

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1968

УДК 678.[746 + (746 + 762)]·13:678.01:54

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫМ КАУЧУКОМ

*B. B. Родэ, Ю. П. Новиценко, С. Р. Рафиков*

Ранее при изучении термической деструкции привитого сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком (ПБС) нами было показано [1, 2], что термостарение сопровождается одновременно протекающими процессами — деструкцией и структурированием, причем привитый сополимер легче подвергается изменениям, нежели полистирол.

Интересно было проследить, как оказывается влияние кислорода на процесс распада ПБС. Этому вопросу в литературе посвящено ограниченное число статей [3—6].

В настоящей работе рассмотрены закономерности окисления, состав и соотношение образующихся продуктов окисления и более подробно обсужден механизм термоокислительной деструкции ПБС.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил ПБС, который содержал 85 вес.% гомополимера стирола (ПС) и 15 вес.% привитого сополимера (ПРС) в виде гель-фракции [1].

Термоокислительную деструкцию образцов ПБС и ПС проводили на пленках диаметром 30 мм и толщиной 30—40 мк при температурах 150—300°. Пленки готовили поливом из 5%-ного раствора ПБС и ПС в бензоле. При проведении термоокисления пленку помещали на дно реакционного сосуда с диаметром дна 30 мм и с помощью специальных зажимов устанавливали строго горизонтально.

Специальными опытами было установлено, что при применении пленок ПБС и ПС толщиной от 15 до 50 мк поглощение кислорода не зависит от толщины пленок, т. е. окисление происходит в кинетической области. При окислении пленок толще 50 мк поглощение кислорода уменьшается с увеличением толщины пленки (рис. 1). Это свидетельствует о том, что в данном случае окисление происходит в диффузионной области.

Для изучения термоокисления ПРС использовали порошок с диаметром частиц 100—150 мк. Опыты проводили в интервале 125—300° в таком же реакционном соусе.

Специальными опытами также было показано, что термоокисление ПРС с диаметром частиц 100—150 мк происходит в кинетической области.

Давление кислорода во всех опытах составляло 200 мм рт. ст.

Перед проведением деструкции образцы ПБС, ПС и ПРС сушили в вакуумном шкафу при 40° в течение 48 час. После проведения термоокисления газообразные продукты исследовали хроматографически [7]. Низкомолекулярные вещества отделяли экстракцией метанолом. Высокомолекулярный остаток помещали в толуол на 15 час. и разделяли центрифугированием на растворимую и нерастворимую части. Растворимую часть исследовали вискозиметрически; для нерастворимой гель-фракции методом бромирования определяли количество двойных связей. Степень набухания определяли по методу, описанному в [8]. Содержание перекисных групп в продуктах распада полимеров находили иодометрическим методом в ледяной уксусной кислоте [9]. Содержание кислот определяли титрованием раствора продуктов окисления в  $\text{CCl}_4$  спиртовым раствором щелочи; эфиры определяли щелочным омылением и титрованием избытка щелочи кислотой [10].

## Результаты опытов и их обсуждение

В связи с тем, что ПБС состоит из ПС и ПРС, на окисление ПБС будет оказывать влияние как окисление ПС, так и окисление ПРС.

Известно [11], что инициирование окисления ПС в основном происходит путем отрыва кислородом в полистирольной цепи третичного атома водорода, активированного фенильным ядром.

