

УДК 541(64+515):546.214

**ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ И КЛЕТОЧНЫЙ ЭФФЕКТ
В РЕАКЦИИ ОЗОНА С С—Н-СВЯЗЯМИ ИЗОТРОПНОГО
И ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Крисюк Б. Э., Денисов Е. Т.

При 300–370 К по поглощению озона измерена константа скорости взаимодействия O_3 с порошком, изотропными и ориентированными пленками полипропилена. Подобран акцептор свободных радикалов (4,4'-диметоксифенил азотокись), с помощью которого в тех же образцах измерена константа скорости образования радикалов. Вероятность выхода радикалов из клетки в изотропном полипропилене при 333 К составляет 2,5–3%, а при ориентации возрастает до 4,5%. Предложена трактовка этого явления, основанная на представлении об анизотропной макродиффузии и вытянутой форме клеток в ориентированном полимере.

Известно, что при озонном воздействии на полимеры могут образовываться свободные радикалы [1, 2], хотя доля их реакций в суммарном балансе превращений невелика [2]. Однако эти данные имеют качественный характер, а более подробная информация об озне как об источнике свободных радикалов в полимерах в литературе отсутствует. Ранее [3] было отмечено, что инициирующую способность озона можно изучать с помощью ароматического азотокисного радикала в качестве акцептора макрорадикалов ПП. Настоящая работа посвящена разработке указанного метода и исследованию с его помощью клеточного эффекта в ПП различной ориентации.

Использовали изотактический ПП с характеристической вязкостью в тетралине при 408 К $[\eta]_0=2,32$, $\bar{M}_w=3,8 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n=1,3 \cdot 10^5$ и индексом расплава 1,05 г/10 мин. Порошок ПП отмывали в аппарате Сокслета 5 ч эфиrom и 10 ч гептаном, обрабатывали 2%-ным раствором щавелевой кислоты в спирте в течение 30 мин. После фильтрования осадок промывали спиртом, сушили в вакууме и разлагали пероксиды 2 ч при 425 К. Готовый полимер просеивали через сито с размером ячейки 25 и 15 мкм. Пленки готовили прессованием очищенного порошка при 450 К и давлении 15 МПа на подложке из целлофана. Расплав подвергали закалке в воде при 273 К. Ориентацию осуществляли методом локального нагревания [4]. Озон получали в высоковольтном озонаторе, на входе которого в кислород добавляли аргон от 0 до 80%. Концентрацию озона в газе $[O_3]$ определяли по УФ-поглощению в районе 255 нм, где коэффициент экстинкции $O_3 \varepsilon=3070 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ [5]. Скорость поглощения озона полимером v_{O_3} измеряли с помощью прибора АДС-4м. При этом значение v_{O_3} рассчитывали по формуле

$$v_{O_3}=w\rho m^{-1}[O_3]_0 \ln ([O_3]_0/[O_3]),$$

где $[O_3]_0$ и $[O_3]$ – концентрации озона на входе и выходе реактора соответственно; m – навеска ПП; w – скорость подачи газа; ρ – плотность полимера. Скорость образования радикалов v_i определяли по расходованию акцептора 4,4'-диметоксифенил азотокиси $N\cdot O_2$, которую вводили в ПП из бензольных растворов. При этом бензол испаряли из открытых ампул до 7–10 вес.% содержания бензола в ПП, затем ампулу продували аргоном и запаивали. Через 10–15 сут ($T=293$ К) ампулы вскрывали и вакуумировали 6 ч при 243 К. Концентрацию $N\cdot O_2$ в полимере определяли методом ЭПР, так как добиться количественного его введения не удалось. В работе использовали только те образцы, в которых форма сигнала ЭПР была хорошо решена и не изменялась при кратковременном (3–5 мин) прогревании до 400 К. За расходованием $N\cdot O_2$ следили методом ЭПР с помощью радиоспектрометра РЭ-1306.

