

УДК 541(515+64)

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИНИЦИИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА  
ГИДРОПЕРОКСИДОВ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Плешанов В. П., Кирюшкин С. Г., Берлянт С. М.,  
Шляпников Ю. А.

Показано, что структура образующегося в полиолефинах при окислении гидропероксида, константа скорости его распада, а также выход радикалов из клетки зависят от структуры полимерных цепей и молекулярной подвижности матрицы. Из приведенных схем распада гидропероксидов полиолефинов сделан вывод о роли индуцированного распада в ПП, полиметилпентене, ПЭ и радиационно-модифицированном ПЭ. Высказано предположение о влиянии образующихся карбонильных групп на индуцированный распад гидропероксида. Облучение повышает роль индуцированного распада гидропероксида в ПЭ и понижает энергию активации его распада с 86 до 75 кДж/моль, а также уменьшает выход свободных радикалов из клетки. Обнаружено, что с ростом температуры выход радикалов из клетки в ПП увеличивается, а в ПЭ и радиационно-модифицированном ПЭ понижается.

В отличие от низкомолекулярных углеводородов в полиолефинах гидропероксиды (ГП) жестко закреплены в определенных участках полимерного вещества. Пространственное распределение их зависит от характера распространения цепи реакции окисления и определяется химическим строением макромолекул полимеров, а также физической структурой матрицы. Выше температуры плавления полиолефинов, когда интенсивность сегментальных движений резко возрастает, ГП, сохранив свое распределение по макромолекуле, получают возможность некоторого пространственного перемещения.

Цель настоящей работы — исследование свойств ГП, образующихся при окислении полиолефинов, различающихся химическим строением цепи.

В работе использовали полиолефины с  $M_n \cdot 10^{-3} = 75$  (ПП), 55 (ПЭНП), 110 (ПЭВП) и 107 (поли-4-метилпентен (ПМП)), примеси из которых удалили путем переосаждения. Радиационное модифицирование ПЭ осуществляли в вакууме  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$ . Окисление образцов проводили по методике [1]. Поглощение кислорода исследовали на установке для определения периодов индукции [2]. ГП анализировали по методике [3]. Кислородсодержащие группы определяли по ИК-спектрам на спектрометре «Specord IR-71» карбонильные — при  $\nu = 1710 - 1730$  с коэффициентом экстинции  $\epsilon = 300$ , лактонные — при  $\nu = 1760 - 1780$  с  $\epsilon = 600$ , связанные водородной связью и одиночные гидроксильные группы — при  $\nu = 3360 - 3400$  и  $3530 - 3570 \text{ см}^{-1}$  соответственно с  $\epsilon = 50 \text{ кг/моль} \cdot \text{см}$ . Выход ГП на моль поглощенного кислорода определяли из соотношения [4, 5]

$$\alpha = k_p [\text{ROOH}]_{\text{макс}} w_{\text{O}_2}^{-1},$$

где  $k_p$  — эффективная константа скорости распада ГП;  $w_{\text{O}_2}$  — максимальная скорость поглощения кислорода;  $[\text{ROOH}]_{\text{макс}}$  — максимальная концентрация ГП. Вероятность выхода свободных радикалов из клетки при распаде ГП полизтилена вычисляли по формуле

$$\sigma = \frac{w_{\text{ин}}}{k_p [\text{ROOH}]_{\text{макс}}} \left( \frac{w_{\text{ок}}}{w_{\text{ок}}^{\text{ин}}} \right)^2,$$

где  $w_{\text{ин}}$  — скорость инициирования окисления дикумилперекисью (ДКП);  $w_{\text{ок}}$  — скорость поглощения кислорода в отсутствие инициатора;  $w_{\text{ок}}^{\text{ин}}$  — скорость поглощения кислорода при инициированном ДКП окислении. Скорость инициирования определяли и ингибиторным методом; ингибитор — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфе-

пол.). Как показали эксперименты, эффективность инициирования ДКП в облученном до 1 МГр ПЭ не изменяется. Константу скорости распада ГП определяли по кинетике его разложения в вакууме.

**Образование и распад ГП в полиолефинах.** Особенности строения ГП полиолефинов рассмотрены в работах [1, 4–9]. Для понимания различий в выходах и свойствах ГП в различных полиолефинах рассмотрим процессы его образования и распада более подробно.

