

рядка на молекулярном уровне. Это приводит к появлению еще одного релаксационного процесса, который отражает подвижность фенилбензоатной группы в упорядоченных участках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Малиновская В. П., Костромин С. Г., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1503.
 2. Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1464.
 3. Лобанов А. М., Платонов М. П. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 4. С. 488.
 4. Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
 5. Борисова Т. И., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Бурштейн Л. Л., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
 6. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Костромин С. Г., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
 7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
 8. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Малиновская В. П., Константинов И. И., Америк Ю. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 782.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.02.91

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

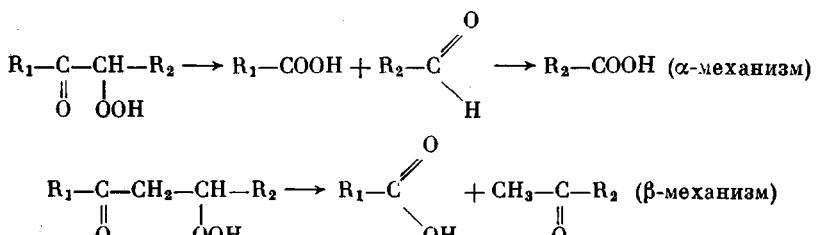
УДК 541.

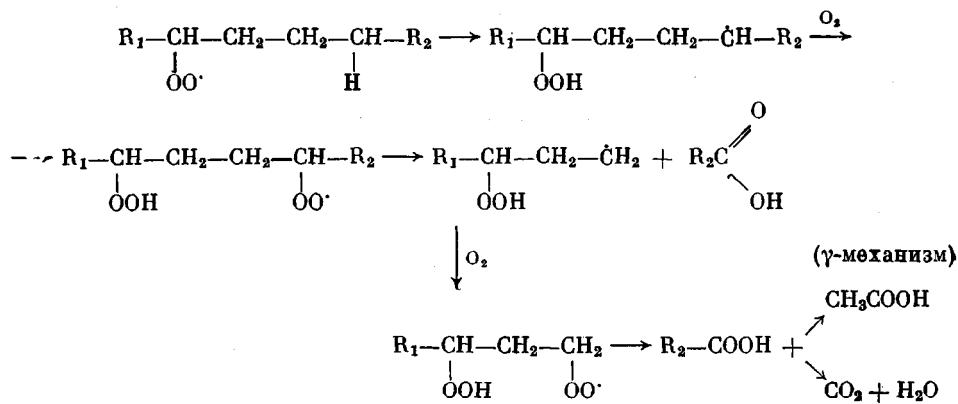
© 1991 г. Л. И. Опейда

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЕГО В РАСТВОРЕ В ГЕКСАДЕКАНЕ

Используя теорию, развитую для процессов стохастической деструкции полимеров, предложен метод расчета функции ММР полиэтилена в процессе каталитического окисления с использованием кислотных чисел продуктов окисления. Количественно описано изменение доли высокомолекулярной фракции полимера с концентрацией образовавшихся карбоновых кислот и временем окисления.

Окисление полиэтилена лежит в основе получения ряда кислородсодержащих продуктов, находящих широкое применение в производстве различных практически важных материалов; этот процесс приобретает все большее значение с точки зрения вторичной переработки полимерных отходов [1–3]. Исследованное нами ранее катализитическое окисление ПЭНП с $M=2 \cdot 10^4$ в растворе гексадекана показало, что окисление с самого начала сопровождается деструкцией макромолекул, о чем свидетельствует уменьшение вязкости раствора [4]. Разрыв углеводородной цепи в условиях катализированного солями металлов переменной валентности окисления осуществляется по следующим реакциям [5]:





Определение количества кислот позволяет судить о степени разрыва полиэтиленовой цепи.

Важной характеристикой процесса деструкции макромолекул является изменение ММР полимера. При описании катализированного стеаратом марганца окисления ПЭ, где практически отсутствуют процессы спиравления, нам представилось целесообразным использовать теорию статистической деструкции полимерной цепи [6], которая развита в работе [7] с использованием кислотных чисел продуктов окисления для характеристики степени разрыва цепи.