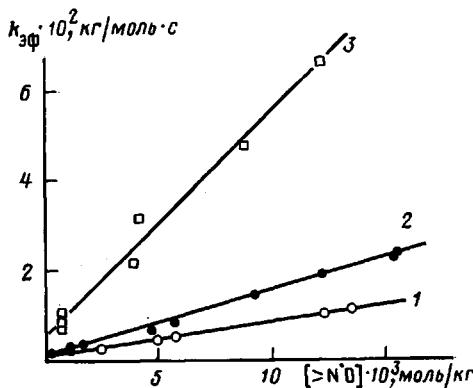


Рис. 1

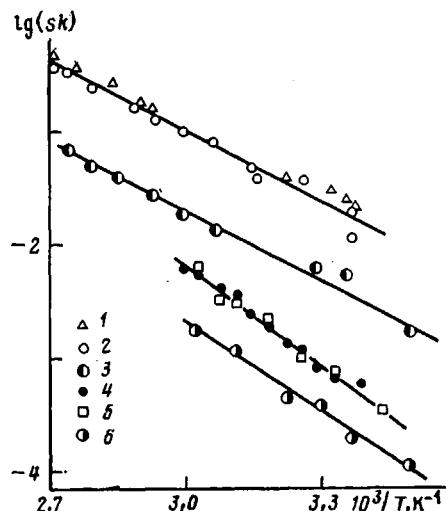


Рис. 3

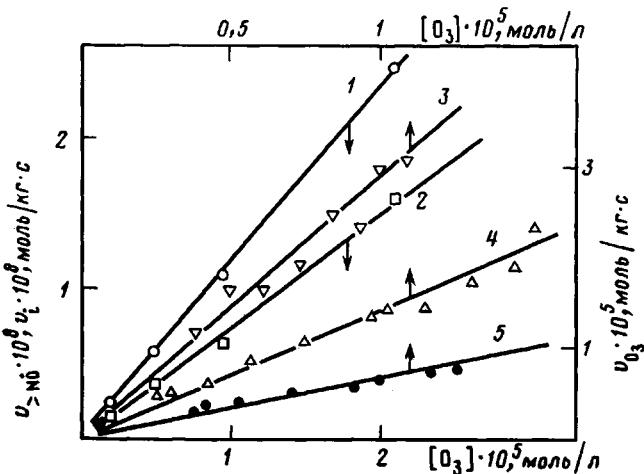


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость эффективной константы скорости образования радикалов $k_{\text{эфф}} = v_{>\text{NO}} / [\text{O}_3] \cdot [\text{РН}]$ от концентрации акцептора в порошкообразном ПП. $[\text{O}_3] = (2,3 - 9,5) \cdot 10^{-6}$ моль/л. $T = 286$ (1), 303 (2) и 333 К (3)

Рис. 2. Зависимость $v_{>\text{NO}}$ (1), v_i (2) и v_{O_3} (3-5) в порошке ПП от концентрации

оzone в газовой фазе. $\left[\text{N}^{\cdot}\text{O} \right] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ (1, 2) и 0 моль/кг (3-5). $T = 291$ (1, 2), 351 (3), 336 (4) и 316 К (5)

Рис. 3. Аррениусовские зависимости от температуры констант скорости поглощения озона $s k_{\text{O}_3}$ (1-3) и образования радикалов $s k_i$ (4-6) в порошкообразном ПП (1, 2, 5) и в пленках ПП с $\lambda = 8$ (3, 6). $[\text{O}_3] \cdot 10^6 = 0,5$ (1); 10 (2, 3, 6); 6 (4) и $3,8$ моль/л (5). $\left[\text{N}^{\cdot}\text{O} \right] \cdot 10^4 = 3,7$ (4); $2,4$ (5) и $2,2 - 11,3$ моль/кг (6). Навеска ПП $m \cdot 10^6 = 51$ (1); 173 (2) и 100 кг (3)

В системе ПП + $>\text{N}^{\cdot}\text{O} + \text{O}_3$ расходование акцептора может быть связано с его реакциями с радикалами (алкильными или пероксидными), образующимися в результате взаимодействия озона с полимером, и с реакцией акцептора с O_3 . Механизм последней реакции для нас значения не имеет, важно только формально учесть, что в присутствии озона $>\text{N}^{\cdot}\text{O}$ расходуется минимум по двум каналам. Чтобы определить v_i , надо измерить скорость «холостого» расходования $>\text{N}^{\cdot}\text{O}$ вследствие его взаимодей-

Таблица 1

Энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скорости изученных реакций в различных образцах ПП

Полимер	Предэкспонент $sk' \cdot 10^{-5}$, кг/моль·с	Энергия ак- тивации, кДж/моль	Значение при 333 К, кг/моль·с	Предэкспонент $sk_i^0 \cdot 10^{-5}$, кг/моль·с	Энергия ак- тивации, кДж/моль	Значение при 333 К $sk_i^0 \cdot 10^{-5}$, кг/моль·с	Предэкспонент $sk_i \cdot 10^{-5}$, кг/моль·с	Энергия ак- тивации, кДж/моль	Значение при 333 К $sk_i \cdot 10^{-5}$, кг/моль·с
	sk'			sk_{O_3}					
Порошок ПП	42	$29,5 \pm 5$	100	1,7	$39,5 \pm 2$	10,8	54	57 ± 3	6,3
Изотропные пленки ПП (8 – 10 мкм)	–	–	–	2,9	43 ± 3	5,2	32	58 ± 4	2,6
Ориентиро-ванные пленки ПП (15 ± 1 мкм) $\lambda = 8$	1	–	–	2,0	44 ± 3	2,5	3,2	52 ± 5	2,2

