

УДК 541.64:542.943

## ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИКЕТОНОВ

© 1999 г. И. Г. Калинина\*, Г. П. Белов\*\*, К. З. Гумаргалиева\*, Е. В. Новикова\*\*,  
О. Н. Голодков\*\*, Ю. А. Шляпников\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

\*\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

\*\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 10.09.98 г.  
Принята в печать 19.11.98 г.

Изучено окисление регулярных сополимеров этилена и пропилена с монооксидом углерода структуры  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$  (полиэтиленкетон, ПЭК) в интервале 170–200°C и  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-)_n$  (полипропиленкетон) в диапазоне 80–180°C. Закономерности окисления этих полимеров сильно различаются и носят сложный характер, что может быть связано с особенностями их структуры. Скорость окисления полипропиленкетона выше 130–140°C понижается с ростом температуры (т.е. наблюдается отрицательный температурный коэффициент). Обсужден механизм окисления.

Как было показано в работах [1–3], при взаимодействии этилена с монооксидом углерода в среде метанола в присутствии палладийсодержащего катализатора образуется регулярный чередующийся сополимер – полиэтиленкетон (ПЭК), имеющий структуру  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$ . В литературе описана термическая деструкция этого полимера при температурах до 320°C [4] и пиролиз при температуре до 550°C [5]. Регулярный сополимер полипропиленкетон (ППК) формулы  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-)_n$  был получен сополимеризацией пропилена с монооксидом углерода в смеси метанола с хлористым метиленом в присутствии катализатора  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2 + \text{HBF}_4$  при 25°C. В настоящей работе авторы изучили окисление этих полимеров.

Как известно [6, 7], алифатические фрагменты полимеров окисляются по механизму, аналогичному жидкофазному окислению углеводородов, осложненному полимерной природой вещества. В случае поликетонов на кинетику окисления должна оказывать влияние высокая концентрация полярных карбонильных групп.

В настоящей работе было изучено окисление ПЭК в интервале 170–200°C и ППК в интервале 80–190°C. Цель работы выяснить особенности окисления ПЭК и определить границы его суще-

ствования на воздухе. Ранее окисление этих полимеров не изучали.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ПЭК в виде порошка или пленки, приготовленной из растворов ПЭК в крезоле, и ППК в виде порошка окисляли в атмосфере кислорода (300 мм рт. ст.), летучие продукты удаляли твердым КОН. Установка для проведения реакции описана в работе [6], объем реакционной части ~15 мл, навеска полимера 0.05 г. Изменение давления регистрировали после нагревания образцов в течение 10 мин; в отдельных опытах порядок проведения изменялся.

ПЭК является кристаллическим полимером, на кривых ДСК полиэтиленкетона (Mettler 3000) наблюдаются два отчетливых пика: при 113 ( $\Delta H = -12.6$  Дж/г) и при 228°C ( $\Delta H = 104.2$  Дж/г). ИК-спектры неокисленных пленок ПЭК имеют интенсивные полосы поглощения в области 1050–10750  $\text{cm}^{-1}$ , изменение ИК-спектров в ходе окисления заметить на этом фоне не удается.

Наоборот, по данным ДСК полипропиленкетон – полностью аморфный полимер, по-видимому, из-за нерегулярности расположения пропиленовых фрагментов по типу “голова к голове” и

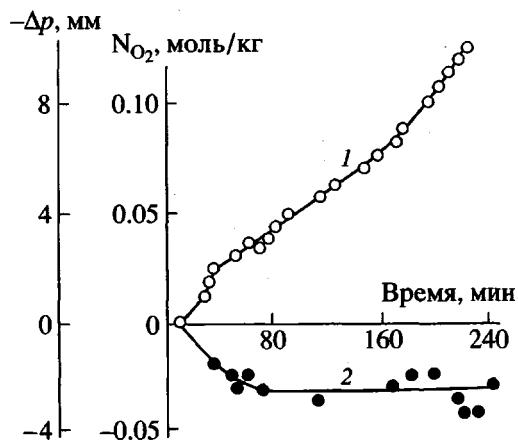


Рис. 1. Изменение давления в ходе окисления ПЭК при  $180^{\circ}\text{C}$  и давлении кислорода  $p_{\text{O}_2} = 300$  мм рт. ст.: 1 – с поглотителем летучих продуктов; 2 – без поглотителя. 1 мм рт. ст. соответствует  $1.23 \times 10^{-2}$  моль/кг.