Сохранение ГП связано с его строением, которое зависит от химической и конформационной структуры полимера. В ПЭ цепная реакция окисления развивается в основном внутримолекулярно. Малое количество третичных углеродных атомов (особенно в ПЭВП) приводит к повышению вероятности передачи свободной валентности на третий и более дальние атомы углерода, в результате чего образуются одиночные ООН-группы. Кроме того, вследствие более плотной упаковки аморфных участков макромолекул ПЭ существует возможность передачи цепи на соседнюю макромолекулу, о чем свидетельствует относительно большая, чем в ПП и ПМП, концентрация одиночных OH-групп (узкая полоса при 3530 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах [10]) (табл. 1).

В ПЭ, облученном до 1 МГр (РМПЭ), на каждые 40 мономерных звеньев приходится одна спивка или двойная связь [11]. Так как окислению подвергаются в первую очередь слабые связи, это приводит к изменению характера распространения цепи окисления. Образование блочного ГП в РМПЭ еще больше затрудняется (концентрация одиночных OH-групп становится больше, чем в необлученном ПЭ).

Наличие в ПП и ПМП регулярно расположенных в цепи третичных углеродных атомов повышает вероятность образования блочного ГП.

Возвратное движение свободной валентности приводит к индуцированному распаду ГП [4, 5]. В ПЭ кроме внутримолекулярной значительную роль играет межмолекулярная миграция свободной валентности.  $\gamma$ -Облучение изменяет соотношение скоростей некоторых реакций. Константа скорости межмолекулярной передачи цепи  $k_m$  в необлученном ПЭ будет больше аналогичной константы в сшитом ПЭ ( $k_{mc}$ ). В РМПЭ эта реакция затруднена из-за уменьшения молекулярной подвижности, так как она связана с увеличением валентных углов у атома углерода и длины валентных связей С–С. Наоборот, константа скорости межмолекулярного индуцированного распада ГП ( $k_{pc}$ ) в РМПЭ будет больше, чем для необлученного  $k_{pm}$ , вследствие близости полимерных цепей и

Таблица I

Свойства гидропероксидов полиолефинов и характеристика продуктов их распада

Полимер	Условия получения			Концентрация групп, моль/кг					$k_p \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup> (130°)	$\alpha$	
	Доза, МГр	$T^\circ$	$P_{O_2}$ , кПа	Количество поглощенного $O_2$ , моль/кг	[ROOH] <sub>макс</sub>	$\text{---C=O}$ (1710–1730 см <sup>-1</sup> )	лактоны (1760–1780 см <sup>-1</sup> )	$-\text{OH}$ (3360–3400 см <sup>-1</sup> )			
ПЭВП	0	150	20	0,6	0,017	0,26	—	0,04	0,008	2,6	0,15
ПЭВП	0	130	80	1,0	0,017	0,25	—	0,08	0,04	3,5	—
ПЭВП	0	150	80	0,5	0,026	0,15	0,002	0,04	0,03	—	0,165
ПЭВП	1,0	150	80	1,0	0,043	0,28	0,004	0,11	0,08	—	0,065
ПЭНП *	0	100	20	0,26	0,0021	0,066	0,001	0,067	—	2,4	0,05
ПП **	0,01	–80 – 0	67	0,0022	0,002	0,0002	—	—	0,002	11,5	0,9
ПП	0	130	6,7	0,94	0,023	0,087	0,031	0,24	0,042	3,7	0,08
ПП	0	130	80	0,25	0,021	0,014	0,003	0,13	0,014	10,0	0,2
ПМП [13]	0	130	80	0,97	0,14	0,053	0,02	0,22	0,066	7,0	0,5

\* Значения  $k_p$  и  $\alpha$  получены из экстраполяции от температурного интервала 60–100°.

\*\* Гидропероксид ПП получали путем облучения насыщенного  $O_2$  полимера  $\gamma$ -излучением  $^{60}\text{Co}$  при –196° и с последующим постепенным разогреванием до комнатной температуры в инертной атмосфере [12].