ствия с O_3 v' . В этом случае для эффективной константы скорости инициирования $k_{\text{эфф}} = v_{>\text{NO}} / [O_3] \cdot [\text{РН}]$ (где $v_{>\text{NO}}$ – скорость расходования $>\text{N}^\bullet\text{O}$, определяемая по начальному участку кинетической кривой, где она постоянна во времени, $[\text{РН}]$ – концентрация мономерных звеньев в ПП) можно записать соотношение

$$k_{\text{эфф}} = sk_i + sk' \frac{[>\text{N}^\bullet\text{O}]}{[\text{РН}]}, \quad (1)$$

где k' – эффективная константа скорости реакции расходования $>\text{N}^\bullet\text{O}$ при взаимодействии с O_3 , s – коэффициент сорбции озона полимером. Здесь предполагается, что $v_i = sk_i [O_3] [\text{РН}]$ и $v' = sk' [O_3] [>\text{N}^\bullet\text{O}]$. Справедливость этих соотношений проверили экспериментально (рис. 1, 2). На рис. 1 представлены зависимости $k_{\text{эфф}}$ от $[>\text{N}^\bullet\text{O}]$ при различных температурах. Видно, что эти зависимости линейны и отсекают на оси ординат отрезки, величины которых не зависят от $[O_3]$. Следовательно, формула (1) хорошо выполняется. Из тангенсов углов наклона указанных зависимостей определили, что температурная зависимость sk' при $286 \leq T \leq 333$ К описывается уравнением Аррениуса с параметрами, приведенными в табл. 1. С использованием этих данных вычисляли значение sk' при различных температурах и по формуле (1) определяли величину sk_i .

Ниже приведены значения sk_i , вычисленные из серий опытов с различными исходными концентрациями $>\text{N}^\bullet\text{O}$ в ПП и различными $[O_3]$ при 291 К (аналогичные данные получены при других температурах).

$[O_3] \cdot 10^6$, моль/л	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	5,0	9,5	21	3,8
$[>\text{N}^\bullet\text{O}] \cdot 10^4$,	0,10	0,29	0,69	1,1	1,9	1,9	1,9	1,9	4,6
молль/кг $sk_i \cdot 10^4$, кг/моль·с	0,15	2,8	3,1	2,9	3,1	3,1	3,0	3,2	2,8

Как видно из приведенных данных, при $[>\text{N}^\bullet\text{O}] \geq 3 \cdot 10^{-5}$ моль/кг значения sk_i не зависят от $[O_3]$ и $[>\text{N}^\bullet\text{O}]$. Поскольку использованный акцептор реагирует как с алкильными, так и с пероксидными радикалами [6, 7], его расходование не должно зависеть от соотношения концентраций указанных радикалов, а следовательно, и от парциального давления кислорода. Мы проверили это разбавлением кислорода аргоном на входе озонатора. Оказалось, что измеряемое значение $k_{\text{эфф}}$ от наличия аргона в газовой смеси не зависит. Поэтому в дальнейшем содержание аргона не конкретизируется.

Таблица 2

Вероятность выхода радикалов из клетки e при взаимодействии O_3
с ПП различной структуры

Полимер	Предэкспоненциальный множитель e^0	Энергия активации, кДж/моль	e при 333 К, %
Порошок	16	17,5±3	2,9
Пленки ПП изотропные	5,6	15±4	2,5
Пленки ПП $\lambda=8$	0,8	8±5	4,5

На рис. 2 представлены зависимости v_i , $v_{>no}$, v_o от $[O_3]$. Они линейны, т. е. описание этих процессов как бимолекулярных с помощью соответствующих констант скорости допустимо. Приведенные выше данные, таким образом, показывают, что определяемое значение sk_i действительно равно константе скорости образования свободных радикалов при взаимодействии озона с ПП.