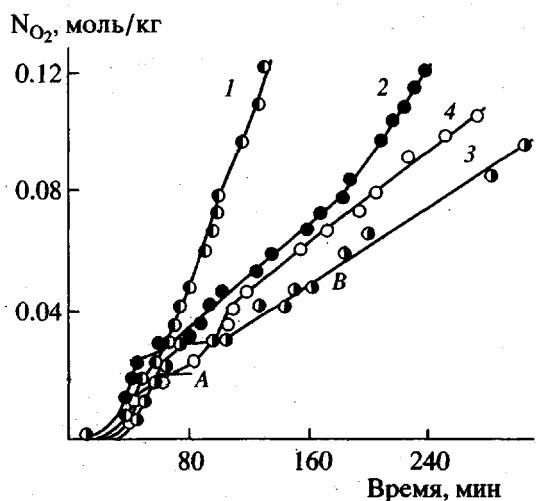


Рис. 2. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭК при  $180^{\circ}\text{C}$  и давлении кислорода 300 мм рт. ст. 1 – образец, предварительно окисленный при  $130^{\circ}\text{C}, 50$  ч; 2 – опыт, начатый нагреванием реакционного сосуда с кислородом; 3 – то же, с перерывом на 1 ч (точка A) и 2 ч (точка B) путем откачки кислорода без охлаждения образца; 4 – опыт начат пуском кислорода в нагретый реакционный сосуд.

“голова к хвосту”. По этой причине окисление данного полимера не осложнено наличием нескольких фаз или фазовыми переходами.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые изменения давления в реакционной системе в ходе окисления ПЭК с поглотителем летучих продуктов и без поглотите-

ля приведены на рис. 1. В отсутствие поглотителя (твердого KOH) окисление протекает с увеличением давления, т.е. количество летучих продуктов, образующихся при окислении ПЭК, превосходит количество поглощенного  $\text{O}_2$ . В дальнейшем все опыты проводили с поглотителем летучих продуктов; при этом изменение давления определялось только поглощением кислорода.

Как видно из рис. 2, кривые поглощения  $\text{O}_2$  состоят из двух отчетливо разделимых участков: вначале, после некоторого периода индукции (30–35 мин при  $180^{\circ}\text{C}$ ) процесс разгоняется до некоторого стационарного значения скорости  $w_1$ , далее поглощение кислорода замедляется и вновь ускоряется до второй стационарной скорости  $w_2$ . На глубоких стадиях окисление протекает с заметным самоускорением.

Как известно, время самоускорения реакции примерно равно времени жизни продукта, ответственного за автокатализ [6]. Очевидно, гидропроксидные группы, если таковые образуются в ходе окисления, имеют при  $180^{\circ}\text{C}$  времена жизни порядка десятков секунд, что существенно меньше, чем время разгона реакции, измеряемое десятками минут. Поэтому мы провели серию опытов, направленных на выяснение механизма окисления ПЭК, результаты которых показаны на рис. 2. Опыты показали, что длительное (50 ч) предварительное окисление образца в относительно мягких условиях ( $130^{\circ}\text{C}$ ) заметно не влияет на скорость первой стадии  $w_1$ , но значительно повышает скорость на второй стадии  $w_2$ , которая становится приблизительно равной  $w_1$ . Предварительное прогревание образцов при  $180^{\circ}\text{C}$  (20 мин) понижает глубину окисления на первой стадии в ~2 раза (от 0.03 до 0.015 моль/кг), но если реакция начинается путем нагревания образца в атмосфере кислорода, то глубина окисления, после которой процесс замедляется и переходит во вторую стадию, не зависит от температуры.

Откачка кислорода в начальной стадии реакции с последующей выдержкой образца в вакуме (60 мин) заметно не отразилась на  $w_1$ , но привела к появлению отчетливой ступеньки на кривой поглощения  $\text{O}_2$  после окончания первой стадии и к понижению скорости  $w_2$  на второй стадии; однако повторная откачка кислорода (120 мин) уже на второй стадии процесса не влияла на  $w_2$ .

Примеры кинетических кривых окисления ППК приведены на рис. 3. Как видно, кривые поглощения  $\text{O}_2$  в своих начальных участках (до ~2.5 ч) зависят от того, было ли окисление начато нагреванием образца в атмосфере кислорода или же

пуском кислорода в заранее нагретый (20 мин) реакционный сосуд. Скорости реакции на глубоких стадиях для обоих вариантов начала опыта совпадают.

