

УДК 541(64+15):547.565

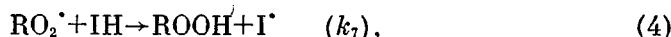
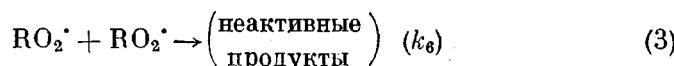
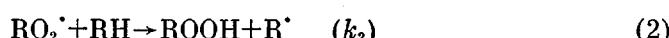
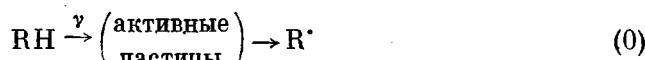
**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
2,2'-МЕТИЛЕН-БИС-(4-МЕТИЛ-6-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА)**

*Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А.*

В ходе ингибионного окисления ПП, инициированного  $\gamma$ -излучением, в полимере с самого начала образуются кислородсодержащие группы ( $\text{CO}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OOH}$ ). Выход гидроперекисных и карбонильных групп убывает с ростом концентрации ингибитора. Скорость расходования ингибитора растет с увеличением начальной концентрации. Закономерности процессов объясняются локализацией реакции окисления в микрообъемах радиационно-химических треков.

Облучение полимеров ионизирующими излучениями приводит к образованию кислородсодержащих групп, появлению двойных связей, свободных радикалов и ионов. Изменение первоначального химического состава макромолекул сказывается на физико-химических свойствах полимера [1, 2]. Уменьшение отрицательного воздействия ионизирующего излучения на вещество можно достичь с помощью специальных добавок — антирадов [1—4], в качестве которых часто используют замещенные фенолы [5—11]. Настоящая работа посвящена изучению радиационно-химического окисления ПП в присутствии бифенола — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола).

Образовавшиеся при  $\gamma$ -облучении углеводорода активные частицы (ионы, электроны, свободные радикалы) могут участвовать в реакциях между собой, с исходным углеводородом и с молекулами веществ, специально внесенных в углеводород [12]. Облучение углеводородов или полимера, содержащего углеводородные группы [RH], сопровождается образованием значительных количеств свободных радикалов [9, 12—15]. Рассмотрим общую схему реакций, протекающих при облучении полимера в присутствии кислорода и ингибитора (IH)



где  $k_1 - k_4$  — константы скоростей реакций (1)–(4). В кристаллических полимерах кислород и ингибиторы находятся в аморфных (т. е. менее упорядоченных) участках [15, 16], где и будет протекать процесс окисления. При окислении полимеров образуются в основном два типа свободных радикалов:  $\text{R}^{\cdot}$  и  $\text{RO}_2^{\cdot}$ . Отношение концентраций  $[\text{R}^{\cdot}]/[\text{RO}_2^{\cdot}]$  можно

оценить из соотношения констант скоростей реакций (1) и (2). Согласно реакциям (1) и (2)

$$\frac{[\text{R}^\cdot]}{[\text{RO}_2^\cdot]} = \frac{k_2[\text{RH}]}{k_1[\text{O}_2^\cdot]} \quad (\text{I})$$

При  $25^\circ$  это отношение равно для атактического ПП  $1,7 \cdot 10^{-3}$  ( $k_1=1,86 \cdot 10^4 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$  [15],  $k_2=1,7 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$  [13];  $[\text{O}_2]=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$  ( $P_{\text{O}_2}=150 \text{ torr}$ ) [15, 16],  $[\text{RH}]=23,8 \text{ моль/кг}$ ) и для изотактического ПП  $4 \cdot 10^{-4}$  ( $k_1=2 \cdot 10^6$  [15],  $k_2=2 \cdot 10^{-2}$  [17],  $[\text{O}_2]=6 \cdot 10^{-4}$  [15, 16],  $[\text{RH}]=23,8$ ).

Предположим, что радикалы, участвующие в окислении полимера, равномерно распределены в объеме полимера. Тогда все скорости вторичных реакций равны произведению соответствующих констант скоростей на концентрации реагирующих веществ. Рассмотрим два случая.