На рис. 3 в аррениусовых координатах представлены температурные зависимости sk_i и sk_o в порошках и ориентированных пленках ПП (k_o — константа скорости поглощения озона полимером). В специальных опытах исследовали зависимость sk_o от размера зерен ПП. Для этого измеряли sk_o для порошков, просеянных через сито с размером ячейки 15 и 25 мкм. Оказалось, что в обоих случаях значения sk_o , совпадают с точностью ±15%, что указывает на кинетический режим окисления порошка. Для изотропных пленок толщиной 8–10 мкм кинетический режим озонного окисления доказан ранее [8]. Для ориентированных образцов ПП режим окисления не проверяли, но исходя из данных работы [9] можно ожидать, что он либо чисто кинетический, либо переходный к диффузионному. Для нас это неважно, поскольку sk_o и sk_i относятся к одной и той же реакции и их соотношение не зависит от режима ее проведения. Т. е. клеточный эффект в данном случае оценивается верно, важно лишь не придавать величинам sk_i и sk_o для ПП $\lambda=8$ смысла истинных кинетических констант скорости.

Сравним значения sk_o для трех образцов ПП. Из табл. 1 видно, что при окислении в кинетическом режиме константы скорости реакции взаимодействия ПП с O_3 в порошках в ~2 раза выше, чем в изотропной пленке. На наш взгляд, такое различие обусловлено прежде всего различием значений s , в частности, за счет того, что в порошках имеется хорошо развитая поверхность, сорбция озона на которой может вносить существенный вклад в суммарную сорбцию полимера. Значение константы скорости k_o в порошках и изотропных пленках, по-видимому, не должно заметно отличаться. При ориентации пленок ПП значение sk_o уменьшается в ~2 раза. Это может быть вызвано целым рядом причин: проявлением диффузионных ограничений (см. выше), изменением s (например, за счет образования в ориентированном полимере кристаллоподобной упаковки части цепей в аморфной фазе) и изменением реакционной способности C—H-связи (например, за счет затруднения перегибридизации переходного состояния в плотно упакованных цепях). Все эти факторы могут вносить свой вклад в суммарный эффект, но разделить их в рамках настоящей работы невозможно.

Вероятность выхода радикалов из клетки $e = sk_i / 2sk_o$, легко определить, используя аррениусовские параметры соответствующих констант скорости. Рассчитанные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для e приведены в табл. 2. При 333 К величина $e \sim 2,5\%$ для порошков и изотропных пленок и $e \sim 4,5\%$ для ПП $\lambda=8$. Это несколько выше, чем значения e для различных инициаторов в ПП (0,1–1% при 333 К [10]), что может быть обусловлено не только особенностями данной реакции, но и следующим обстоятельством. В нашем методе измерения sk_i заложена существенная систематическая ошибка, связанная с тем, что значение $v_{>no}$ в твердом полимере измеряем по начальному участку кривых расходования $>NO$. Значение $v_{>no}$ уменьшается во времени, что может быть вызвано несколькими причинами: известным эффектом кине-

тической остановки реакций [11], неоднородностью распределения в ПП $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$ и др. Иначе говоря, измеренная нами величина sk_i является максимальной, в то же время значение sk_o , измеряется по равновесному участку кривой поглощения O_3 и является усредненной величиной. Это может привести к несколько завышенной величине e , и к нашим данным следует относиться как к оценке верхней границы значения e .

Гораздо более уверенно можно говорить об относительном изменении e , хотя и в этом случае из-за плохой растворимости $>\text{N}^{\bullet}\text{O}$ в ПП ошибка в определении sk_i как минимум 30 %. Данные табл. 2 указывают на то, что в ориентированном полимере e выше, чем в изотропном. Между тем известно [12, 13], что молекулярная подвижность в нем ниже. Это противоречит традиционным моделям клеточного эффекта, но в ориентированных полимерах диффузия протекает анизотропно, что существенно изменяет ситуацию с клеточным эффектом. При распаде ДАК в ПП наблюдали аналогичное повышение e при ориентации [14]. Объяснение данного эффекта мы предложили с учетом анизотропии микродиффузии, благодаря чему образующаяся при распаде ДАК молекула N_2 более эффективно, чем в изотропном полимере, препятствует рекомбинации цианизопропильных радикалов. В случае образования радикалов при взаимодействии O_3 с ПП на базе этих представлений можно дать следующее объяснение увеличению e при ориентации.