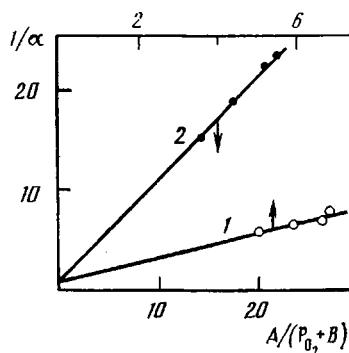


Рис. 1

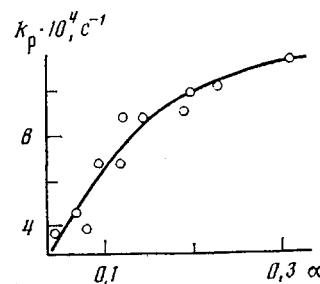
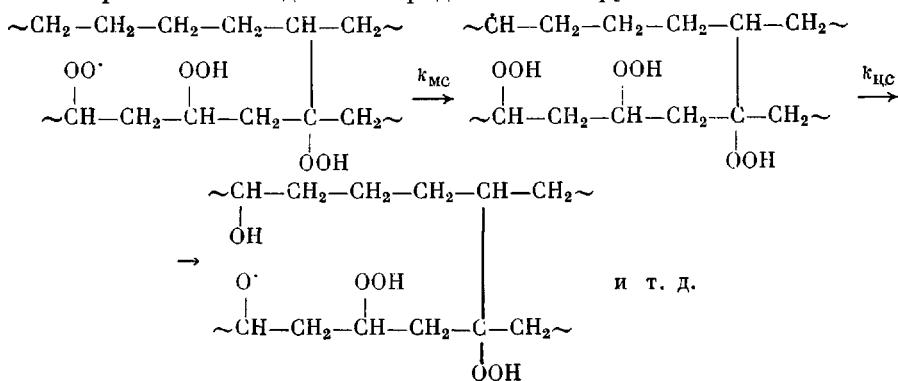


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $1/\alpha - A/(P_{O_2} + B)$  для необлученного (1) и облученного дозой 1 МГр (2) ПЭ при температуре окисления 150°

Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения ГП полипропилена от выхода ГП при термоокислении,  $T = 130^\circ$

большего времени нахождения  $R^\cdot$  рядом с ООН-группой.



Тогда выход ГП на 1 моль поглощенного кислорода для необлученного  $\alpha_0$  и радиационно-модифицированного ПЭ  $\alpha_c$  будет изменяться с концентрацией кислорода согласно уравнениям

$$\alpha_0 = \frac{k_k[\text{O}_2] + k_s[\text{RH}] + k_m[\text{RH}]}{k_k[\text{O}_2] + k_s[\text{RH}] + k_m[\text{RH}] + k_{ic} + k_{im}} \quad (1)$$

$$\alpha_c = \frac{k_k[\text{O}_2] + k_s[\text{RH}] + k_{mc}[\text{RH}]}{k_k[\text{O}_2] + k_s[\text{RH}] + k_{mc}[\text{RH}] + k_{ic} + k_{im}}, \quad (2)$$

где  $k_k$ ,  $k_s$ ,  $k_{ic}$  – константы скоростей реакций взаимодействия  $R^\cdot$  с  $O_2$ , эстафетной передачи свободной валентности, внутримолекулярного цепного распада ГП в полиэтилене.

Так как  $[\text{O}_2] = \gamma P_{O_2}$ , то в соответствии с уравнением (1) и (2)  $\alpha$  возрастает с увеличением  $P_{O_2}$ . Из спрямления зависимости  $\alpha$  от давления кислорода в координатах  $1/\alpha = A/(P_{O_2} + B)$  (рис. 1) путем варьирования  $A$  и  $B$  до наименьшей средней ошибки получаем значения  $A$  и  $B$ , равные  $0,133 \cdot 10^4$  и  $0,186 \cdot 10^3$  для ПЭ;  $0,28 \cdot 10^4$  и  $0,133 \cdot 10^3$  КПа для РМПЭ соответственно. Полагая, что константы скорости  $k_k$  для ПЭ и РМПЭ близки, то  $k_{ic} > k_{im}$  и  $k_{mc} < k_m$ . Это подтверждает сделанное ранее предположение об увеличении роли индуцированного распада ГП в РМПЭ по сравнению с ПЭ.

