

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 7

УДК 541.64:546.21

О ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ГИДРОПЕРЕКИСИ  
ОТ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ  
ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Рапопорт Н. Я., Гониашвили А. Ш., Акутина М. С.,  
Миллер В. Б.*

Изучена зависимость выхода гидроперекиси и скорости окисления от давления кислорода для изотропного и ориентированного ПП в режиме  $\gamma$ -радиолиза при комнатной температуре. В изученном интервале давлений кислорода (50—600 torr) окисление развивается в кинетической области. Скорость окисления растет с увеличением  $P_{O_2}$ . Выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода падает с ростом скорости инициирования и увеличивается с ростом  $P_{O_2}$ , а выход гидроперекиси на 1 моль кислорода, поглощенного только в реакциях продолжения кинетических цепей  $\alpha(v)$ , не зависит от скорости инициирования. Зависимость  $\alpha(v)$  от  $P_{O_2}$  сглаживается в координатах  $1/\alpha(v) - 1/P$ , причем угол наклона линейной анаморфозы отражает, по-видимому, соотношение констант  $k_s/k_1$ . В ориентированном ПП параметр  $k_s/k_1$  оказывается в ~2,3 раза выше, чем в изотропном, что может быть связано как с уменьшением коэффициента растворимости кислорода  $\gamma$ , так и с уменьшением микродиффузационной константы  $k_1$  при ориентации ПП. Оценка параметра  $k_s/k_1$  в изотропном ПП дает  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/кг.

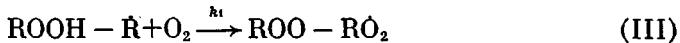
Одно из отличий твердофазного окисления полимеров от окисления низкомолекулярных жидкостей состоит в том, что выход стабильной гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода существенно меньше единицы [1—3]. Это проявляется особенно ярко при окислении ориентированного ПП [4—6]. Для объяснения наблюдаемых закономерностей в схему цепного окисления ПП была введена реакция изомеризации  $\beta$ -гидропероксиалкильного радикала, образующегося в акте внутримолекулярного продолжения кинетической цепи



Реакция изомеризации приводит к индуцированному распаду гидроперекиси, например, по схеме [3, 5]



Тогда в актах внутримолекулярного продолжения кинетических цепей выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода  $\alpha_{BH}$  будет определяться конкуренцией реакции (II) с реакцией присоединения кислорода к  $\beta$ -гидропероксиалкильному радикалу, в результате чего образуется устойчивая гидроперекисная группа



и

$$\alpha_{BH} = k_1 [O_2]/k_s [O_2] + k_5 \quad (1)$$

При межмолекулярном продолжении кинетических цепей возможны два варианта: а) образующийся на соседней цепи алкильный радикал может атаковать гидроперекисную группу и вызывать ее индуцированный распад (в этом случае форма зависимости  $\alpha$  от давления кислорода не будет отличаться от уравнения (1) и б) алкильный радикал на соседней цепи (или на той же, но не находящийся в  $\beta$ -положении к гидроперекисной группе) не атакует гидроперекись, т. е. в любом акте межмолекулярного продолжения \* кинетических цепей возникает устойчивая гидроперекисная группа. Обозначим вероятность внутримолекулярного продолжения кинетических цепей через  $\beta$

$$\beta = (k_2 - k_m [RH]) / k_2, \quad (2)$$

где  $k_2$  – суммарная константа скорости продолжения кинетических цепей,  $k_m$  – константа скорости межмолекулярной передачи. Тогда вероятность межмолекулярного продолжения, связанного с образованием «устойчивой» гидроперекиси, будет  $1-\beta$ , а полный выход гидроперекиси в реакциях продолжения кинетических цепей

$$\alpha = (1-\beta) + \beta k_1 [O_2] / (k_1 [O_2] + k_5) \quad (3)$$

Преобразуя (3), получим

$$(\alpha + \beta - 1) / \beta = k_1 [O_2] / (k_1 [O_2] + k_5) \quad (4)$$

Если вероятность внутримолекулярного продолжения кинетических цепей  $\beta$  близка к 1, выражение (4) сводится к (1).

Зависимость  $\alpha$  от давления кислорода (1) удобно представить в виде

$$1/\alpha = 1 + k_5 / k_1 [O_2] \quad (5)$$

Учитывая, что растворимость газов в полимерах подчиняется закону Генри  $[O_2] = \gamma P$ , где  $P$  – давление кислорода, имеем окончательно

$$1/\alpha = 1 + k_5 / \gamma k_1 P \quad (6)$$

из уравнения (1) или

$$\beta/\alpha + \beta - 1 = 1 + k_5 / \gamma k_1 P \quad (7)$$

из уравнения (4).