Кинетические кривые окисления ПЭК при разных температурах представлены на рис. 4. Скорость окисления ПЭК возрастает с температурой в соответствии с законом Аррениуса (рис. 5): на первой стадии с относительно высокой энергией активации  $E = 203$  кДж/моль, на второй – с  $E = 133$  кДж/моль.

Кинетические кривые окисления ППК при разных температурах показаны на рис. 6, там же приведена кривая изменения общего давления в реакционной системе в отсутствие поглотителя летучих продуктов (твердого KOH). Аналогично окислению ПЭК количество летучих продуктов (в моль/кг) превышает количество поглощенного кислорода, из-за чего в отсутствие поглотителя окисление сопровождается не падением, а ростом суммарного давления в системе. В отсутствие поглотителя при больших глубинах окисления начинается конденсация воды и других менее летучих продуктов на холодных частях реакционного сосуда, что приводит к подъему кривой 5 на рис. 6.

Скорость поглощения кислорода в ходе окисления ППК увеличивается при повышении температуры с энергией активации  $E = 70.6$  кДж/моль до 130–140°C, однако выше этой температуры скорость, как показано на рис. 7, начинает понижаться с температурой (отрицательный температурный коэффициент) с кажущейся энергией активации – 59 кДж/моль. Механизм этого явления рассмотрен в работах [7–9] и связан с переходом от “стандартного” механизма окисления ( $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot; RO_2^\cdot + RH \rightarrow ROOH + R^\cdot$ ) к механизму, существенную роль в котором играет распад радикала  $RO_2^\cdot$  ( $RO_2^\cdot \rightarrow R^\cdot + \text{продукты}$ ).

Химический механизм реакции можно описать схемой [9]

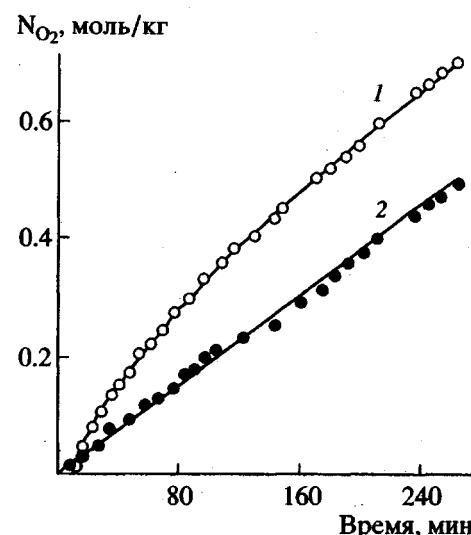
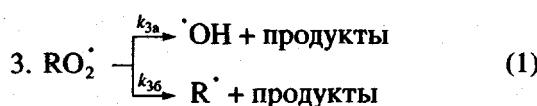
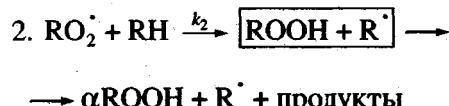
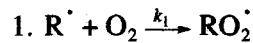
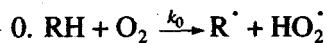


Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе окисления ППК при 180°C и давлении кислорода  $p_{O_2} = 375$  мм рт. ст. Опыт начинали нагреванием реакционного сосуда, содержащего ППК и кислород (1), или пуском кислорода в заранее нагретый сосуд (2).

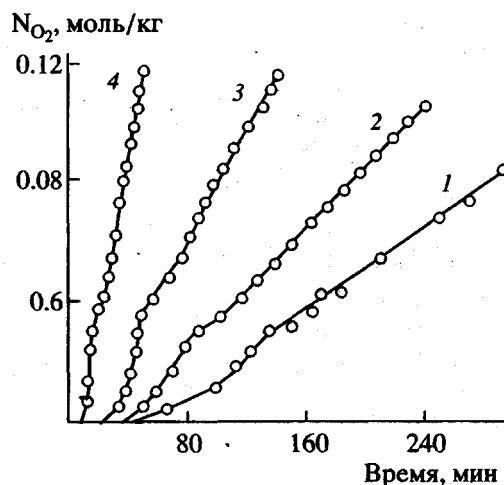
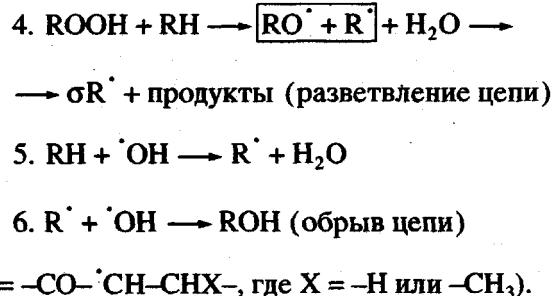


Рис. 4. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭК при 170 (1), 180 (2), 190 (3) и 200°C (4).  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.