При отрыве атома Н озоном на первом этапе должен образовываться радикал HO_3^{\bullet} , который либо тут же распадается на $\cdot\text{OH}$ и O_2 , либо отрывает атом Н от ближайшей цепи и распадается после этого. В обоих случаях результатом будут два микrorадикала P^{\bullet} или PO_2^{\bullet} и низкомолекулярные продукты. Рекомбинация макrorадикалов будет идти тем быстрее, чем они ближе. Если следовать модели клеточного эффекта с анизотропной микродиффузией [14], в ориентированном полимере, где клетка приобретает вытянутую форму, можно ожидать, что расстояние между первичными макrorадикалами будет больше, поскольку в вытянутой клетке радикал $\cdot\text{OH}$ удалается вдоль оси клетки на значительное расстояние. Если это так, при озонировании не должно наблюдаться аномальной температурной зависимости e (как в случае распада ДАК), но возможно некоторое снижение энергии активации, что соответствует экспериментальным данным (табл. 2). Т. е. зависимость клеточного эффекта от ориентации полимерной матрицы в случае озона воздействия на ПП можно трактовать с тех же позиций, что и при распаде ДАК.

Сравним наши результаты с данными по низкомолекулярным соединениям. В работах [15, 16] показано, что для большого числа циклических углеводородов, содержащих третичную связь С—Н, энергия активации k_o в CCl_4 близка к 34–36 кДж/моль. Если учесть, что теплота растворения озона в $\text{CCl}_4 \sim 8$ кДж/моль [17], энергия активации sk_o для низкомолекулярных углеводородов составит 26–28 кДж/моль. Это на 13–17 кДж/моль меньше, чем для ПП (табл. 1). Такое различие легко объяснить, если учесть, что теплота сорбции озона слабо зависит от природы сорбента [17, 18], и, следовательно, все различие в энергиях активации sk_o следует отнести к барьеру реакции. Но в твердой полимерной матрице существуют по крайней мере две причины повышения барьера: отличие формы клетки от оптимальной для реакции («жесткая» клетка [19]) и затрудненность перегибридизации [20]. Поэтому можно считать, что наши данные по ПП находятся в разумном соответствии с литературными по низкомолекулярным соединениям.

Таким образом, предложенный метод позволяет получать достаточно надежную информацию о кинетике образования радикалов и о клеточном эффекте при взаимодействии озона со связями С—Н полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Похолок Т. В., Вихляев Р. М., Капухин О. Н., Разумовский С. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 692.
2. Гапонова И. С., Гольдберг В. М., Заиков Г. Е., Кефели А. А., Парийский Г. Б., Разумовский С. Д., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2038; // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 699.

3. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Грива А. П., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 2. С. 400.
5. DeMore W. B., Raper O. // J. Chem. Phys. 1964. V. 68. № 2. P. 412.
6. Brownlie I. T., Ingold K. U. // Canad. J. Chem. 1967. V. 45. № 20. P. 2477.
7. Хлоплянкина М. С., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б., Васильева А. Г. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 3. С. 394.
8. Крисюк Б. Э., Попов А. А., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 266.
9. Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1366.
10. Денисов Е. Т. Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. Т. 9. М., 1981. С. 160.
11. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизация полимеров. М., 1982.
12. Ward I. M. // Trans. Faraday Soc. 1960. V. 56. № 5. P. 648.
13. Стрюков В. Б., Розанцев Э. Г., Кашилинский А. И., Мальцева Н. Г., Тибанов И. Ф. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 4. С. 895.
14. Крисюк Б. Э., Ушаков Е. Н., Грива А. П., Денисов Е. Т. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 3. С. 630.
15. Блинов Н. Н., Попов А. А., Карпова С. Г., Воробьева Н. С., Заиков Г. Е. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 6. С. 1429.
16. Попов А. А., Блинов Н. Н., Воробьева Н. С., Заиков Г. Е., Карпова С. Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 139.
17. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М., 1974. С. 16.
18. Тарунин Б. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Горький, 1974.
19. Денисов Е. Т., Грива А. П. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 10. С. 2417.
20. Пудов В. С., Ясина Л. Л., Бучаченко А. Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. № 5. С. 1110.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
10.XII 1986

RADICALS FORMATION AND CAGE EFFECT IN THE REACTION
OF OZONE WITH C—H BONDS OF ISOTROPIC AND ORIENTED
POLYPROPYLENE

Krisyuk B. E., Denisov Ye. T.

S u m m a r y

The rate constant of ozone interaction with powder, isotropic and oriented films of polypropylene has been measured from ozone absorption at 300-370 K. The acceptor of free radicals (4,4'-dimethoxyphenyl nitroxide) is found permitting to measure the rate-constant of radicals formation in the same samples. The probability of exit of radicals from the cage is equal to 2.5-3% for isotropic polypropylene at 333 K, while after orientation is increased up to 4.5%. This phenomenon is explained from the view-point of anisotropic microdiffusion and elongated shape of the cages in oriented polymer.