Ряд фактов свидетельствует о том, что развитие кинетических цепей в ПП и его низкомолекулярных аналогах происходит в основном внутримолекулярно [7–9]. Поэтому обработку экспериментальных данных в настоящей работе проводили в координатах уравнения (6).

Зависимость  $\alpha$  от давления кислорода наблюдали ранее [2, 3]. В этих работах определение  $\alpha$  проводили в режиме высокотемпературного автоокисления, что не позволяло в общем количестве поглощенного кислорода выделить долю, связанную с реакциями инициирования и обрыва кинетических цепей, и рассчитать выход гидроперекиси не на суммарное количество поглощенного кислорода, а на кислород, поглощенный только в реакциях продолжения кинетических цепей. Ниже будет показано, что эти две величины могут существенно различаться, особенно в случае коротких цепей при низких давлениях кислорода. Корректную оценку параметра  $k_5/k_1$  можно произвести, только определив зависимость выхода гидроперекиси от давления кислорода в реакциях продолжения кинетических цепей. Это оказалось возможным сделать, проводя реакцию в режиме низкотемпературного инициированного окисления ( $\gamma$ -радиолиз при комнатной температуре в атмосфере кислорода). В данном случае зависимость радиационного выхода  $G$  поглощения кислорода и образования кислородсодержащих продуктов от скорости инициирования (или мощности дозы  $I$ ) можно представить в виде [10, 6]

$$G_i = a_i + b_i I / \sqrt{I}, \quad (8)$$

\* Реакцией межмолекулярной передачи мы называем и реакцию с удаленными звеньями той же макромолекулы, не находящимися в  $\beta$ -положении к перекисному радикалу.

где параметр  $a$  — радиационный выход продукта в реакциях, имеющих первый порядок по скорости инициирования, т. е. в реакциях, связанных с инициированием и обрывом кинетических цепей. Зная величину параметра  $a$ , можно рассчитать скорость образования соответствующего продукта в реакции продолжения кинетических цепей.

В настоящей работе изучали зависимость скорости окисления и выхода гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода от давления кислорода для изотропного и ориентированного ( $\lambda=400\%$ ) ПП. (При больших степенях вытяжки из-за низких концентраций гидроперекиси велики ошибки в определении  $\alpha$  при низких давлениях кислорода.)

В работе использовали изотактический ПП марки «Моплен» с  $[\eta]=1,83$  в декалине при  $135^\circ$  и плотностью порошка 0,92. Из порошка прессовали пленки толщиной  $\sim 100 \text{ мкм}$  ( $190^\circ$ , 3 мин.) и быстро охлаждали их в воде со льдом. Затем проводили ориентационную вытяжку методом «точечного» нагревания под нагрузкой при  $130^\circ$  и окисление полимера при трех мощностях дозы ( $I=0,56$ ; 3 и  $20 \text{ рад/сек}$ ), соответствующих скоростям инициирования  $0,22$ ,  $1,1$  и  $7,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль/кг·сек}$ , в интервале давлений кислорода  $50$ — $600 \text{ тор}$ . Методика определения твердых кислородсодержащих продуктов окисления подробно описана в работе [6].

**Изотропные пленки. Зависимость скорости окисления от давления кислорода.** На рис. 1, а представлена зависимость скорости образования гидроксильных (в том числе гидроперекисных) групп от давления кислорода в изотропном ПП при различных скоростях инициирования. Концентрацию гидроксильных групп характеризовали по оптической плотности полосы поглощения при  $3370 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей связанным гидроксильным группам в трет. бутиловом спирте (при записи спектра в луч сравнения помещали неокисленную пленку ПП той же толщины). Как видно из рис. 1, а, скорость образования гидроксильных групп резко увеличивается с ростом  $P_{O_2}$ . В то же время скорость образования карбонильных групп очень слабо зависит от давления кислорода (рис. 1, б). Обе скорости при всех  $P_{O_2}$  складываются из скоростей процессов, имеющих первый порядок и порядок 0,5 по скорости инициирования.

