

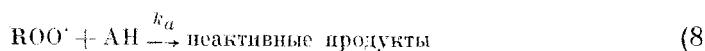
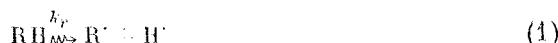
УДК 678.01 : 54+678.742

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
ОБЛУЧЕННОГО  $\gamma$ -ЛУЧАМИ**

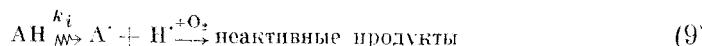
*И. Бенеш, Г. Каплан*

Фотохимическая деструкция полипропилена, содержащего примесь ингибитора типа фенола (АН), является важной проблемой высокомолекулярной химии. Для объяснения изменений, протекающих при этом, необходимо знать действие излучений различной частоты. Примером коротковолнового излучения может служить  $\gamma$ -излучение, источником которого служит  $\text{Co}^{60}$ .

Воздействие излучения  $\text{Co}^{60}$  на алифатические углеводороды и на полипропилен в присутствии воздуха вызывает ряд процессов, которые можно характеризовать схемой:



Но антиоксидант может, как и другие фенолы, вследствие действия  $\gamma$ -излучения, распадаться



Ясно, что радиационные химические процессы поведут в данной системе, с одной стороны, к повышению концентрации радикалов  $\text{R}^\cdot$  и  $\text{ROO}^\cdot$ , и, с другой стороны, к снижению концентрации ингибитора. Можно было ожидать, что оба эти обстоятельства существенным образом проявятся в понижении устойчивости облученных образцов.

В нашей работе мы хотели проверить эти предположения и одновременно сделать попытку объяснить изменения, которые, с точки зрения термоокислительной деструкции, вызовут  $\gamma$ -лучи в полипропилене, содержащем ингибитор.

Подготовка образцов и определение продолжительности периода индукции описаны в работе Бенеша [1].

## Экспериментальная часть

Источник  $\gamma$ -излучения. В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали установки по облучению в Военной академии им. Антонина Запотоцкого [2]. Дозу излучения определяли по дозиметру Фрицке.

ИК-спектры антиоксиданта были получены на приборе S 10/2603 (Carl Zeiss, Jena).

Изотактический полипропилен был получен в Научно-исследовательском институте высокомолекулярной химии в среде пропана в присутствии треххлористого титана и триэтилалюминия в качестве катализатора (уд. вес 0,890; число вязкости 639). Число вязкости определяли при  $140^\circ$ , используя 1%-ный раствор полимера в тетралине (в специальном вискозиметре [3], приспособленном для работы в инертной атмосфере). Расчет вели по формуле

$$V = \frac{2,3}{c} \cdot \log \frac{t_1}{t_0},$$

где  $V$  — число вязкости,  $t_1$  — время истечения раствора,  $t_0$  — время истечения растворителя,  $c$  — концентрация раствора.

Антиоксидант (*бис-(2-окси-3-трет.бутил-5-этилфенил)метан*) — продукт химических заводов им. Г. Димитрова в Братиславе, был перекристаллизован из ацетона; т. пл.  $131^\circ$ .

Подготовка образца. 5 г порошкообразного изотактического полипропилена, к которому был прибавлен раствор антиоксиданта в ацетоне, в количестве и концентрации, позволяющих получить жидкую пасту с содержанием 0,3% (пленка № 1), 0,5% (пленка № 2) антиоксиданта по отношению к весу полипропилена, перемешивали до испарения ацетона, сушили в вакууме и затем прессовали пленки толщиной 0,5 мм.

Период индукции. Продолжительность периода индукции определяли по расходу кислорода на образце весом 50 мг при  $180^\circ$  в специальной аппаратуре [4].

Испытания на растяжение производили на приборе «WPM» (VEB Werkstoff=Prüfmaschinen, Leipzig).

## Результаты и их обсуждение

Проведенные опыты ясно показывают, что продолжительность периода индукции, которая является мерой устойчивости, с увеличением дозы  $\gamma$ -излучения понижается. Основной причиной этого явления можно считать понижающуюся концентрацию ингибитора (AH) в зависимости от времени облучения ( $t$ ).

В соответствии с уравнениями [2] и [4] и исходя из предположения, что концентрации  $R^{\cdot}$ ,  $ROO^{\cdot}$ ,  $RO^{\cdot}$  и  $OH^{\cdot}$  и  $ROOH$  являются постоянными, скорость расходования ингибитора описывается уравнением:

$$-\frac{d[AH]}{dt} = \frac{k_a k_r [RH][AH]}{k_a [AH] - 2k_3 [RH]} + k_i [AH]. \quad (I)$$