**Случай 1.** Все кинетические цепи гибнут на молекулах ингибитора ( $k_7[\text{IH}] \gg k_6[\text{RO}_2^\cdot]$ ), тогда при постоянной скорости инициирования ( $w_7$ ) концентрация ИН линейно зависит от времени облучения (дозы)

$$[\text{IH}] = [\text{IH}]_0 - \frac{w_7 t}{f}, \quad (\text{II})$$

где  $f$  — стехиометрический коэффициент ингибирования. Скорость поглощения кислорода при достаточно большой концентрации ингибитора ( $k_7[\text{IH}] \gg k_2[\text{RH}]$ )

$$w_{\text{O}_2} = w_7 \quad (\text{III})$$

и, если  $k_7[\text{IH}] \ll k_2[\text{RH}]$ ,

$$w_{\text{O}_2} = \frac{k_2[\text{RH}]w_7}{k_7([\text{IH}]_0 f - w_7 t)} + w_7 \quad (\text{IV})$$

**Случай 2.** Кинетические цепи обрываются главным образом при рекомбинации перекисных радикалов, т. е.  $k_6[\text{RO}_2^\cdot] \gg k_7[\text{IH}]$ . В этом случае концентрация ИН изменяется согласно уравнению

$$\ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]} = \frac{k_7 \sqrt{w_7}}{\sqrt{k_6}} t, \quad (\text{V})$$

а скорость поглощения кислорода не зависит от времени облучения

$$w_{\text{O}_2} = k_2 \sqrt{\frac{w_7}{k_6}} [\text{RH}] + w_7 \quad (\text{VI})$$

Рассмотрим изменение концентрации гидроперекисных, карбонильных и гидроксильных групп. Если пренебречь термическим распадом гидроперекиси за время радиационного окисления, т. е. считать, что она образуется и расходуется только в реакциях продолжения цепи [18], то радиационный выход  $\text{ROOH}$  и ее продуктов распада, рассчитанный на моль поглощенного кислорода при заданной концентрации ингибитора, должны быть постоянны. В этом случае скорость образования кислородсодержащих групп будет изменяться со временем облучения аналогично скорости поглощения кислорода (уравнения (III), (IV), (VI)).

Исключением являются группы, образующиеся при рекомбинации радикалов (например,  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), выход которых при обрыве цепи на ингибиторе будет функцией концентрации ингибитора

$$w_{\text{C=O}} = k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 = \frac{k_6 w_7^2}{k_7^2 ([\text{IH}]_0 f - w_7 t)^2} \quad (\text{VII})$$

В случае обрыва кинетических цепей при рекомбинации радикалов скорость образования кислородсодержащих групп зависит только от скорости инициирования

$$w_{\text{C=O}} = k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 = w_7 \quad (\text{VIII})$$

В полимере процессы гибели свободных радикалов могут определяться подвижностью макромолекул, и тогда закон гибели свободных радикалов будет иметь более сложный вид [19]. Если константа скорости  $k_t$  (реакция (4)) не будет связана с подвижностью макромолекул, то вид уравнений (II)–(IV) сохранится.

Образцы изотактического ПП (марки «Моплен») с молекулярной массой 88 000 готовили в виде пленок толщиной 0,012 см путем прессования порошка полимера с ингибитором при 200° в инертной атмосфере с последующим охлаждением в воде. Степень кристалличности и изотактичности, по данным ИК-спектроскопии, составили 0,6 и 0,95 соответственно. Концентрацию ИН и образовавшихся карбонильных соединений рассчитывали на массу всего образца. Ингибитор смешивали с порошком ПП путем растирания в ступке с добавлением спирта. В качестве ингибитора использовали 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (МБФ), очищенный путем перекристаллизации из спирта. Облучение  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  проводили на воздухе при 23°; интенсивность облучения составила 417 рад/с. ИК-спектры облученных образцов записывали относительно необлученного на приборе Specord-71IR; УФ-спектры – на приборе Specord UV-VIS относительно пленки ПП, не содержащей МБФ. Гидроперекись в образцах полимера определяли спектрофотометрически [20] после экстракции пленок гептаном при 40° в течение 1 час. Концентрацию карбонильных групп определяли по ИК-спектрам ( $\nu=1720 \text{ см}^{-1}$ ), используя коэффициент экстинкции 300  $\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{см}$  [21]. Для вычисления концентраций связанных групп –ОН ( $\gamma=3390 \text{ см}^{-1}$ ) использовали значение коэффициента экстинкции 50  $\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{см}$ , рассчитанное нами из ИК-спектров растворов три-трет-бутилгидроперекиси в ПП и из спектра поливинилового спирта. Концентрацию МБФ вычисляли по максимуму поглощения ингибитора в УФ-спектрах после отгонки в вакууме при 150°.