Независимое измерение концентрации гидроперекиси (иодометрическим методом) позволяет для каждого образца определить концентрацию и скорость образования спиртовых гидроксильных групп и рассчитать скорость поглощения кислорода [6, 10], пользуясь тем, что не менее 85% поглощенного  $O_2$  находится в составе твердых продуктов окисления

$$W_{O_2} = W_{ROOH} + \frac{1}{2}(W_{>C=O} + W_{ROH}) *$$

Зависимость скорости образования гидроперекиси и скорости поглощения кислорода \*\* от давления последнего приведена соответственно на рис. 1, в и г.

Во всем исследованном интервале давлений  $O_2$  скорость цепного окисления зависит от скорости инициирования и, как видно из рис. 2, б, пропорциональна  $I^{0,5}$  (зависимость  $W_{O_2}(v)$  от  $I$  рассчитана по данным рис. 2, а). Это означает, что при всех давлениях кислорода окисление проходит в макрокинетической области, что подтверждается также отсутствием зависимости скорости окисления от толщины пленок в интервале  $40$ — $100 \text{ мкм}$ . Следовательно, уменьшение скорости окисления при падении давления кислорода в данном случае связано не с диффузионными ограничениями, а только с изменением состава радикалов.

\* Ошибка такого расчета связана с тем, что мы пренебрегали кислородом, входящим в состав летучих продуктов окисления, и концентрацией диалкилперекисей, точность определения которых очень низка. Эта ошибка, однако, может превышать 5% только для одного случая:  $P_{O_2}=50 \text{ тор}$ ,  $I=20 \text{ рад/сек}$ , из-за малой длины кинетических цепей. При расчете  $\alpha$  на кислород, поглощенный в реакциях продолжения кинетических цепей, знание концентрации диалкилперекисей вообще не требуется. Общая ошибка расчета скорости поглощения кислорода составляет  $\sim 20\%$ .

\*\* На рисунках и в таблицах значения скоростей приведены в расчете на 1 кг полимера.

Изменение скорости поглощения кислорода при изменении давления последнего от 150 до 760 тор наблюдается также при автоокислении пленок ПП в интервале температур 60–90°, инициированном предварительно накопленной гидроперекисью (табл. 1). Интересно, что для порошка ПП в аналогичных условиях такая зависимость отсутствует [11]. Умень-

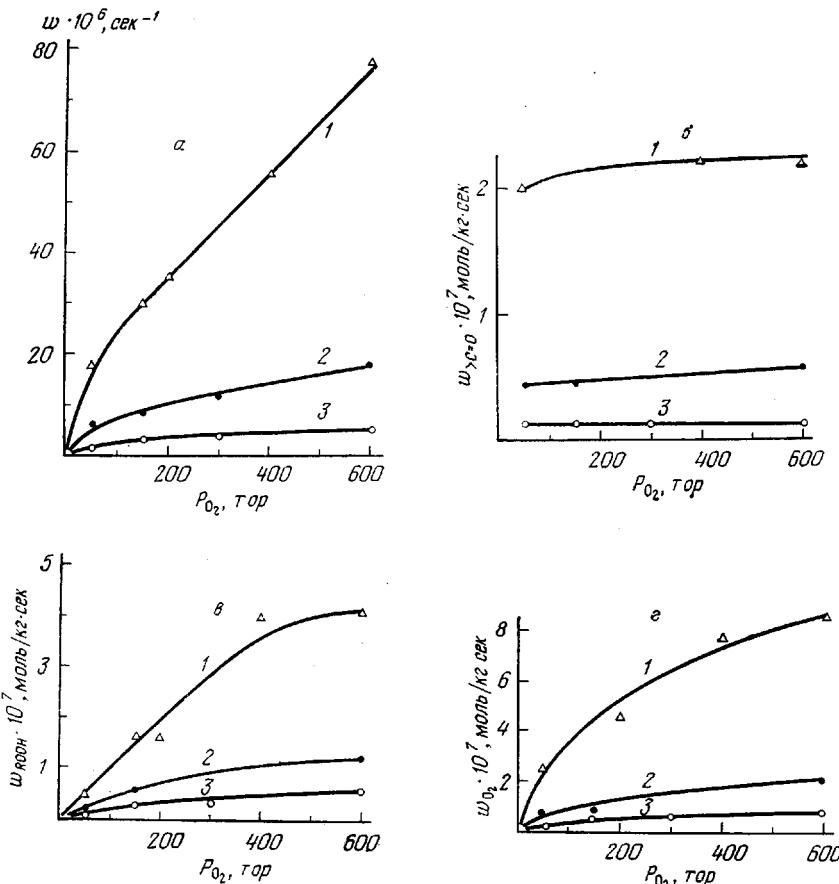


Рис. 1. Зависимость скорости образования гидроксилсодержащих (а), карбонильных (б) и гидроперекисных групп (в) и поглощения кислорода (г) от давления кислорода в изотропном ПП;  $I=20$  (1), 3 (2), 0,56 рад/сек (3)

шение скорости окисления пленок при уменьшении давления кислорода не связано с диффузионными ограничениями, поскольку в исследованном интервале толщин (40–110 мкм) скорость окисления не зависит от толщины пленки. Причина состоит, вероятно, в значительно большей растворимости кислорода в пористом порошке, чем в монолитной пленке.