Весовую долю молекул W_x , состоящую из x звеньев, и кумулятивную весовую долю I_x можно рассчитать по уравнениям

$$W_x = x(1-P^2)P^{x-1} \quad (1)$$

$$I_x = 1 - [1 + (1-P)x]P^x, \quad (2)$$

где P – вероятность существования связи, определяемая как

$$P = 1 - \frac{14}{M} \frac{n_{\text{pass}}}{n_{\text{c-c}}}$$

(M — ММ полимера, 14 — молекулярная масса структурной единицы группы CH_2 , $n_{\text{разр}}$ — количество разрывов цепи, $n_{\text{C-C}}$ — количество связей $\text{C}-\text{C}$, основомоль/л). Так, в частности, $n_{\text{C-C}}$ для раствора ПЭ (7,5 об. %) в гексадекане составляет 52,2 осново-моль/л.

Количество разрывов проще всего рассчитать, зная изменение ММ-полимера по ходу реакции, что для ПЭ сопряжено с экспериментальными сложностями, особенно при переходе к образцам с большой степенью деструкции. Поэтому величину $n_{\text{разр}}$ можно связать с концентрацией кислородсодержащих групп, которые и образуются при разрыве цепи, а именно карбоксильных групп. Можно предположить, что между $n_{\text{разр}}$ и концентрацией карбоксильных групп c_k существует прямая пропорциональность

$$n_{\text{part}} = ac_k,$$

где a — коэффициент, зависящий от механизма разрыва цепи. Если это α -механизм, то $a=0,5$; если β -механизм, то $a=1$, т. е. можно предположить, что коэффициент будет находиться в интервале $0,5-1,0$.

Для оценки возможности применения формулы (2) и оценки параметра a по величинам кислотных чисел (наиболее легко определяемый параметр, характеризующий степень окисления раствора ПЭ) поступали следующим образом. ПЭ после окисления до разных кислотных чисел был разделен на две фракции высаждением из раствора большими количествами ацетона. Отношение объема растворитель : полимер состав-

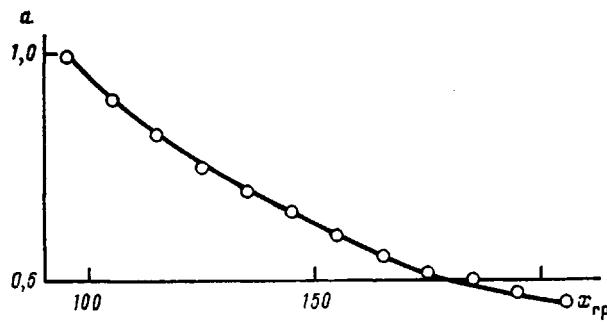


Рис. 1. Зависимость между a и x_{rp} при минимальной величине суммы квадратов отклонений

ляло во всех случаях 1000 : 1. Высокомолекулярную фракцию отфильтровывали и высушивали. Низкомолекулярную фракцию получали выпариванием растворителя, углеводородов и продуктов их окисления на ротационном испарителе. За полнотой испарения следили хроматографически по наличию или отсутствии пиков исходных веществ и продуктов их окисления. Такое высаждение позволило получить фракции со сравнительно резким делением. Низкомолекулярную фракцию анализировали на жидкостном хроматографе «Waters», оснащенном системой стирагелевых колонок с номинальным размером пор 100, 500, 1000 Å. Растворителем служил тетрагидрофуран при скорости потока 1 мл/мин. Детектор — дифференциальный рефрактометр. Используя хроматограмму, определяли величину степени полимеризации полимера, которую условно можно принять граничной при данном способе разделения x_{rp} . Она будет тем строже, чем разче разделение полимерных фракций. Для оценки x_{rp} использовали зависимости удерживаемого объема V_{yd} от ММ для двух типов кислородсодержащих соединений, для которых существует общая зависимость

$$V_{yd} = 47,164 - 3,578 \ln M$$

с хорошим коэффициентом корреляции $r=0,987$. Оцененный граничный удерживаемый объем V_{rp} составляет 19,5 мл, что дает, с учетом возможных ошибок, $x_{rp}=160 \pm 20$.

С помощью численных методов на ЭВМ была найдена зависимость между x_{rp} и a , для которой сумма квадратов отклонений от экспериментальных величин доли высокомолекулярной фракции и рассчитанных по уравнению (2) была минимальной. Эта зависимость представлена на рис. 1. Следует отметить, что абсолютное изменение суммы квадратов отклонений при изменении x_{rp} от 150 до 200 меняется в границах $(8,37-7,80) \cdot 10^{-2}$, т. е. мы имеем дело с закоррелированностью величин x_{rp} и a . По данным рис. 1 $x_{rp}=160$, $a=0,575$.

