условиях является твердым телом.

Состав и взаимное расположение гидропероксидных и других кислородсодержащих групп, образующихся в полимере, зависят от условий

окисления, поэтому понятие «гидропероксид полимера» является достаточно неопределенным.

Чтобы показать, что выход свободных радикалов, образующихся при распаде данного гидропероксида, зависит не только от его структуры, но и от концентрации кислорода в полимерном веществе (т. е. от давления O_2 над полимером) провели серию опытов, в которых давление кислорода над окисляющимся полимером в некоторый момент (после поглощения 1,8 моля O_2) скачкообразно повышалось или понижалось. При этом в первый момент в полимере сохранялся гидропероксид, накопившийся при исходном давлении кислорода ($P_{O_2}=300$ мм рт.ст). Как видно из рис. 4, одновременно с изменением давления изменялась и скорость поглощения O_2 . Согласно формуле (1), отсюда следует, что выход радикалов при распаде гидропероксида σ зависит от давления (следовательно, и концентрации) кислорода. Последнее означает, что в расплаве полимера клеточный эффект при распаде гидропероксидов весьма велик, вследствие чего кислород может влиять на выход радикалов из клетки σ .

Одновременное изменение величин α и σ с добавлением кислорода приводит к относительно сильной зависимости максимальной скорости окисления АПП от давления кислорода. Как видно из рис. 5 (кривая 1), скорость в интервале 0–400 мм рт. ст. возрастает с давлением кислорода приблизительно по линейному закону; при более высоких давлениях рост скорости несколько замедляется. При этом время достижения максимальной скорости окисления с повышением давления кислорода несколько сокращается (рис. 5, кривая 2).

Как было показано в работе [10], сорбция низкомолекулярных веществ расплавами полиолефинов во многих случаях, когда растворенное вещество не изменяет структуры полимера, описывается законом Лэнгмюра, причем предел сорбции не зависит от температуры. Это также хорошо согласуется с представлением о существовании в расплаве полимерного вещества устойчивых топологических структур, сорбирующих растворенные вещества. Таким образом, одна и та же модель строения полимера [8] позволяет объяснить особенности окисления расплава полимера и растворения им низкомолекулярного вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams J. H. // J. Polymer. Sci. A-1. 1970. V. 7. P. 1077.
2. Mayo F. R. // Makromolekules. 1978. V. 11. № 5. P. 945.
3. Эмануэль Н. М., Рогинский В. А., Бучаченко А. Л. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 3. С. 361.
4. Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 6. С. 465.
5. Шляпников Ю. А., Богаевская Т. А., Монахова Т. В. // Хим. физика. 1984. № 7. С. 997.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 214.
7. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1033.
8. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 222.
9. Shlyapnikov Yu. A., Bogaevskaya T. A., Kiryushkin S. G., Monakhova T. V. // Europ. Polymer. J. 1979. V. 15. P. 737.
10. Шляпникова И. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1736.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.IX.1987

FEATURES OF OXIDATION OF ATACTIC POLYPROPYLENE

IN THE MELT

Monakhova T. V., Bogaevskaya T. A., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

Oxidation of atactic PP at 130° has been studied. The yield of hydroperoxide per 1 mole of absorbed oxygen is equal to 0.6. Despite the apparent homogeneity of the melt only 45 weight % of a polymer participates in oxidation. The yield of free radicals formed as a result of decay of hydroperoxide of atactic PP is changed with the oxygen pressure.