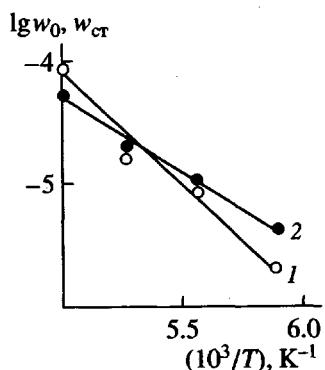


Рис. 5. Зависимость начальной (1) и второй стационарной скоростей окисления ПЭК (2) от температуры в координатах закона Аррениуса.  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

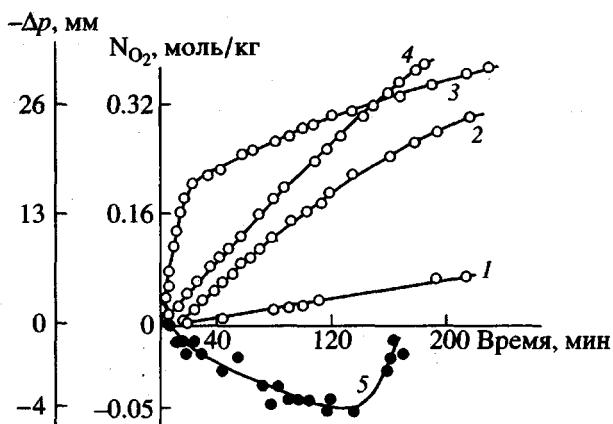


Рис. 6. Поглощение кислорода в ходе окисления ППК при 80 (1), 100 (2), 140 (3) и 180°C (4).  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст., реакцию начинали пуском кислорода в нагретый реакционный сосуд; кривая 5 показывает рост давления в системе при 180°C в отсутствие поглотителя.

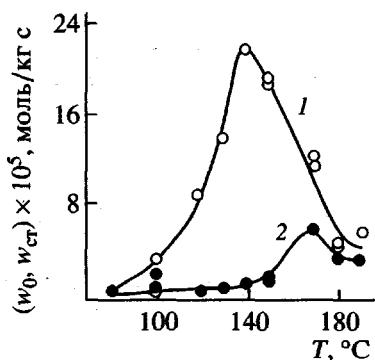


Рис. 7. Температурная зависимость начальной (1) и стационарной скорости поглощения кислорода при окислении ППК (2).  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Как показано в работах [6, 7, 9], если скорости стадий 3а и 3б выше скорости стадии 2, скорость реакции окисления будет равна

$$w_{O_2} = \frac{\alpha\sigma k_1 k_2 k_5 [RH]^2 [O_2]}{2k_{3a} k_6} = k_{eff} [RH]^2 [O_2], \quad (2)$$

т.е. при достаточно высоких концентрациях (давлениях) кислорода, когда значения  $\alpha$  – выхода гидропероксида в реакции передачи цепи и  $\sigma$  – выхода свободных радикалов при распаде гидропероксидной группы достигают максимального значения, скорость будет расти линейно с давлением.

Как видно из рис. 8, скорость окисления как ПЭК, так и ППК на обеих стадиях нелинейно растет с повышением давления  $O_2$  при давлениях до 150 мм рт. ст. и линейно выше этого давления. Нелинейность при давлениях до 150 мм рт. ст. можно объяснить как тем, что при указанных давлениях заметную роль в балансе радикалов играют алкильные радикалы  $R^\cdot$ , так и зависимостью коэффициентов  $\alpha$  и  $\sigma$  от концентрации кислорода.

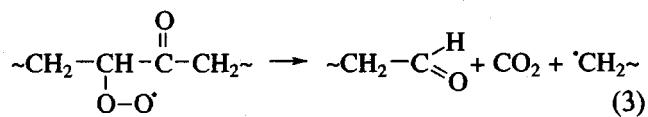
Хотя формула (2) содержит параметры  $\alpha$  и  $\sigma$ , характеризующие образование гидропероксидной группы и выход свободных радикалов при ее распаде, она не содержит константы образования и распада гидропероксидной группы и, несмотря на большую роль гидропероксидов в реакции, их стационарная концентрация в условиях окисления может быть чрезвычайно мала.