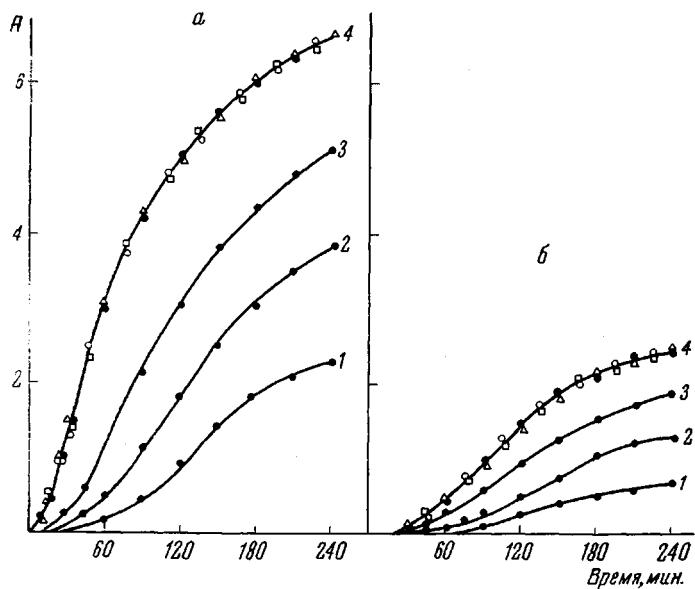


Рис. 1. Зависимость поглощения кислорода от толщины пленки в процессе окисления ПБС при 300 (а) и 250° (б)  
Толщина пленки, мк: 1 — 95, 2 — 85, 3 — 60, 4 — 15 (□), 30 (○),  
40 (Δ) и 50 (●).  
A — поглощение  $O_2$  мм рт. ст. на 1 г полимера · 10<sup>-2</sup>

ПРС имеет сложную структуру, и на его окисление, по-видимому, оказывает влияние как окисление фрагментов каучука, так и окисление полистирольных участков полимера. К наиболее легко окисляемым группам ПРС следует отнести атомы водорода у третичного углеродного атома в местах разветвлений, активированные двойной связью, α-метиленовые атомы водорода цепи каучука, также активированные двойной связью, третичные углеродные атомы полистирольных участков и, наконец, двойные связи.

Наибольшей подвижностью обладают атомы водорода у третичного углеродного атома в местах разветвлений. Поэтому инициирование цепного процесса окисления ПРС, по-видимому, происходит главным образом путем отрыва этого подвижного атома водорода молекулой кислорода [12]. Так как ПРС содержит привитые полистирольные цепи, инициирование может произойти также путем отрыва кислородом третичного атома водорода в привитой полистирольной цепи. Аналогичным образом происходит инициирование процесса окисления ПС и растворимой части ПБС, которая по существу представляет собой ПС. Кроме того, при окислении ПРС инициирование может происходить также при взаимодействии кислорода с α-метиленовыми атомами водорода и с двойной связью. При окислении ПБС возможны все случаи инициирования, характерные для ПРС и ПС.

При исследовании термоокислительной деструкции было установлено, что для окисления ПБС, ПС и ПРС характерны период автоускорения, при котором скорости окисления возрастают, и период, при котором скорости

реакции меняются незначительно. Кроме того, установлено, что в начальный период окисления ПБС, ПС и ПРС скорости окисления малы (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что период автоускорения при окислении ПРС при всех температурах возрастает с повышением температуры. Однако в случае проведения окисления при 250—300° с увеличением продолжительности окисления закономерность в ходе кривых нарушается.