**Зависимость выхода гидроперекиси от давления кислорода.** Как видно из рис. 1, в, скорость образования гидроперекиси сначала заметно увеличивается с ростом  $P_{O_2}$ , а затем запределяется. Выход гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода  $\alpha$  и на 1 моль кислорода, поглощенного в реакциях продолжения кинетических цепей  $\alpha(v)$ , определяли по следующим уравнениям

$$\alpha = W_{\text{ROOH}} / W_{O_2} \quad (9); \quad \alpha(v) = W_{\text{ROOH}} / W_{O_2(v)} \quad (10)$$

Соответствующие данные приведены в табл. 2, а зависимость  $\alpha$  и  $\alpha(v)$  от давления кислорода в координатах уравнения (6) – на рис. 3. Из таблицы и рисунка видно, что зависимость  $\alpha$  от давления кислорода выраже-

на тем резче, чем выше скорость инициирования; при расчете на весь поглощенный кислород  $\alpha$  тем меньше, чем короче кинетические цепи \*. Это естественно, так как с уменьшением длины кинетических цепей возрастает доля кислорода, поглощенного в реакциях инициирования и обрыва, не связанных с образованием гидроперекиси. Если же производить расчет  $\alpha(v)$  только на кислород, поглощенный в реакциях продолжения кинетических цепей, то значения  $\alpha(v)$  оказываются практически не зависящими от скорости инициирования и отражают, очевидно, соотноше-

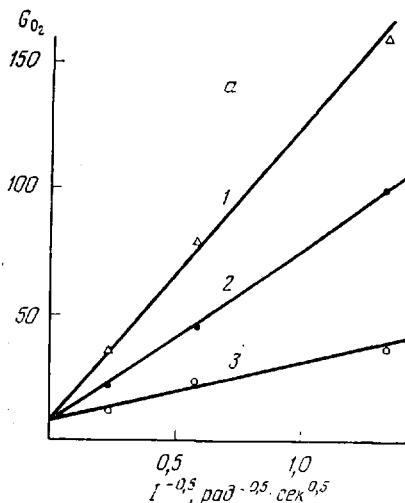


Рис. 2. Зависимость радиационного выхода поглощения кислорода (а) и скорости поглощения кислорода в цепном процессе (б) при окислении изотропного ПП от скорости инициирования ПП;  $P_{O_2}=600$  (1), 150 (2), 50 тор (3)

Рис. 3. Зависимость выхода гидроперекиси на 1 моль поглощенного кислорода (1–3) и на 1 моль кислорода, поглощенного в реакциях продолжения кинетических цепей (4, 5), от давления кислорода в координатах уравнения (6); 1=20 (1), 3 (2), 0,56 рад/сек (3); 1–4 – изотропный ПП, 5 – ориентированный ПП,  $\lambda=400\%$

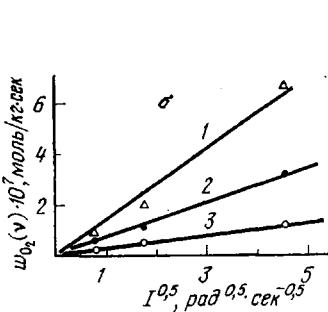


Рис. 2

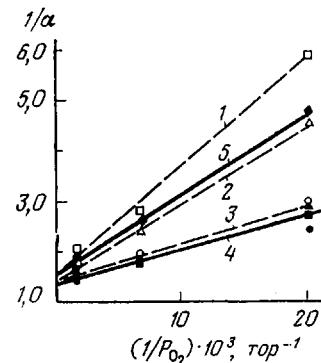


Рис. 3

ние скоростей реакций (II) и (III). В случае коротких кинетических цепей значения  $\alpha$  и  $\alpha(v)$  могут различаться больше чем в 2 раза (табл. 2,  $I=20$  рад/сек,  $P_{O_2}=50$  тор).