В кинетике падения концентрации ингибитора можно встретиться с двумя крайними случаями. Сначала предположим, что  $\gamma$ -излучение действует на антиоксидант в гораздо большей степени, чем на полимер. В этом случае мы могли бы в уравнении (I) полагать, что  $k_a \ll k_i$ ,  $k_a \approx 0$  и тогда

$$-\frac{d[AH]}{dt} = k_i [AH]. \quad (II)$$

Но если, наоборот, предполагать, что радиационные изменения протекают в полипропилене и только вторично вызывают затрату ингибитора, то в этом случае  $k_a \gg k_i$ ,  $k_i \approx 0$  и тогда

$$-\frac{d[AH]}{dt} = \frac{k_r k_a [RH][AH]}{k_a [AH] - 2k_3 [RH]}. \quad (III)$$

Для характеристики отношения между концентрацией ингибитора перед опытом  $[AH]_r$  и продолжительностью периода индукции  $\tau$  используем уравнение, выведенное Шляпниковым. Миллер и Торсуевой [5].

Пренебрегая при этом продолжительностью периода индукции при критической концентрации ингибитора  $[AH]_k$ , получим:

$$\tau = \frac{1}{k} \lg \frac{[AH]_r}{[AH]_k}. \quad (IV)$$

Константу скорости окисления ингибитора в течение определения продолжительности периода индукции  $k$  можно установить проведением опытов с необлученными образцами. Получаем, что  $k = 0,0030 \text{ мин}^{-1}$ .

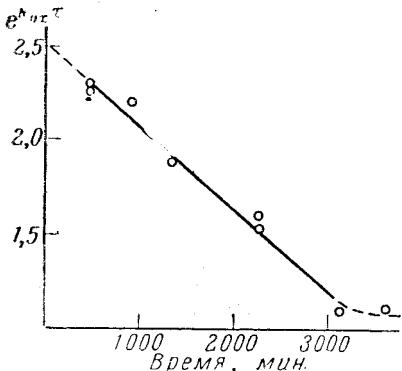


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость продолжительности периода индукции от продолжительности облучения

$$[AH]_0 = 0,00815 \text{ моль/кг}, P = 1100 \text{ рад/мин}$$

Рис. 2. Величины  $k_r$  и  $[AH]_k$  при различной интенсивности дозы

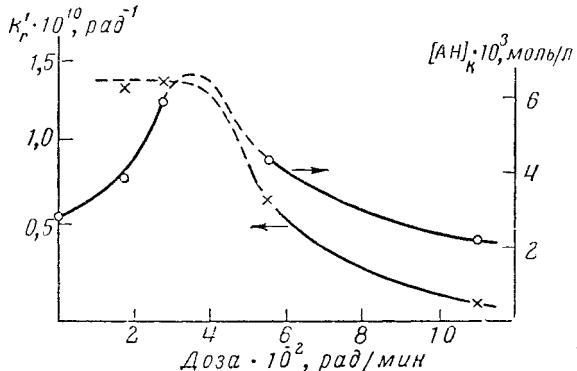


Рис. 2

Если предполагать, что концентрация антиоксиданта в образце падает под действием  $\gamma$ -излучения от исходной величины  $[AH]_0$  до  $[AH]_r$  и потом в течение установления продолжительности периода индукции с  $[AH]_r$  до  $[AH]_k$ , то по уравнениям (II) и (IV) можно вывести отношение для первого крайнего случая:

$$\tau = \frac{1}{k} \lg \frac{[AH]_0}{[AH]_k} - \frac{k_i}{k} \cdot t, \quad (V)$$

а для второго — по уравнениям (III) и (IV):

$$e^{k\tau} = \frac{[AH]_0}{[AH]_k} - \frac{k_r [RH]}{[AH]_k} \cdot t. \quad (VI)$$

При сравнении полученных результатов с отношениями (V) и (VI) видно, что второе лучше отвечает действительности; в качестве примера см. рис. 1.

По уравнению (VI) и при помощи известных величин  $[AH]_0$ ,  $[RH]$  и  $k_0$  можно определить критические концентрации антиоксиданта и константу  $k_r$ ; она должна быть прямо пропорциональна мощности дозы  $P$  [6]:  $k_r = k_r' P$ , где  $k_r'$  — константа скорости радиационной химической реакции.

Если вычислить на основании опытов при одинаковой  $[AH]_0$  величины  $k_r$  и  $[AH]_k$  при облучении четырьмя разными мощностями дозы, то можно построить кривые, приведенные на рис. 2. Видно, что падение скорости образования радикалов  $R$  сопровождается понижением критической концентрации ингибитора. Этот факт хорошо согласуется с ранее найденным отношением между  $[AH]_k$  и концентрацией алкильных радикалов [1]. Это означает, что при повышении мощности дозы

выше определенной границы начинается понижение концентрации  $R^{\cdot}$ . Это может быть вызвано ускоряющейся рекомбинацией этих радикалов, не успевающих вступить в реакцию (2).

У образцов с более низкой исходной концентрацией антиоксиданта были найдены меньшие величины  $k_r$  и более высокие  $[AH]_k$ . Кажется, что антиоксидант в какой-то мере защищает полимер от действия  $\gamma$ -излучения, однако этот факт заслуживает дальнейшей проверки и объяснения.