Схема (1) включает только основные стадии процесса. Полагая, что из-за высокого содержания карбонильных групп, полярных и в то же время неспособных реагировать с радикалами  $RO_2^\cdot$ , конкуренция между направлениями превращения этого радикала (стадиями 2 и 3), которая в гомополимере этилена становится заметной лишь около 200°C [9], в поликетонах должна быть сдвинута в сторону стадии 3 уже при относительно низких температурах. Как видно из рассмотренных выше данных, даже в ППК, где из-за более высокой реакционной способности атомов Н у третичного атома углерода по сравнению с аналогичными атомами в  $CH_2$ -группах ПЭК, область перехода между двумя механизмами находится уже около 130°C, а в ПЭК она должна быть еще ниже.

Обнаружить пероксиды в окисленных образцах ПЭК нам не удалось, однако в ППК, окисленном при 170°C (50 мин), иодометрический анализ показывает образование заметных количеств пероксидов, что характерно для низкотемпературного механизма, в котором заметную роль играет реакция 2 схемы (1), однако авторы кинетику их образования не исследовали.

Таким образом, схема (1) удовлетворительно описывает каждую из двух стадий реакции, однако для описания процесса в целом необходимо принять, что поликетоны ведут себя как смеси двух веществ, одинаковых по составу, но различающихся по своим свойствам. Естественно предположить, что причиной этого является различие в характере упаковки макромолекул, т.е. в уровне топологического беспорядка в них [10].

Образование больших количеств летучих продуктов, сопоставимых с количеством поглощенного кислорода и даже превосходящих его, можно объяснить тем, что наряду с многочисленными реакциями радикалов ·OH, ведущими к образованию воды (стадии 3, 4 и 5 схемы (1)), имеют место и другие реакции образования летучих продуктов, способных реагировать с KOH, например внутримолекулярное взаимодействие  $\text{RO}_2^{\cdot}$  с ближайшими к ним звеньями ~CO~, протекающее в случае ПЭК по схеме



На глубокой стадии окисления ПЭК наблюдается заметное самоускорение процесса окисления, которое можно объяснить аморфизацией структуры вещества на границе с окисленной частью (локальным плавлением). Подобный механизм самоускорения обнаружили при деструкции кристаллической сахарозы [11]. Из-за осложнений, связанных с аморфизацией, мы не считаем возможным обсуждать закономерности глубокого окисления ПЭК.

Согласно данным настоящей работы, в отсутствие антиоксидантов ПЭК несколько более стабилен к окислению, чем гомополимер этилена, в то же время переход к "высокотемпературному" режиму окисления наблюдается в нем не выше 220°C, как в ПЭ, а уже ниже 170°C. И то, и другое обусловлено большей трудностью передачи цепи по реакции 2 (схема (1)) ( $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH}$ ) вследствие замены части групп ~CH<sub>2</sub>~ полиэтилена на не способные к участию в реакции продолжения цепи и притом полярные группы ~CO~, в результате че-

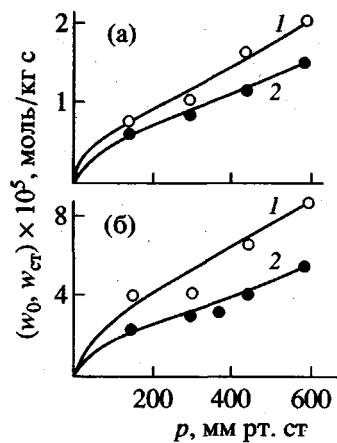


Рис. 8. Зависимость скорости окисления при 180°C ПЭК (а) и ППК (б) от давления кислорода: 1 – начальная стадия, 2 – вторая стационарная стадия реакции.

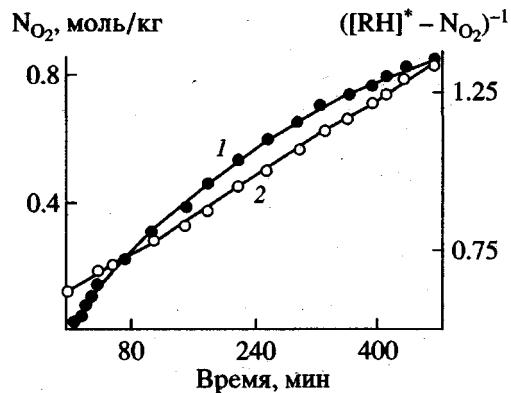


Рис. 9. Поглощение кислорода на глубоких стадиях окисления ППК в координатах  $N_{\text{O}_2}$  – время (1) и в координатах уравнения (5) – (2).  $p_{\text{O}_2} = 300$  мм рт. ст.,  $T = 190^\circ\text{C}$ .