Оценка параметра  $k_s/k_i$  из угла наклона прямой 4 (рис. 3) дает значение 67,5 тор, и если принять значение  $\gamma$  для аморфной фазы изотропного полимера равным  $8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг·атм= $1 \cdot 10^{-5}$  моль/кг·тор [12], то получим  $k_s/k_i=7 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Примерно такое же соотношение констант получается при экстраполяции данных работы [8] на комнатную температуру для низкомолекулярного аналога ПП 2,4-диметилпентана. Если в ПП  $k_i=10^7$  кг/моль·сек, то  $k_s \approx 7 \cdot 10^3$  сек<sup>-1</sup>.

\* Приведенные в таблице значения длины кинетических цепей  $v$  являются оценкой: реальная скорость инициирования цепного окисления в аморфной фазе может несколько отличаться от вычисленной на основании радиационного выхода радикалов, поскольку дополнительные радикалы поступают в аморфную фазу из кристаллического «депо».

Таблица 1

Зависимость скорости окисления от давления кислорода  
при автоокислении III  
 $(W_i = W_{O_2} / (k_2 / V k_b) [RH])^2$

$\lambda, \%$	$T, ^\circ C$	$W_i \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{сек}$	$W_{O_2} \cdot 10^4, \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{сек}$	
			$P=150 \text{ tor}$	$P=760 \text{ tor}$
0	80	12,5	3,4	6,4
		26	4,3	9,2
		29,4	5,0	9,8
		120	9,1	20,0
0 450*	90	—	6,9	12,2
		—	3,0	6,7

\* Пленка получена ориентационной вытяжкой окисленной изотропной пленки.

Таблица 2

Зависимость  $\alpha$  и  $\alpha(v)$  от давления кислорода для изотропного III

$P_{O_2}, \text{ tor}$	$W_{ROOH} \cdot 10^4$	$W_{O_2} \cdot 10^4$	$W_{O_2}(v) \cdot 10^4$	$\alpha$	$1/\alpha$	$\alpha(v)$	$1/\alpha(v)$	$v$
	моль/ $\text{кг}\cdot\text{сек}$	моль/ $\text{кг}\cdot\text{сек}$	моль/ $\text{кг}\cdot\text{сек}$					
$I=0,56 \text{ рад/сек}$								
50	0,7	2,1	1,7	0,33	3,03	0,41	2,44	19,3
150	2,9	5,7	5,2	0,51	1,96	0,55	1,82	60,0
600	6,1	9,2	8,8	0,66	1,52	0,69	1,45	100,0
$I=3 \text{ рад/сек}$								
50	1,6	7,2	4,7	0,22	4,55	0,34	2,94	10,7
150	5,7	13,6	10,7	0,42	2,38	0,53	1,89	24,3
600	12,2	22,0	19,7	0,55	1,82	0,62	1,61	44,8
$I=20 \text{ рад/сек}$								
50	4,4	26,0	10,0	0,17	5,88	0,44	2,72	3,3
150	16,1	45,0	29,3	0,36	2,78	0,55	1,82	9,3
600	41,7	86,0	66,3	0,48	2,08	0,63	1,59	22,1

**Ориентированный полипропилен.** Скорость поглощения кислорода ориентированной пленкой ( $\lambda=400\%$ ) составляет в среднем 80% от скорости поглощения кислорода изотропной пленкой, а скорость образования гидроперекиси в ней заметно меньше, чем в изотропной. Сравнительные данные по скоростям поглощения кислорода, накопления гидроперекиси и значениям  $\alpha$  и  $\alpha(v)$  для изотропной и ориентированной пленок при  $I=-20 \text{ рад/сек}$  и различных давлениях кислорода приведены в табл. 3. Выход гидроперекиси в реакции продолжения цепи в ориентированной пленке ниже, чем в изотропной. Зависимость  $\alpha(v)$  от давления кислорода в координатах уравнения (6) приведена на рис. 3 (прямая 5). Угол наклона этой зависимости в ~2,3 раза больше, чем соответствующей зависимости для изотропной пленки (прямая 4). Можно полагать, что такое различие связано с уменьшением растворимости кислорода  $\gamma$  в ориентированном образце, а также, возможно, с уменьшением диффузионной константы  $k_1$  [13] при ориентации, поскольку известно, что и растворимость, и скорость

Таблица 3

Зависимость  $W_{O_2}$ ,  $\alpha$  и  $\alpha(v)$  от  $P_{O_2}$  для изотропных и ориентированных ( $\lambda=400\%$ ) пленок ПП ( $I = 20$  рад/сек)