**Изменение концентрации ингибитора в ходе радиационно-химического окисления.** Как видно из рис. 1, между изменением концентрации ингибитора и дозой облучения нет однозначной связи. При  $[\text{ИН}]_0=0,02 \text{ моль}/\text{кг}$  50% исходного ингибитора расходуется при 3,8 Мрад, тогда как для  $[\text{ИН}]_0=0,002 \text{ моль}/\text{кг}$  – при дозе 0,5 Мрад. Начальные скорости расходования ингибитора равны соответственно  $1,9\cdot10^{-6}$  и  $0,61\cdot10^{-6} \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{с}$  при одинаковой интенсивности облучения (417 рад/с). Таким образом, расходование МБФ не подчиняется уравнению (II). Согласно [15], выход свободных радикалов в образцах мелкосферолитного ПП составляет 3,2, тогда скорость инициирования в аморфных областях полимера составит  $5,5\cdot10^{-7} \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{с}$ . Учитывая, что процесс радиационно-химического окисления ПП при 23° не разветвленный, по-видимому, часть ингибитора расходуется до стадии образования свободных радикалов.

Отдельные кривые расходования МБФ в пределах точности эксперимента могут быть описаны формулой (V) (рис. 2). Однако значения эффективной константы скорости расходования  $k=k_1 w_1^{\frac{1}{2}} k_6^{-\frac{1}{2}} \text{ с}^{-1}$  различаются для  $[\text{ИН}]_0=0,02$  и  $0,002 \text{ моль}/\text{кг}$  и соответственно составляют  $7,7\cdot10^{-5}$  и  $4,5\cdot10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , т. е. процесс в целом не описывается этой формулой.

Известно [9], что в ходе облучения часть ингибитора пришивается к полимеру. В случае МБФ его концентрация в пленке, не отгоняемая в вакууме при 150°, составляет от 0,0016 при дозе 1 Мрад до 0,005  $\text{моль}/\text{кг}$  (67% оставшегося ингибитора) при дозе 6 Мрад ( $[\text{ИН}]_0=0,02 \text{ моль}/\text{кг}$ , рис. 3).

**Образование кислородсодержащих групп в ПП при радиационно-химическом окислении ПП.** В процессе радиационно-химического окисления ПП кислородсодержащие группы образуются с самого начала, и их концентрации увеличиваются со временем облучения и зависят от концентрации МБФ (рис. 4). Повышение концентрации ингибитора приводит к уменьшению выхода гидроперекисных групп и групп  $\text{C}=\text{O}$ , тогда как выход групп –ОН почти не зависит от  $[\text{ИН}]_0$ . От концентрации ингибитора зависит также доля гидроперекиси, отмываемой гептаном (40°, 1 час), составляющая от общей концентрации ROOH 45% при  $[\text{ИН}]_0=0,002 \text{ моль}/\text{кг}$  и 70% при  $[\text{ИН}]_0=0,02$ .

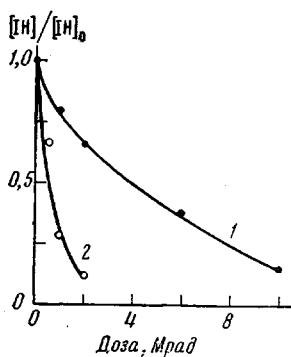


Рис. 1

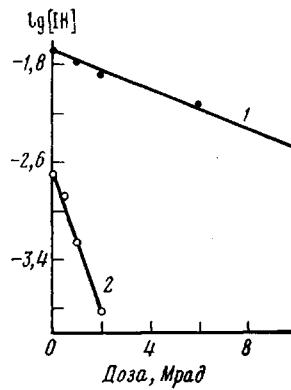


Рис. 2

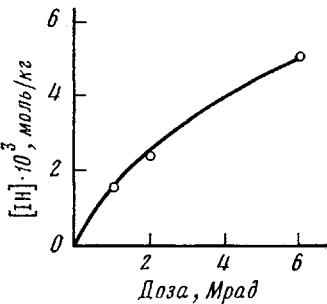


Рис. 3

Радиационно-химические выходы  $G$  кислородсодержащих продуктов при окислении ПП составляют

$[IH]_0$ , моль/кг	0,002	0,02
$G$ , групп $-OOH^*$ на 100 эв	$0,55 \pm 0,1$	$0,14 \pm 0,09$
$G$ , групп $-OH$ на 100 эв	$2,7 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$
$G$ , групп $>C=O$ на 100 эв	$1,1 \pm 0,2$	$0,21 \pm 0,02$

Суммарный радиационно-химический выход  $G$  продуктов окисления ПП составляет 3,25 и 4,35 соответственно для  $[IH]_0$  0,02 и 0,002 моль/кг и близок к радиационному выходу свободных радикалов  $G=3,2$  в ПП [15].

Из приведенных данных видно, что закономерности ингибированного радиационно-химического окисления полимера не могут быть описаны в рамках представлений о равномерном распределении свободных радикалов и ингибитора. Скорость накопления свободных радикалов в ПП при низкой температуре (77 К) [15], при которой скорость гибели радикалов незначительна, существенно ниже скорости расходования ингибирования, найденного в наших опытах. Наблюдаемую нами высокую скорость расходования ингибитора нельзя объяснить его прямым радиолизом, так как скорость прямого радиолиза ИН должна быть прямо пропорциональна его концентрации, тогда как фактическая скорость расходования является ее более сложной функцией.

