

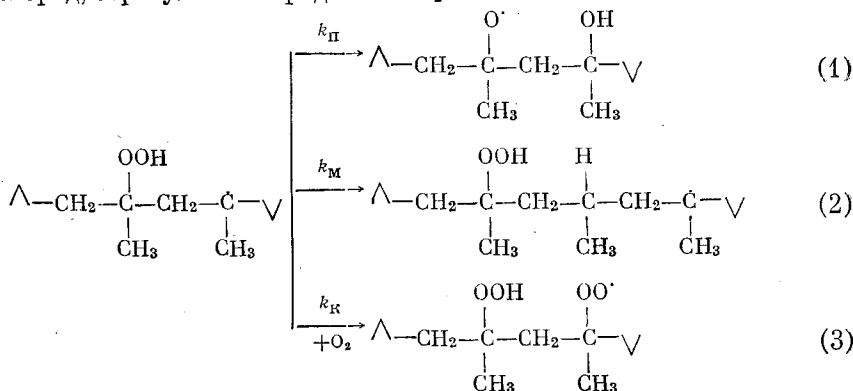
С. Г. КИРЮШКИН, Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА
ГИДРОПЕРЕКИСНЫХ ГРУПП ПРИ ОКИСЛЕНИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 25 XI 1974)

Макрорадикал RO_2^{\cdot} , образующийся при окислении полипропилена, реагирует с соседним звеном «своей» макромолекулы значительно чаще, чем с соседними молекулами (¹, ²), следствием чего является образование «блоков» из нескольких расположенных рядом групп $-OOH$ (³, ⁴) и низкий выход гидроперекиси в расчете на поглощенный кислород (⁵, ⁶).

После отрыва радикалом RO_2^{\cdot} атома водорода от соседнего звена макромолекулы, рядом с только что образовавшейся гидроперекисной группой окажется свободная валентность, которая может атаковать группу $-OOH$, следующее звено своей или соседней макромолекулы или присоединить кислород, образуя новый радикал RO_2^{\cdot} :



Первый путь превращения β -пероксильного радикала приведет к гибели только что образовавшейся гидроперекисной группы, второй и третий — к удалению реакционного центра и стабилизации этой группы. Выход такой стабилизированной гидроперекиси будет равен отношению суммы скоростей реакций (2) и (3) к сумме скоростей всех трех реакций, т. е.

$$\alpha = \frac{k_M + k_{II}[O_2]}{k_{II} + k_M + k_{II}[O_2]} \quad (4)$$

или

$$\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{k_{II}}{k_{II}([O_2]) + k_M/k_{II}} \quad (5)$$

Из формул (4) и (5) следует, что величина α должна зависеть от давления кислорода. Формула (5) позволяет, кроме того, оценить отношение констант реакций (2) и (3), т. е. величину k_M/k_{II} .

В результате превращений радикала RO_2^{\cdot} , образующегося по реакции (1), внутри гидроперекисного блока появятся гидроксильные и карбонильные группы как в α -, так и в β -положении к третичным и вторичным группам $-OOH$, а также разрывы цепи. Реакция (2) также нарушит регулярность в расположении групп $-OOH$ и, поскольку отношение между скоро-

стями реакций (1) и (2) и реакции (3) зависит от концентрации O_2 в полимере, состав блока, а значит и свойства гидроперекиси полипропилена должны зависеть от давления кислорода.

Целью настоящей работы была проверка сделанных выше выводов.

Экспериментальная часть. В работе использовался изотактический полипропилен (ПП) «Morlen» с молекулярным весом 88 000 в виде пленок, приготовленных прессованием в вакууме (нагрев до 230° в течение 3 час. с резким охлаждением водой до 20° и отжигом в вакууме при 130° , 1 час). Пленки имели толщину 0,05—0,07 мм и кристалличность 64% (7). Окисление проводили в циркуляционной установке при 130° (8) и давлениях кислорода (P) от 15 до 700 тор, скорость циркуляции O_2 — 1 мл/сек, разложение гидроперекиси (ГП) проводили в вакууме при той же температуре. Концентрация ГП определялась подометрически; под, выделившийся при взаимодействии гидроперекиси ПП с подистым калием в смеси изопропилового спирта, бензола и уксусной кислоты (2:2:1) за 20 час., определялся спектрофотометрически. Во избежание субъективных ошибок вся обработка экспериментальных данных производилась с помощью ЭВМ.

Результаты и обсуждение. В максимуме концентрации гидроперекиси скорость ее образования равна скорости расходования, т. е. соблюдается условие:

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = \alpha W_{O_2} - k_p [\text{ROOH}]_{\max}^n = 0. \quad (6)$$

Для определения величины α необходимо определить максимальную концентрацию гидроперекиси $[\text{ROOH}]_{\max}$, скорость поглощения кислорода, W_{O_2} , отвечающую максимуму концентрации ГП, а также параметры реакции разложения ГП — k_p и n , для образцов, окисленных при разных давлениях кислорода.