$P_{O_2}$ , мбар	$W_{ROOH} \cdot 10^8$ , моль/кг·сек		$W_{O_2} \cdot 10^8$ , моль/кг·сек		$W_{O_2}(v) \cdot 10^8$ , моль/кг·сек	
	$\lambda, \%$					
	0	400	0	400	0	400
50	4,4	1,7	26,0	23,7	10,0	8,0
150	16,1	6,7	45,0	31,4	29,3	17,6
600	41,7	26,4	86,0	68,8	66,3	49,1

$P_{O_2}$ , мбар	$\alpha$		$1/\alpha$		$\alpha(v)$		$1/\alpha(v)$	
	$\lambda, \%$							
	0	400	0	400	0	400	0	400
50	0,17	0,07	5,88	14,3	0,44	0,21	2,72	4,7
150	0,36	0,21	2,78	4,7	0,55	0,38	1,82	2,6
600	0,48	0,33	2,08	2,6	0,63	0,54	1,59	1,9

диффузии газов в ориентированных полимерах ниже, чем в изотропных [14].

Таким образом, в работе показано, что значения выхода гидроперекиси на 1 моль кислорода, поглощенного в реакциях продолжения кинетических цепей, при окислении ПП зависят от давления кислорода. Зависимость  $\alpha(v)$  от давления кислорода подчиняется уравнению (6); это свидетельствует в пользу концепции индуцированного распада гидроперекиси при изомеризации  $\beta$ -гидропероксиалкильного радикала. Оценка соотношения  $k_5/k_1$  дает значение порядка  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/кг для изотропного полимера. В ориентированном ПП ( $\lambda=400\%$ ) параметр  $k_5/\gamma k_1$  оказывается в ~2,3 раза выше, чем в изотропном. Это может быть связано как с уменьшением растворимости кислорода  $\gamma$ , так и с уменьшением диффузионной константы  $k_1$  при ориентации полимера.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
20 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Б. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **B16**, 91, 1974.
2. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, **220**, 1364, 1975.
3. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **A19**, 1244, 1977.
4. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., **A18**, 2343, 1976.
5. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., **A19**, 1534, 1977.
6. Н. Я. Рапопорт, А. Ш. Гониашвили, М. С. Акутина, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., **A19**, 2211, 1977.
7. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., **6**, A-1, 381, 1968.
8. T. Mill, G. Montorsi, Intern. J. Chem. Kinetics, **5**, 119, 1973.
9. D. F. Van Sickle, J. Organ. Chem., **37**, 145, 1972.
10. C. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., **11**, 2847, 1973.
11. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., **A18**, 1160, 1976.
12. С. Г. Кирюшкин, О. Е. Якимченко, Ю. А. Шляпников, Г. Б. Парицкий, Я. С. Лебедев, Высокомолек. соед., **B17**, 385, 1975.

13. О. Е. Якимченко, С. Г. Кирюшкин, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Ю. А. Шляпников, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2255.  
14. A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B11, 57, 1975.
- 

ON RELATIONSHIP BETWEEN HYDROPEROXIDE YIELD  
AND OXYGEN PRESSURE DURING LOW-TEMPERATURE  
POLYPROPYLENE OXIDATION

Rapoport N. Ya., Goniashvili A. Sh.,  
Akutin M. S., Miller V. B.

S u m m a r y

The relationship has been studied between the oxidation rate and hydroperoxide yield per mole of absorbed oxygen and oxygen pressure for isotropic and oriented polypropylene under the  $\gamma$ -irradiation condition at room temperature. Within the range of oxygen pressures investigated (50—600 Torr) oxidation develops in the kinetic region. The oxidation rate and hydroperoxide yield per mole of absorbed oxygen increase with the increase of oxygen pressure. The hydroperoxide yield per mole of absorbed oxygen decreases with  $W_i$  growth, and the hydroperoxide yield per mole of oxygen absorbed in the reactions of the prolongation of kinetic chains  $\alpha(v)$  is practically independent of  $W_i$ . The  $\alpha(v)$  vs. oxygen pressure  $P$  relationship straightens in the  $1/\alpha$  against  $1/P$  coordinates, the angle of this relationship, evidently, reflecting the ratio of constants  $k_5/\gamma k_1$ . The parameter  $k_5/\gamma k_1$  for oriented polypropylene turns out to be 2,3 times greater than for the isotropic one, that could be related with both the decrease of the coefficient of oxygen solubility  $\gamma$  and the decrease of the constant of microdiffusion  $k_1$  during the orientation of polypropylene.