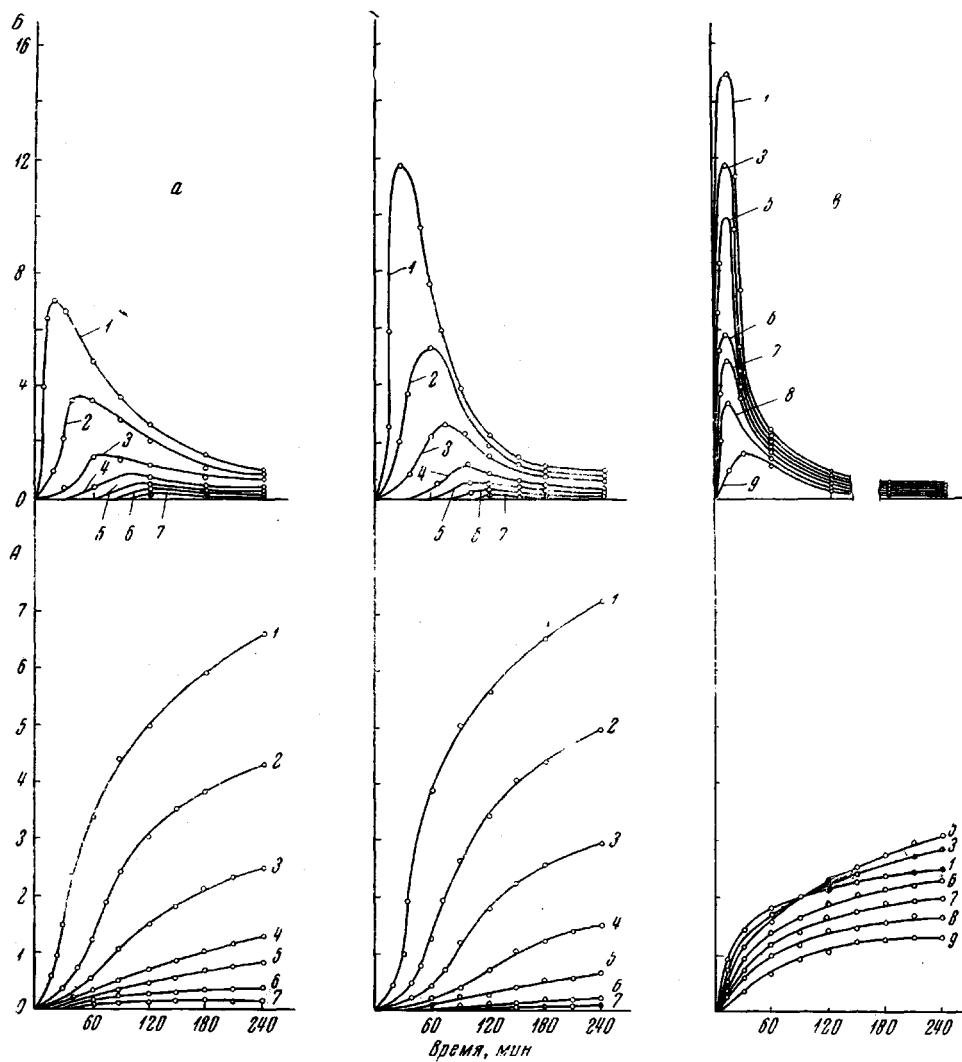


Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода при окислении ПБС (а), ПС (б) и ПРС (в):  
 1 — 300, 2 — 275, 3 — 250, 4 — 225, 5 — 200, 6 — 175, 7 — 150, 8 — 135, 9 — 125°. А — поглощение кислорода, мм. рт. ст. / г полимера · 10⁻³; В — скорость поглощения кислорода, мм. рт. ст. / мин. г полимера

Из экспериментальных данных видно, что окисление ПРС, в сравнении с окислением ПБС и ПС, сопровождается относительно небольшим начальным периодом, при котором скорости окисления малы. В то же время скорости окисления ПРС в период автоускорения значительно больше, чем скорости окисления ПБС и ПС (рис. 2). Это можно объяснить большей реакционной способностью ПРС из-за наличия в нем легко окисляемых групп каучука.

В связи с тем, что в бутадиеновых фрагментах ПРС имеются наиболее подвижные атомы водорода (у третичного углеродного атома в местах раз-

ветвлений), для их отрыва требуется значительно меньшая энергия активации, чем для отрыва третичного атома водорода в полистирольной цепи [13]. Поэтому окисление ПБС при низких температурах определяется окислением ПРС. При более высоких температурах уже возможен отрыв третичного атома водорода от цепи полистирола. Так как ПБС содержит значительную часть гомополимера стирола, то инициирование ПБС при высоких температурах определяется окислением по третичному углеродному атому полистирольной цепи.

Из сопоставления кривых поглощения кислорода при окислении ПБС и ПС видно, что для температур 225—300° кривые поглощения кислорода ПБС лежат ниже кривых ПС, а при более низких температурах — наоборот (рис. 2, а, б). Это также свидетельствует о том, что при низких температурах доминирующим является окисление бутадиеновой части ПБС. Такое явление хорошо подтверждается также кинетическими исследованиями. Как показал эксперимент, процессы окисления ПБС, ПРС и ПС хорошо описываются уравнением первого порядка и подчиняются закону Аррениуса. При этом оказалось, что для ПБС и ПРС на графике зависимости  $\lg k$  от  $1/T \cdot 10^3$  (рис. 3) прослеживаются два прямолинейных участка, соответствующие двум различным энергиям активации.

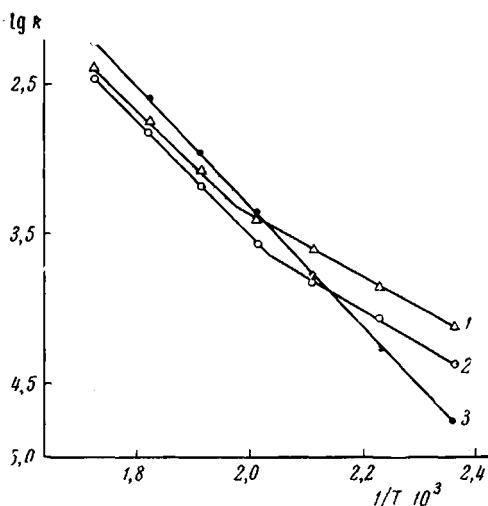


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости окисления ПРС (1), ПБС (2), ПС (3) от обратной температуры

220—230°) ПБС и ПРС имеют более низкие значения эффективной энергии активации термоокисления, чем при более высоких температурах. Энергия активации ПБС и ПРС при температурах выше 220 и 230° близка энергии активации гомополимера стирола. Небольшая разница в энергиях активации ПБС, ПРС и гомополимера стирола при этих температурах, очевидно, является результатом влияния фрагментов каучука на процесс окисления ПБС и ПРС.