Из литературы известно, что интенсивность радиотермолюминесценции, наблюдавшаяся при рекомбинации ионов, возникающих в результате облучения, растет с дефектностью полимера [22, 23], т. е. в отличие от свободных радикалов ионы концентрируются и сохраняются главным образом в дефектах упаковки макромолекул, составляющих лишь часть аморфного вещества полимера [22]. В тех же дефектах содержится рас-

\* В пленке после экстракции гептаном ( $40^\circ$ , 1 час).

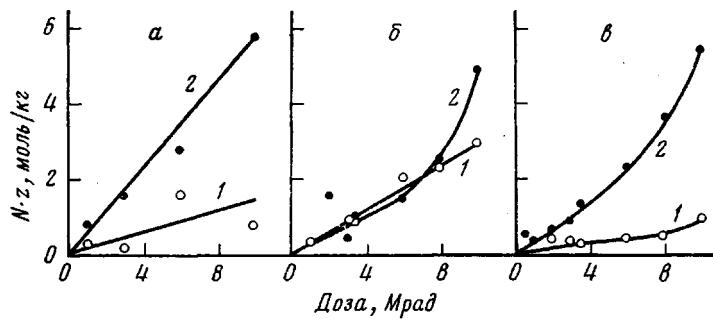


Рис. 4. Накопление неэкстрагируемых гептаном гидроперекиси полимера (а), гидроксильных (б) и карбонильных групп (в) в ходе радиационно-химического окисления ПП;  $[ИH]_0 = 0,02$  (1);  $0,002$  (2);  $z = 10^3$  (а),  $10^2$  (б),  $3 \cdot 10^2$  (в)

творенный ингибитор [23]. По-видимому, большая часть ингибитора гибнет при взаимодействии с короткоживущими активными частицами (радикалы, ионы), образующимися в дефектах и погибающими в них как в отсутствие ингибитора, так и в его присутствии.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерное излучение и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
2. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
3. М. Ф. Романцев, Химическая защита органических систем от ионизирующего излучения, Атомиздат, 1978.
4. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полимеров, «Химия», 1973.
5. Н. А. Нечитайло, Л. С. Полак, П. И. Санин, Пласт. массы, 1962, № 7, 3.
6. И. Бенеш, Г. Каплан, Высокомолек. соед., 5, 1518, 1963.
7. П. А. Кирличников, Л. Д. Романова, Пласт. массы, 1965, № 1, 8.
8. Н. А. Нечитайло, П. И. Санин, Л. С. Полак, А. Л. Гольденберг, Д. Н. Анели, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 272.
9. Д. Н. Анели, Н. А. Нечитайло, П. И. Санин, Пласт. массы, 1967, № 6, 14.
10. В. Е. Постолов, В. В. Сараева, Нефтехимия, 8, 543, 1968.
11. Т. А. Богаевская, В. П. Плешанов, С. М. Берлянт, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А12, 1579, 1979.
12. В. Л. Тальрозе, В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 188.
13. С. Decker, F. R. Mayo, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 2874, 1973.
14. W. Y. Wenn, D. R. Johnson, M. Dole, J. Phys. Chem., 78, 1798, 1974.
15. О. Е. Якимченко, С. Г. Кирюшкин, Г. Б. Парийский, Д. Я. Толтыгин, Ю. А. Шляпников, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2255.
16. Т. В. Монахова, С. Г. Кирюшкин, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б18, 90, 1976.
17. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
18. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
19. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., А18, 1899, 1976.
20. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
21. G. H. Adams, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1077, 1970.
22. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 232, 845, 1977.
23. А. П. Марьин, С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А19, 2685, 1977.

#### RADIATION OXIDATION OF POLYPROPYLENE IN THE PRESENCE OF 2,2'-METHYLENE-*bis*-(4-METHYL-6-*tert*-BUTYLPHENOL) *Kiryushkin S. G., Shlyapnikov Yu. A.*

##### Summary

During the inhibited oxidation of PP initiated by  $\gamma$ -irradiation the oxygen-containing groups ( $>\text{CO}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OOH}$ ) are formed from beginning of the process. The yield of hydroperoxide and carbonyl groups decreases with increasing of inhibitor concentration. The rate of inhibitor consumption increases with enhancing of initial concentration. The regularities of the processes are explained by the localization of the oxidation reaction in microvolumes of radiochemical tracks.