В ПП индуцированный распад ГП затруднен реакцией отщепления легкого радикала  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ , а в РМП – радикала  $\dot{\text{C}}_4\text{H}_9$ . Кроме того, в РМП реакция может уйти из главной цепи в боковую [14]. Увеличение числа реакций ведущих к стабилизации ООН-групп должно привести к повышению выхода ГП. Действительно,  $\alpha$  в ряду РМПЭ – ПЭ – ПП – РМП возрастает.

**Константа скорости распада ГП групп полиолефинов.** Большинство авторов предполагают для полиолефинов псевдомономолекулярный распад ГП. Однако даже для такого механизма величина энергии активации процесса распада, по данным работ [8, 9, 15–18], колебается в широких пределах от 100 до 160 кДж/моль. По-видимому, различие в константе скорости и энергии активации распада ГП следует искать в структуре образующихся ООН-групп.

В общем случае можно считать, что скорость распада ГП полиолефинов складывается из скорости распада одиночных групп  $(\text{ROOH})_2$ , пар  $(\text{ROOH})_2$  и блоков ГП различной длины  $n$ . Кроме того, возможен цепной распад всего блока или части, инициированный распадом любой отдельной группы  $-\text{OONH}_2$ . Тогда скорость такого распада можно представить следующим выражением:

$$w = k_{p1}[(\text{ROOH})_1] + k_{p2}[(\text{ROOH})_2] + 2k_{6n1}\sum[n] + \\ + k_{6n2}\sum[n](n-2) + k_p\sum n(n-1)[n]$$

Здесь  $k_{p1}$ ,  $k_{p2}$ ,  $k_{6n1}$  и  $k_{6n2}$  – константы скоростей распада одиночных ООН-групп, пар, крайних групп блока и всего блока, не приводящие к цепному распаду;  $k_p$  – константа, приводящая к цепному распаду блока;  $[n]$  – концентрация блоков по  $n$  групп  $-\text{OONH}_2$ .

Значительное увеличение скорости распада ГП будет наблюдаться в случае, когда все группы  $-\text{OONH}_2$  находятся в блоках. Так, если положить  $k_{p1}=k_p$ , то с учетом  $[n]=[\text{ROOH}]/n$  скорость распада ГП возрастает в 9 раз при длине блока 10.

Условия, приводящие к росту  $k_p$  ГП [1], приводят также и к увеличению  $\alpha$ . Действительно, как видно из рис. 2, константа скорости распада ГП в ПП возрастает в 5 раз при увеличении  $\alpha$  от 0,05 до 0,30.

На рис. 3 показана зависимость константы скорости распада ГП разных полиолефинов от отношения концентраций карбонильных групп к сумме концентраций карбонильных и гидроксильных групп. Образование групп  $>\text{C}=\text{O}$  в полиолефинах связано с индуцированным распадом ГП-блоков [9]. Следовательно, концентрация карбонильных групп должна соответствовать доле индуцированно распавшегося ГП.

Таблица 2

Основные кинетические параметры окисления немодифицированного и модифицированного ПЭ

Полимер	Доза, МГр	$T^\circ$	$P_{\text{O}_2}$ , КПа	$[\text{ROOH}]_{\text{макс}} \cdot 10^2$ , моль/кг	$k_p \cdot 10^4$ , $\text{с}^{-1}$	$(k_2/V_F)\bar{v} [\text{RH}]$ , $(\text{моль}/\text{кг})^{3/2} \cdot \text{с}^{-1}$	$\alpha$
ПЭВП	0	150	80	2,6	12,0	0,042	0,165
			40	2,0	10,6	0,042	0,16
			13,3	1,6	8,5	0,042	0,147
			6,7	1,2	7,5	0,042	0,125
ПЭВП	1,0	150	80	4,0	11,0	0,46	0,065
			40	3,0	10,0	0,46	0,054
			13,3	2,2	8,0	0,46	0,045
			6,7	2,0	7,0	0,46	0,04
ПЭВП	1,0	130	80	2,5	3,4	0,15	0,09
			40	2,2	3,0	0,15	0,085
			13,3	2,0	2,8	0,15	0,08
			6,7	1,4	–	0,15	0,075
ПЭНП [20]	0	145	80	–	–	0,04	–
ПЭНП [20]	1,0	–	–	–	–	0,24	–