Таким образом, полученные результаты показывают, что окисление ПБС при низких температурах определяется окислением бутадиеновых фрагментов, а при высоких температурах окислением третичных атомов водорода полистирольной цепи.

При исследовании ИК-спектров окисленных образцов ПБС, ПС и ПРС было установлено появление полос, характерных для кетонных, альдегидных, карбонильных и эфирных групп.

В составе жидких продуктов окисления методом хроматографии были идентифицированы бензойная, фенилуксусная и фенилпропионовая кислоты. Однако полностью идентифицировать все жидкие продукты, ввиду сложности их состава, не удалось. При анализе газообразных продуктов окисления хроматографическим методом были определены CO и CO<sub>2</sub>. В качестве примера на рис. 4 показано образование продуктов окисления ПБС, ПС и ПРС при температуре 175°.

Из экспериментальных данных видно, что первичными продуктами окисления являются перекисные соединения. Образование перекисей происходит на ранних стадиях окисления ПРС, ПС и ПБС, проходит через максимум, а затем уменьшается.

В момент максимального образования перекисей (рис. 2 и 4) при окислении ПБС, ПС и ПРС скорость окисления имеет наибольшее значение. При разложении значительного количества перекисей скорость поглощения кислорода заметно снижается. На этой стадии преобладают процессы дальнейшего окисления продуктов распада с образованием вторичных продуктов.

Из рис. 4 видно, что в процессе окисления ПБС, ПС и ПРС происходит образование кислот, эфиров, воды, окиси и двуокиси углерода. Содержание кислот в продуктах окисления ПБС, ПС и ПРС так же, как и содержание перекисей, проходит через максимум, но на более глубокой стадии окисления. Содержание эфиров, воды, CO и CO<sub>2</sub> в процессе окисления непрерывно растет. По-видимому, эфиры образуются не только в результате реакции этерификации спирта кислотой, но и

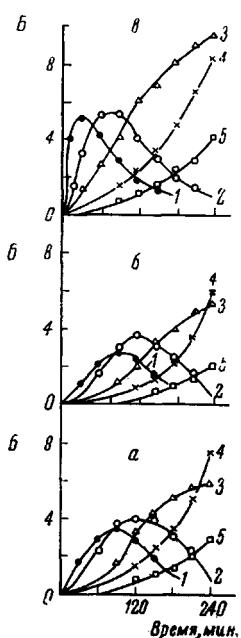
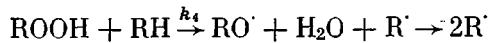
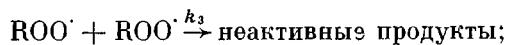
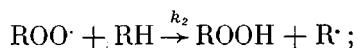
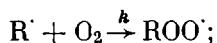
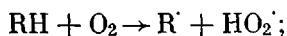


Рис. 4

Рис. 4. Образование перекисей (1), кислот (2), эфиров (3), воды (4) и окислов углерода (5) в процессе окисления ПБС (а), ПС (б) и ПРС (с) при 175°. Б — продукты термоокисления, моль/г полимера · 10<sup>4</sup>

Рис. 5. Зависимость скорости поглощения кислорода при окислении ПС (1), ПБС (2), ПРС (3) от концентрации гидроперекиси при 225°

в результате взаимодействия радикалов R· и RO<sub>2</sub><sup>·</sup>. Образование продуктов окисления хорошо объясняет следующая схема [12]:



После составления дифференциальных уравнений изменения концентрации радикалов R· и RO<sub>2</sub><sup>·</sup>, применения метода Боденштейна — Семенова и некоторых других преобразований легко прийти [14] к выражению:

$$\frac{w_{O_2}}{[RH][ROOH]} = 2k_4 + k_2 \sqrt{\frac{2k_4}{k_3} \frac{[RH]}{[ROOH]}} \quad (1)$$

Отсюда, если приведенные выше данные (рис. 4) отвечают механизму процесса окисления ПБС, ПС и ПРС, зависимость скорости поглощения кислорода от концентрации гидроперекиси в координатах  $w_{O_2} / [ROOH]$  и  $\sqrt{1 / [ROOH]}$  должна быть линейной.