И максимальная концентрация ГП и максимальная скорость поглощения O_2 при окислении ПП растут с давлением кислорода (рис. 1).

Кинетические кривые разложения ГП обрабатывались на основе предположений о том, что процесс протекает по 1 порядку, порядку 3/2 и по 2 порядку, при этом средняя ошибка в определении констант составляла соответственно 9, 11 и 11%, т. е. реакция разложения ГП на ее начальной стадии лучше описывается законом 1 порядка по ГП (рис. 2). Значения константы разложения ГП, вычисленные всеми тремя способами, зависят от давления кислорода при образовании данного образца ГП: вычисленные по первому порядку растут, а вычисленные по более высоким порядкам — убывают с увеличением давления (рис. 3). Очевидно, что значения $k_p [\text{ROOH}]_{\max}^n$ не зависят от того, по какому порядку обрабатывались результаты эксперимента.

На рис. 4 показана зависимость α от P и $1/\alpha$ от $1/P$. В соответствии с (4) и (5) величина α растет с давлением кислорода. В координатах $1/\alpha - 1/P$ зависимость на участке, отвечающем большим давлением, трансформируется в прямую линию, отсекающую на оси ординат отрезок, рав-

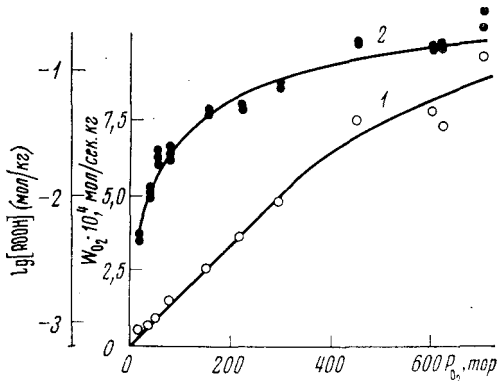


Рис. 1. Зависимость максимальной скорости окисления ПП (1) и логарифма соответствующей ей концентрации гидроперекиси (2) от давления кислорода; 130°

ный 1, что согласуется с формулой (5) при $k_m/k_n \ll 1$; при трансформации в координатах $1/\alpha - 1/(P + \text{const})$ отклонения от прямой увеличиваются. Отсюда следует, что доля реакции (2) пренебрежимо мала по сравнению с (1) и (3).

Для сравнения инициирующей эффективности ГП, образовавшейся при низком (77) и высоком (620 тор) давлении кислорода, в ходе окисления

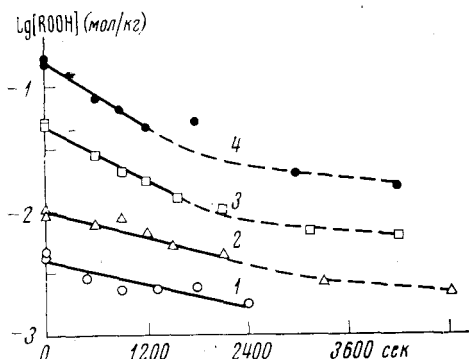


Рис. 2

Рис. 2. Изменения концентрации ГП в ходе разложения в вакууме в координатах $\lg [\text{ROOH}] - \text{время}$. ГП получена окислением при давлениях O_2 : 16 тор (1), 35 (2), 220 (3) и 600 тор (4); 130°

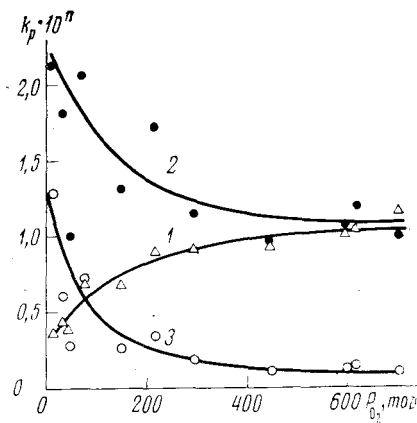


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости разложения ГП от давления O_2 при окислении. При расчете порядок реакции принимался равным: 1, сек^{-1} , $n=3$ (1), $3/2 \text{ кг}^{1/2} \cdot \text{мол}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1}$, $n=2,5$ (2) и $2 \text{ кг} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $n=1$ (3)

III давление в реакционном сосуде повышали или понижали до 220 тор, после чего сравнивали скорость поглощения O_2 с концентрацией ГП.