го повышается роль реакций распада  $\text{RO}_2^{\cdot}$  на стадии 3 схемы (1).

Согласно зонной модели окисления полимера [12], скорости окисления участков полимерного вещества, различающихся характером взаимного расположения сегментов полимерных цепей, отличаются настолько, что нередко можно пренебречь окислением более упорядоченной части и считать, что в реакции участвует не весь полимер, а лишь незначительная его часть. Чтобы выяснить, справедливо ли такое предположение, мы использовали окисление аморфного ППК, процессы в котором не осложнены фазовыми переходами. При этом исследовали изменение скорости

окисления ППК со временем окисления на его глубоких стадиях.

Полагая, что в соответствии с формулой (2), реакция имеет второй порядок по концентрации групп RH, причем окисляется не весь полимер, а лишь его реакционноспособные группы RH\* и на окисление каждой группы расходуется  $q$  молекул кислорода, находим зависимость скорости окисления от времени [5–7]

$$\frac{d[RH^*]}{dt} = k_{eff}[RH^*]^2[O_2] = \\ = k_{eff}[O_2]\{[RH^*]_0 - N_{O_2}q^{-1}\}^2 \quad (4)$$

или

$$\frac{1}{[RH^*]_0 - N_{O_2}q^{-1}} - \frac{1}{[RH^*]_0} = k_{eff}t \quad (5)$$

Как видно из рис. 9, чтобы кинетические кривые глубокого окисления трансформировались в прямые линии в координатах формулы (5), при  $q = 1$  надо принять  $[RH^*] = 1.6$  моль/кг, тогда как индивидуальный ППК (молекулярная масса звена  $m = 70$ ) содержит 14.2 моль/кг мономерных звеньев, т.е. в реакции окисления участвуют не более 11% звеньев ППК. Эта величина становится еще меньшей, если учесть, что каждое мономерное звено содержит несколько реакционноспособных атомов водорода, из-за чего на каждое звено может расходоваться больше одной молекулы кислорода, т.е. возможен вариант  $q > 1$ , при котором доля вещества, участвующего в реакции окисления (т.е. значение  $[RH^*]$ ) окажется еще ниже. Таким образом, в согласии с выводами зонной

теории окисления [6, 12] в регистрируемой реакции окисления аморфного ППК молекулярным кислородом участвует лишь небольшая часть полимерного вещества.

Г.П. Белов, Е.В. Новикова и О.Н. Голодков благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (код проекта 98-03-33421а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen A. // Chemtech. 1986. P. 48.
2. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
3. Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 3. С. 419.
4. Chien J.C.W., Zhao A.X. // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 40. P. 257.
5. Chiantore O., Lazzari M., Ciardelli F., De Vitto S. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2589.
6. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. С. 104.
7. Shlyapnikov Yu.A., Serenkova I.A. // Polym. Degrad. Stab. 1992. V. 35. P. 67.
8. Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. С. 520.
9. Едемская В.В., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 5. С. 1121.
10. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 11. С. 1064.
11. Серенкова И.А., Шляпников Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 919.
12. Шляпников Ю.А. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 503.

## Oxidation of Aliphatic Poly(ketones)

I. G. Kalinina\*, G. P. Belov\*\*, K. Z. Gumargalieva\*, E. V. Novikova\*\*, O. N. Golodkov\*\*, and Yu. A. Shlyapnikov\*\*\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—Oxidation of regular copolymers of ethylene and propylene with carbon monoxide of the structure  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-)_n$ , poly(ethylene ketone), and  $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-)_n$ , poly(propylene ketone), was studied in the temperature intervals ranging from 170 to 200°C and from 80 to 180°C, respectively. For these polymers, the mechanisms of oxidation differ drastically and show a complicated character related to the peculiarities of their structures. At temperatures above 130–140°C, the rate of poly(propylene ketone) oxidation decreases with temperature (i.e., the temperature coefficient is negative). The mechanism of oxidation is discussed.