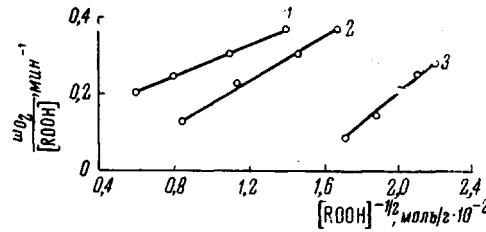


Рис. 5

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением (1). Найденные зависимости скорости поглощения кислорода от концентрации гидроперекиси для всех температур окисления ПС, ПБС и ПРС изображаются прямыми линиями. На рис. 5 в качестве примера приведены соответствующие данные для 225°.

Таким образом, экспериментальные данные хорошо согласуются с предложенным механизмом окисления ПБС, ПС и ПРС.

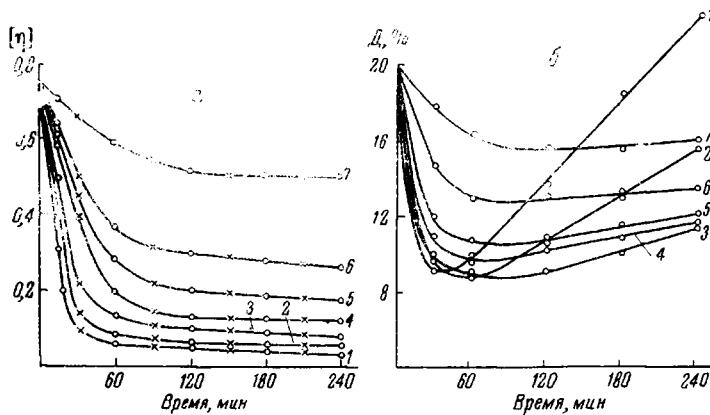


Рис. 6. Изменение: а — характеристической вязкости растворимой части ПБС (точки) и ПС (крестики) и б — гель-фракции в твердом остатке ПБС после термоокисления при различных температурах ( $\Delta$ , %):

1 — 300, 2 — 275, 3 — 250, 4 — 225, 5 — 200, 6 — 175, 7 — 150°

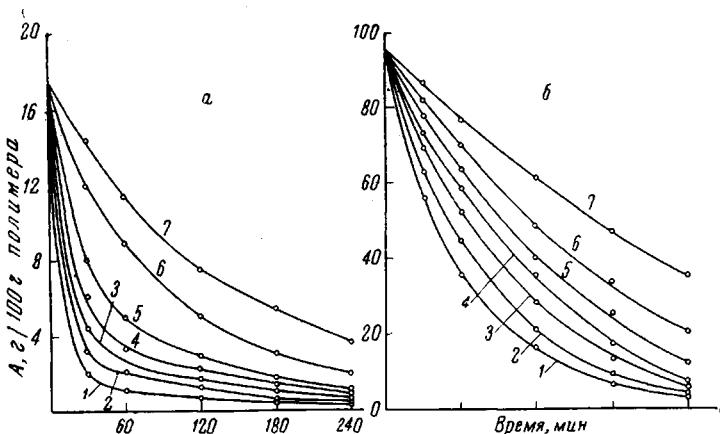


Рис. 7. Изменение содержания двойных связей в ПБС (а) и в ПРС (б) после термоокисления при:

1 — 300, 2 — 275, 3 — 250, 4 — 225, 5 — 200, 6 — 175, 7 — 150°. А — бромное число

При рассмотрении других химических превращений сополимера в процессе термоокисления было показано, что в начальный период окисления происходит значительное падение молекулярного веса ПС и растворимой части ПБС (рис. 6, а). Такое явление объясняется образованием и распадом гидроперекисей, приводящих к разрыву полимерных цепей. При увеличении продолжительности окисления молекулярный вес меняется в значительно меньшей степени, что в основном обусловлено участием кислорода в окислении продуктов распада гидроперекисей. Сходные явления наблюдаются и при изучении содержания гель-фракции в ПБС. В началь-