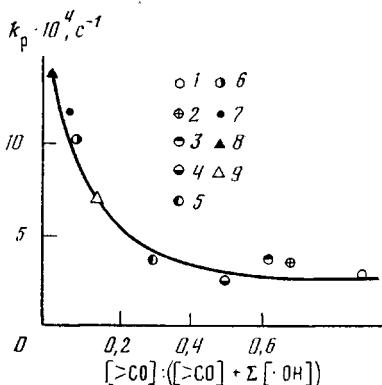


Рис. 3

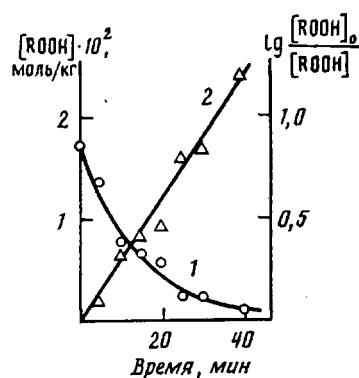


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы скорости распада ГП в полиолефинах от относительного содержания карбонильных групп в полимере при 130°. Условия получения ГП (полимер,  $T^\circ$ ,  $P_{O_2}$ , КПа): 1 – ПЭВП, 150,20; 2 – ПЭВП, 150,80; 3 – ПЭВП, облученный дозой 1 МГр, 150,80; 4 – ПЭНП, 100,20; 5 – ПП, 130, 6,7; 6 – ПП, 130,80; 7 – ПП, облученный дозой 0,01 МГр, -80,80 [12]; 8 – ПП+ДАК, 100,20 [5]; 9 – ПМП, 130,80 [13]

Рис. 4. Зависимость концентрации (1) и логарифма концентрации гидропероксидных групп, облученного дозой 1 МГр ПЭ от времени разложения в вакууме (2),  $P_{O_2}=80$  КПа, 150°

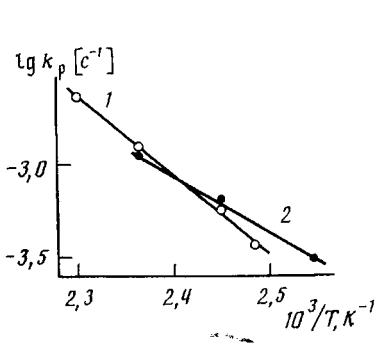


Рис. 5

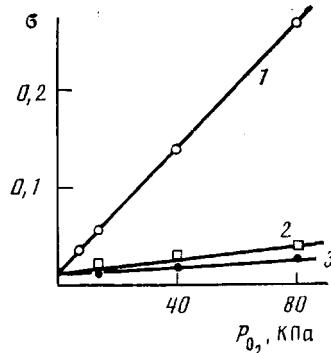


Рис. 6

Рис. 5. Изменение константы скорости разложения необлученного (1) и облученного дозой 1 МГр (2) ПЭ в координатах  $\lg k_p - 1/T$ . ГП получен при 150° и давлении кислорода 80 КПа

Рис. 6. Вероятность выхода свободных радикалов  $\sigma$  при распаде ГП необлученного (1) и облученного дозой 1 МГр (2, 3) ПЭ при температуре окисления 150 (1, 3) и 130° (2)

Кинетика распада ГП (по крайней мере до 90%) соответствует первому порядку (рис. 4). Константы скорости распада ГП, приведенные в табл. 2, для ПЭ и РМПЭ в пределах ошибки эксперимента совпадают. По-видимому, строение ГП в ПЭ менее разнообразно, чем в ПП или ПМП, мало зависит от сшивок [10, 14].

Наличие в РМПЭ дополнительных «ослабленных» связей С–Н у двойной связи и третичного атома углерода понижает эффективную энергию активации процесса распада ГП с 86 до 75 кДж/моль (рис. 5). Эти выводы подтверждаются низкими значениями энергий активаций в ПБ (52 кДж/моль) и ПИ (71 кДж/моль) [19], которые имеют повышенное содержание ненасыщенных связей.

Вероятность образования свободных радикалов при распаде ГП. Свободные радикалы, образовавшиеся при распаде ГП, образуют новые кинетические цепи или рекомбинируют в клетке. В полимерной матрице вероятность образования свободных радикалов  $\sigma$  меньше единицы. Величина  $\sigma$ , как и  $k_p$  и  $\alpha$ , должна зависеть от структуры ГП в полиолефинах.