Упомянутые выше результаты согласуются с представлением, что период индукции по мере предшествующего облучения сокращается, а именно, вследствие падения концентрации ингибитора, вызванного главным образом реакцией с продуктами окислительно-радиационных реакций. Поэтому было интересно определить действие примененных доз (до  $5 \cdot 10^6$  рад) на полимер и ингибитор.

За изменениями полимера следили по результатам испытаний образцов на разрыв. Наибольшие изменения после облучения дозой  $5 \cdot 10^6$  рад ( $P = 1100$  рад/мин) наблюдались в величине разрывного удлинения, которое в среднем падало до 100% по сравнению с первоначальными 780%. Это полностью подтверждает предположение о значительной деструкции полимера под действием  $\gamma$ -лучей.

Если облучать чистый ингибитор в твердом состоянии (т. е. без полимера), то можно ожидать, что будут иметь место процессы, продуктами которых будут или соединения типа хинонов, или, особенно в присутствии воздуха, диоксипроизводные [7]. Поэтому в обоих случаях можно ожидать, что влияние  $\gamma$ -излучения скажется на концентрации OH-групп в образце, анализ которого проводили при помощи ИК-спектроскопии. При помощи метода основной линии можно также определить долю O—H-связей в зависимости от доз облучения (рис. 3).

Хотя полученные результаты подтверждают предполагаемое окисление фенола до диоксиоединения, все-таки необходимо для их более подробного объяснения провести дальнейшие опыты. Очевидно, что доза около  $3 \cdot 10^6$  рад, которая при одинаковой мощности дозы понизит период индукции до очень малых величин (см. рис. 1), вызовет несравненно меньшие изменения ингибитора. Следовательно, можно сказать, что как кинетика термоокисления, так и обнаруженные изменения полипропилена и чистого ингибитора отвечают представлению, что под влиянием  $\gamma$ -излучения происходит понижение устойчивости полимера, присущее радиационному окислению углеводородных цепей.

### Выводы

Образцы пленок из изотактического полипропилена с добавкой бис-(2-окси-3-трет.бутил-5-этилфенил)метана подвергали действию  $\gamma$ -излучения ( $Co^{60}$ ). Найдено, что периоды индукции термоокислительной деструкции вследствие этого сокращаются.

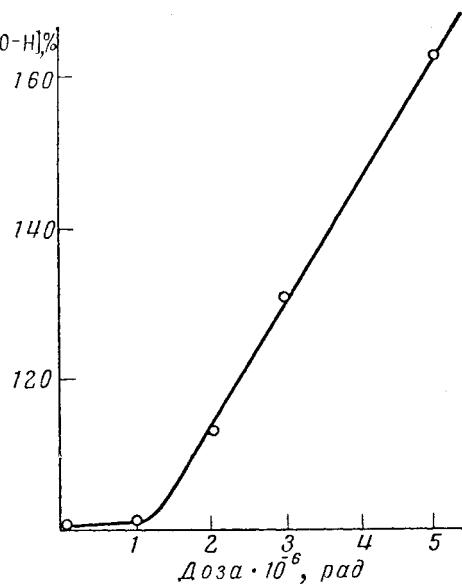


Рис. 3. Концентрация О—H-связей в зависимости от дозы облучения

Количественная оценка полученных результатов приводит к представлению, что основным процессом в этом случае является радиационно-окислительная деструкция полимера. Ингибитор расходуется на реакцию с продуктами этого процесса и в меньшей мере подвергается радиолизу.

Это согласуется с найденным резким уменьшением разрывного удлинения облученных образцов и с радиационными химическими изменениями чистого ингибитора.

Научно-исследовательский институт  
высокомолекулярной химии  
Военная Академия им. А. Запотоцкого,  
Брюн, ЧССР

Поступила в редакцию  
9 II 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Бенеш, Доклад на конференции Словенской Академии наук о химических изменениях полимеров, Смolenице, сентябрь 1962 г.
2. A. H u n š t, J. B e d n á ř, M. K ř i v á n e k, Jaderná energie, 5, 405, 1959.
3. Z. M e n č í k. Chemický průmysl, 8, 24, 1958.
4. D. R u š a v ý, Chemický průmysl, 11/36, 553, 1961.
5. Ю. Шляпников, В. Б. Мизлер, Е. С. Торсueva, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
6. Г. Панченков, В. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, Изд. Моск. ун-та, 1961, стр. 287—306.
7. G. S t e i n, I. W e i s s, J. Chem. Soc., 1951, 3265.

#### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE IRRADIATED WITH $\gamma$ -RAYS

*I. Benes, G. Kaplan*

#### Summary

The effect of  $\gamma$ -rays on the thermooxidative stability of polypropylene with a phenolic antioxidant additive has been investigated. It was found that preliminary irradiation accelerated the degradation process due to radiation oxidation of both polymer and inhibitor.