Массовая доля фракций существенно зависела от степени окисления полимера в растворе. Ее зависимость от кислотного числа (КЧ) раствора представлена в табл. 1. Эта зависимость может быть описана эмпирическим уравнением

$$W_{bm} = 4,71 \cdot 10^{-5} (\text{КЧ})^2 - 0,0111 (\text{КЧ}) + 0,995, \quad (3)$$

где W_{bm} — массовая доля высокомолекулярной фракции полимера.

Для проверки правильности оценок x_{rp} и a была рассчитана ММ для высокомолекулярной фракции, полученной из раствора ПЭ в гексадекане, окисленного до кислотного числа 46 (табл. 2). Как видно, в зависимости от x_{rp} молекулярная масса высокомолекулярной фракции полимера существенно изменяется. Определенная экспериментально ММ

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные при $\alpha = 0,575$ и $x_{\text{гр}} = 160$ величины долей высокомолекулярных фракций в зависимости от КЧ раствора ПЭ в гексадекане

КЧ	$W'_{\text{расчет}}$	$\Delta W'$	$W_{\text{расчет}}$	$\Delta W'$	$W_{\text{эксп}}$
16	0,83	0,05	0,908	-0,028	0,88
30	0,71	-0,06	0,790	-0,140	0,65
45	0,59	-0,04	0,654	-0,104	0,55
46	0,58	-0,02	0,645	-0,085	0,56
65	0,48	0,01	0,487	0,003	0,49
67	0,47	0,09	0,471	0,089	0,56
72	0,44	-0,04	0,435	-0,055	0,38
73	0,44	0,04	0,428	0,052	0,48
126	0,35	-0,01	0,165	0,175	0,34

Среднее квадратичное отклонение $\pm 0,05$ $\pm 0,10$

Примечание. $W'_{\text{расчет}}$ — доля высокомолекулярной фракции ПЭ, рассчитанная по уравнению (3); $W_{\text{расчет}}$ — доля высокомолекулярной фракции ПЭ, рассчитанная по уравнению (2); $W_{\text{эксп}}$ — экспериментальные данные; $\Delta W = W_{\text{эксп}} - W_{\text{расчет}}$; $\Delta W' = W_{\text{эксп}} - W'_{\text{расчет}}$.

Таблица 2

Изменение ММ высокомолекулярной фракции ПЭ для оптимальных α при разных значениях $x_{\text{гр}}$

α	$x_{\text{гр}}$	ММ	$W_{\text{ВМ}}$
0,950	100	2521	0,642
0,850	110	2789	0,647
0,775	120	3039	0,647
0,725	130	3264	0,635
0,675	140	3498	0,636
0,625	150	3744	0,637
0,575	160	4003	0,642
0,550	170	4206	0,633
0,500	180	4486	0,646
0,475	190	4699	0,643
0,450	200	4915	0,642
0,425	210	5133	0,642
0,400	220	5354	0,646
0,400	230	5485	0,625
0,375	240	5706	0,632
0,350	250	5929	0,641

Таблица 3

Кинетика накопления карбоновых кислот при окислении растворов ПЭ в гексадекане

Время t , ч	Продукты окисления ПЭ+гексадекан	
	$K^{\star}_{\text{эксп}}$	$K^{\star}_{\text{расчет}}$ (по уравнению (5))
1	4,0	4,6
2	11,2	11,2
3	21,2	20,0
4	31,1	30,2
5	40,6	41,7
6	53,7	54,2