Так, при индуцированном цепном распаде блока ООН-групп возникает 2 радикала на все распавшиеся группы, тогда как при нецепном распаде одиночной ООН-группы также два радикала, но уже на одну распавшуюся группу.

Для большинства полимеров  $\sigma$  зависит от давления кислорода. Это связано с повышением вероятности присоединения кислорода к образовавшемуся при распаде ГП алкильному радикалу, в результате чего рекомбинация радикалов в клетке затрудняется. Увеличение вероятности выхода свободных радикалов из клетки наблюдали при распаде ГП полипропилена [1, 6, 7]. В ПЭ и РМПЭ  $\sigma$  также растет с давлением кислорода (рис. 6). Однако влияние кислорода на выход радикалов в РМПЭ значительно меньше. Уменьшение сегментальной подвижности в нем вследствие образования спивок увеличивает вероятность гибели пары радикалов. Выход радикалов из клетки зависит также от температуры окисления. Однако в отличие от ПП, для которого  $\sigma$  с увеличением температуры от 120 до 140° меняется от 0,06 до 0,30, в ПЭ она уменьшается [6]. Аналогично изменяется  $\sigma$  и для РМПЭ (рис. 6, кривые 2 и 3). Такое аномальное поведение вероятности образования свободных радикалов при распаде ГП полиэтилена, видимо, связано с фазовым переходом в этой области температур.

Падение инициирующей способности ГП в РМПЭ компенсируется значительным увеличением фактора окисляемости (табл. 2). После облучения до 1 МГр он возрастает в ПЭНП в 6 раз, а ПЭВП — 10 раз. Уменьшение молекулярной подвижности в большей степени влияет на константу скорости рекомбинации пероксидных радикалов, чем на константу продолжения цепи [20].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 6. С. 1364.
2. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсева Е. С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 9. С. 1409.
3. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 5. С. 350.
4. Shlyapnikov Yu. A., Bogaevskaia T. A., Kiryushkin S. G., Monakhova T. V. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 8. P. 737.
5. Chien J. C. W., Yablonec H. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 2. P. 393.
6. Толкс А. М., Пудов В. С. // Изв. АН ЛатвССР. 1973. № 4. С. 350.
7. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 808.
8. Толкс А. М. Дис... канд. хим. наук. Рига: Институт механики полимеров АН ЛатвССР. 1973. С. 113.
9. Эмануэль Н. М., Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 2. С. 408.
10. Adams J. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
11. Плешанов В. П., Берлянт С. М., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1579.
12. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 702.
13. Рапорт Н. Я., Шибряева Л. С., Миллер В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 831.
14. Ясина Л. А., Пудов В. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 3. С. 491.
15. Chien J. C. W. // J. Polymer Sci. 1968. V. 6. № 2. P. 375.
16. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 12. С. 866.
17. Гольдберг В. М., Паверман Н. Г., Акутин М. С., Кашина Г. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1259.
18. Vago J., Fodor Z., Nagy T., Iring M., Kelen T., Tüdös F. // Polymer Bull. 1983. V. 10. № 11/12. P. 559.
19. Ильина Е. А., Кавун С. М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 388.
20. Плешанов В. П., Берлянт С. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 12. С. 885.

Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л. Я. Карпова  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.III.1986

**PREPARATION AND INITIATING PROPERTIES OF POLYOLEFINES  
HYDROPEROXIDES**

**Pleshanov V. P., Kiryushkin S. G., Berlyant S. M.,  
Shlyapnikov Yu. A.**

**Summary**

The structure of hydroperoxide formed as a result of oxidation of polyolefines, the rate constant of its decay and yield of radicals from the cage are shown to depend on the structure of polymer chains and molecular mobility of a matrix. From presented schemes of decay of polyolefines hydroperoxides the role of induced decay is concluded for PP, polymethylpentene, PE and radiation-modified PE. The effect of formed carbonyl groups on the induced decay of hydroperoxide is assumed. Irradiation increases the role of induced decay of hydroperoxide in PE and decreases the activation energy of its decay from 86 to 75 kJ/mol and the yield of free radicals from the cage. An increase of temperature is accompanied by increasing of radicals yield in PP and its decrease in PE and radiation-modified PE.