ный период окисления доминируют процессы деструкции, что проявляется в уменьшении количества гель-фракции (рис. 6, б), а затем с увеличением продолжительности окисления отмечается рост содержания нерастворимой фракции. Одновременно происходит уменьшение количества двойных связей (рис. 7, а) и степени набухания (рис. 8, а). Увеличение количества гель-фракции указывает на то, что в образование сетки вовлекаются разрушенные цепи полистирола. При этом следует отметить, что при окисле-

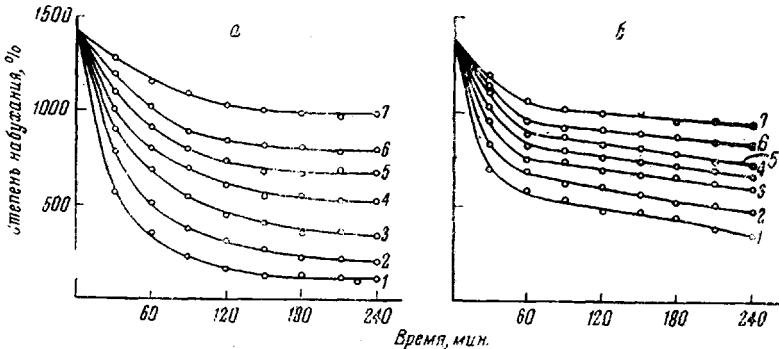


Рис. 8. Изменение степени набухания гель-фракции ПБС (а) и ПРС (б) после термоокисления при:  
1 — 300, 2 — 275, 3 — 250, 4 — 225, 5 — 200, 6 — 175, 7 — 150°

нии ПС структурирования не наблюдается. При окислении ПРС наряду с деструкцией, сопровождающейся выделением газообразных и низкомолекулярных продуктов, также происходит структурирование, что подтверждается данными по исследованию изменения содержания непредельных соединений и степени набухания (рис. 7, б; 8, б).

Из рис. 7 и 8 видно, что при окислении ПРС также происходит уменьшение содержания непредельных соединений и степени набухания. Однако для нерастворимой фракции окисленных образцов ПБС характерны более низкие значения степени набухания, чем для окисленных образцов ПРС. По-видимому, при окислении ПБС образуется сетка с большей густотой поперечных сшивок, нежели при окислении ПРС.

Таким образом, при термоокислении ПРС и ПБС наряду с деструкцией идут процессы структурирования. Однако при окислении ПРС в основном происходит увеличение степени структурирования имеющейся сетки; увеличение же количества гель-фракции при окислении ПБС связано с процессами образования спицых структур из разрушенных цепей.

### Выводы

1. Изучена термоокислительная деструкция привитого сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком в интервале 125—300°.
2. Обсужден механизм термоокисления сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком и установлено, что окисление его при температурах ниже 230° определяется окислением привитой части, при более высоких температурах — окислением гомополимера стирола.
3. Показано, что при окислении сополимера стирола с бутадиенстирольным каучуком происходит увеличение количества нерастворимой фракции с участием гомополимера стирола в образовании полимерной сетки. При окислении полистирола структурирования не наблюдается.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родэ, Ю. П. Новиценко, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А9, 1086, 1967.
2. В. В. Родэ, Ю. П. Новиценко, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А9, 2705, 1967.
3. Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова, Ю. А. Глаголева, К. А. Лейтман, Пласт. массы, 1965, № 9, 55.
4. В. Д. Дремин, А. П. Андреев, Пласт. массы, 1967, № 5, 20.
5. K. Hoffman, H. Luttrup, Plaste und Kautschuk, 12, 292, 1966.
6. H. M. Langshaw, Plastics, 25, 40, 1960.
7. Ю. П. Новиценко, В. П. Пахомов, В. Г. Бerezkin, В. В. Родэ, Пласт. массы, 1967, № 3, 58.
8. Методы исследования полимеров под ред. П. В. Аллена, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 26.
9. И. М. Колтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсуяма, Объемный анализ, Изд-во иностр. лит., 1961, т. 3.
10. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
11. О. Б. Запольский, Высокомолек. соед., 7, 615, 1965.
12. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
13. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962.
14. В. С. Пудов, В. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.

---

### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF STYRENE GRAFT COPOLYMER WITH STYRENE-BUTADIENE RUBBER

*V. V. Rode, Yu. P. Novichenko, S. P. Rafikov*

#### Summary

Oxidation of copolymer of styrene with styrene — butadiene rubber below 230°C mainly proceeds through grafted part, at higher temperatures through styrene homopolymer. Copolymer oxidation results in growth of insoluble fraction with styrene homopolymer taking part in network rising.

---