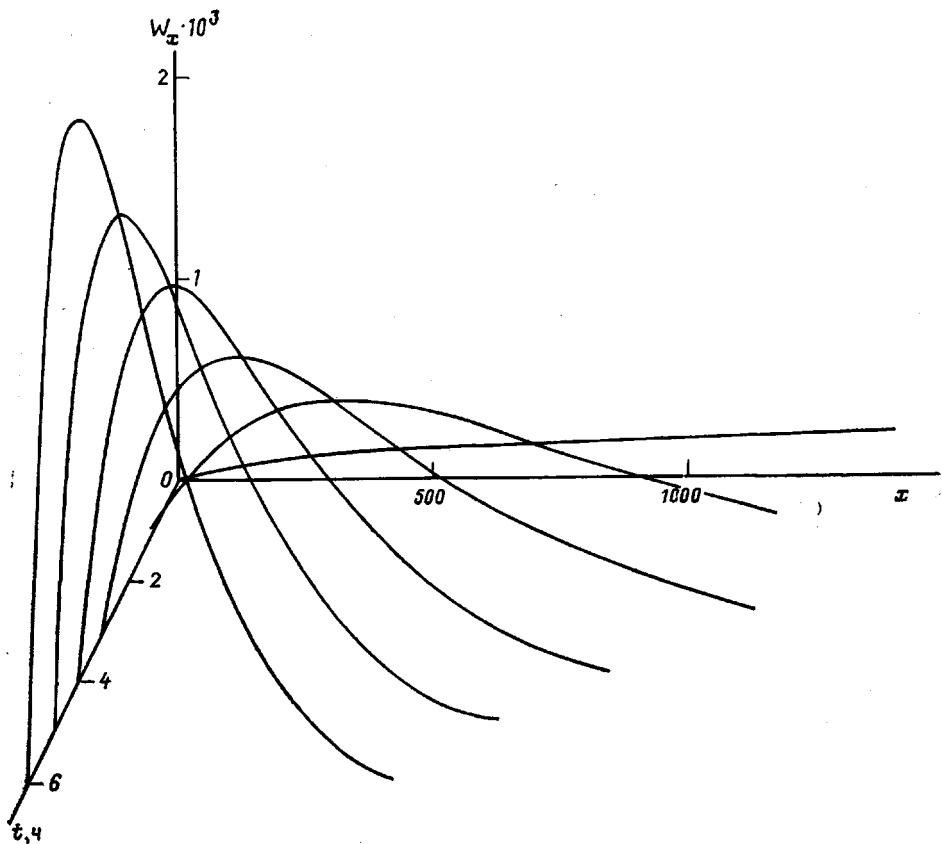


Рис. 2. Изменение ММР полиэтилена в процессе окисления. Концентрация стеарата марганца $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температура 403 К

высокомолекулярной фракции окисленного ПЭ с КЧ=46 составила $4,1 \cdot 10^3 \pm 0,6$, т. е. тоже позволяет определить x_{rp} как 160 ± 20 , что хорошо согласуется с величиной, определенной для x_{rp} по данным ГПХ.

Кинетика окисления углеводородов в присутствии катализаторов описывается уравнением $W=k_1\sqrt{x}-k_2x$ [8]. Измерения накопления кислот в первые 6 ч окисления, выполненные для смесей полиэтилена в гексадекане (табл. 3), показали, что на этом участке наблюдается автокаталитическое увеличение скорости окисления. Приведенные данные хорошо аппроксимируются уравнением

$$\text{КЧ} = a_k t^{b_k}, \quad (4)$$

где a_k , b_k — коэффициенты; t — время окисления. Для представленных в табл. 3 данных по методу наименьших квадратов получены следующие величины: $\ln a_k = 1,426 \pm 0,055$; $b_k = 1,432 \pm 0,041$; среднестатистическое отклонение 0,080; $r = 0,995$.

Зная величину a , которая определяет отношение количества разрывов связей к количеству образовавшихся кислот, и учитывая, что

$$\text{КЧ} = 4,162 \cdot t^{1,432}, \quad (5)$$

можно рассчитать изменение всей функции распределения по молекулярным массам полимера от времени окисления. Такое изменение приведено на рис. 2. Данные рисунка показывают, что максимум функции распределения быстро смещается в сторону более низких молекулярных масс.

С учетом уравнения (3) можно записать изменение доли высокомолекулярной фракции полимера со временем

$$W_{\text{вм}} = 1,69 \cdot 10^{-4} \cdot t^{2,864} - 4,61 \cdot 10^{-2} \cdot t^{1,432} + 0,995$$

Таким образом, определение зависимости величины a от условий эксперимента, природы растворителя имеет принципиальное значение. Тенденцию его изменения можно предсказать, анализируя соотношения между α - и β -механизмами в образовании кислот при окислении карбоцепных полимеров в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beachell H. C., Tarbet C. W. // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 146. Р. 458.
2. Cernia E., Mancini C., Montaudo C. // J. Polymer Sci. 1963. V. 1. № 7. Р. 377.
3. Кирюшкин С. Г., Далинкевич А. А., Шемаров Ф. В., Шляпников Ю. А. // Пласт. массы. 1984. № 8. С. 15.
4. Кучер Р. В., Онейда Л. И., Новикова Т. В., Туроевский А. А. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1987. № 5. С. 38.
5. Онейда Л. И., Кучер Р. В., Симонов М. А., Мироненко Н. И. // Докл. АН УССР. Сер. Б. 1988. № 9. С. 49.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 675 с.
7. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.; Л., 1965. 267 с.
8. Кучер Р. В., Онейда Л. И. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 12. С. 2784.

Институт физико-органической химии
и углехимии
им. Л. М. Литвиненко АН УССР

Поступила в редакцию
20.02.91