В разившейся разветвленной цепной реакции скорость разветвления цепи равна скорости обрыва, т. е.:

$$\delta k_1 [\text{ROOH}] [\text{RH}] = 2k_6 [\text{RO}_2^*]^2, \quad (7)$$

где δ — среднее число радикалов, образующихся при распаде гидроперекисной группы. Если цепи достаточно длинные, то скорости стадий $\text{R}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2^*$ и $\text{RO}_2^* + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^*$ практически совпадают и скорость поглощения кислорода связана с концентрацией ГП соотношением:

$$W_{\text{O}_2} = k_2 [\text{RO}_2^*] [\text{RH}] = k_2 (\delta k_1 / 2k_6)^{1/2} [\text{ROOH}]^{1/2} [\text{RH}]^{1/2}. \quad (8)$$

Полагая, что константы k_2 и k_6 определяются только свойствами III и не зависят от условий накопления ГП, и определив экспериментально значения $k_p = k_4 [\text{RH}]$ для образцов ГП, полученных при разных давлениях, можно сравнить значения δ и скоростей инициирования $W_{\text{и}} = \delta k_p$ для этих ГП в тождественных условиях. Если давления O_2 выравниваются в моменты, отвечающие близким концентрациям ГП (160 и 35 мин. $[\text{ROOH}] =$

Рис. 4. Зависимость выхода гидроперекиси при окислении III (α) от давления кислорода (P) (1) и зависимость $1/\alpha$ от $1/P$ (2); 130°

$= (2,26 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ мол/кг), то выход свободных радикалов при распаде ГП, полученной при высоком (620 тор) давлении, составляет 49% от выхода радикалов при распаде ГП, полученной при низком (77 тор) давлении, тогда

как значения W_n для этих ГП практически совпадают. Это противоречит утверждению авторов работы (9), согласно которым скорость инициирования при распаде ГП тем выше, чем при более высоком давлении образовалась данная гидроперекись.

Эффективные константы скорости (1 порядка) разложения ГП ПП, полученной путем окисления, всегда ниже константы скорости разложения ГП, приготовленной путем пострadiационного окисления ПП и состоящей из изолированных групп $-\text{OON}$ ($k_p = 11,5 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (10)). Эту разницу можно объяснить снижением реакционной способности групп $-\text{OON}$ в результате образования водородных связей с соседними гидроксильными и карбонильными группами (11). Водородные связи могут образовываться и между соседними группами $-\text{OON}$, однако в последнем случае снижение реакционной способности может компенсироваться появлением новой реакции распада ГП — взаимодействия между гидроперекисными группами. Если предположить, что выход свободных радикалов этой реакции ниже, чем при распаде одиночной ГП или ГП, связанной водородными связями с гидроксильными и карбонильными, то наблюдаемая зависимость свойств ГП от давления O_2 при ее образовании может быть объяснена рассмотренной выше зависимостью состава блока от концентрации кислорода.

Изомеризация радикалов RO^\cdot , образующихся по реакции (1), приводит к разрывам углерод-углеродных связей, в результате чего на протяжении одного блока может произойти более одного разрыва цепи, а фрагменты блоков, заключенные между местами разрывов, образуют низкомолекулярную ГП. Действительно, 59% ГП, образующейся в ходе окисления ПП при давлении 220 тор, экстрагируется из ПП спиртом при комнатной температуре за 24 часа, а около 4% улетучивается во время окисления. Константа скорости экстрагируемой ГП ($8,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$) на 30% превышает константу скорости разложения ГП, сохранившейся в ПП после экстракции ($6,7 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$).

Таким образом, учет «обратного движения» цепи реакции, т. е. атаки только что образовавшейся гидроперекисной группы радикалом R^\cdot , образовавшимся одновременно с этой группой, позволил не только объяснить низкий выход ГП при окислении ПП, но и зависимость этого выхода и свойств образовавшейся ГП от давления кислорода при окислении.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, *Высокомолек. соед.*, т. Б9, № 5, 352 (1967). ² И. А. Шляпкина, Ю. А. Шляпников, *Высокомолек. соед.*, т. Б14, № 7, 529 (1972). ³ N. T. Notly, *Trans. Farad. Soc.*, v. 58, № 469, 66 (1962). ⁴ J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, *J. Polymer Sci.*, v. A1, 6, № 2, 381 (1968). ⁵ D. E. Van Sickle, *J. Polymer Sci.*, v. A1, 10, 355 (1972). ⁶ Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская и др., *Высокомолек. соед.*, т. Б16, № 2, 91 (1974). ⁷ W. Heinen, *J. Polymer Sci.*, v. 38, 545 (1959). ⁸ Б. А. Громов, Ю. А. Зубов и др., *Высокомолек. соед.*, т. Б15, № 8, 580 (1973). ⁹ N. V. Zolotova, E. T. Denisov, *J. Polymer Sci.*, v. A1, 9, 3311 (1971). ¹⁰ С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, *Высокомолек. соед.*, т. Б16, № 9, 702 (1974). ¹¹ В. И. Галибей, Т. А. Толпыгина, И. С. Волашановский, *Высокомолек. соед.*, т. Б16, № 5, 339 (1974).