

УДК 678.746:542.943

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ УДАРОПРОЧНОГО
ПОЛИСТИРОЛА*Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова*

Широкое применение ударопрочного полистирола (УПС) во многих отраслях промышленности вызывает интерес к поведению этого материала под воздействием тепла и света. За последние годы появился ряд работ, в которых приведены экспериментальные данные по окислению привитых сополимеров стирола с каучуками [1–5] и сополимеров стирола, акрилонитрила и бутадиена [6, 7]. Однако до настоящего времени механизм окис-

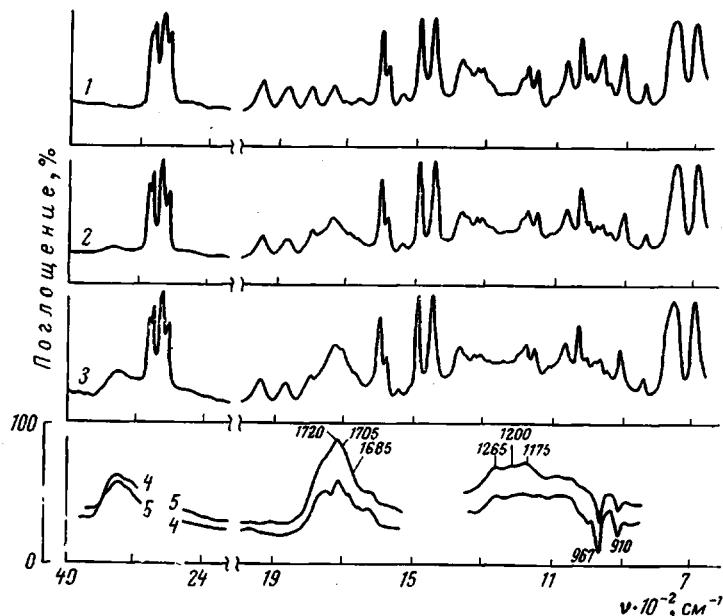


Рис. 1. ИК-спектры поглощения УПС:

1 — исходный УПС; 2 — подвергнутый старению 15 час. при 180°; 3 — облучен 25 час.; 4 — прогрет 15 час. при 160°; 5 — облучен 150 час.
(4, 5 — спектры сняты относительно исходного УПС)

лительной деструкции, особенно под воздействием ультрафиолетового излучения, полностью не выяснен.

Цель настоящей работы — исследование термо- и фотостарения УПС, полученного методом блочной привитой сополимеризации стирола с 5% полибутадиенового каучука «асаден».

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран промышленный УПС марки УП-1. Образцы в виде брусков и тонких пленок толщиной 20–30 мк, отлитых из растворов УПС в бензole, подвергали прогреванию в термостате при различных температурах

и облучению под лампой ИРК-2. В случае термостарения пленки прогревали на пластинах из NaCl.

ИК-спектры были сняты на двухлучевом спектрометре Н-800 фирмы «Хильгер» с призмой NaCl. В качестве меры роста или уменьшения интенсивности характеристических полос поглощения при старении УПС использовали отношения оптических плотностей этих полос к оптической плотности не меняющейся в процессе старения полосы поглощения полистирола 1875 см^{-1} , что позволило исключить влияние толщины пленки. Определение ударной вязкости проводили согласно ГОСТ-9141-65.

Результаты и их обсуждение

Для выяснения механизма окислительной деструкции УПС представляло интерес проследить за процессом старения отдельных компонентов, входящих в его состав. Известно [8, 9], что УПС представляет собой гетерогенную систему, состоящую на 70–80% из гомополимера стирола и на 20–30% из геля, который является привитым сополимером каучука со стиролом. В связи с этим старению подвергали не только УПС, но и не-

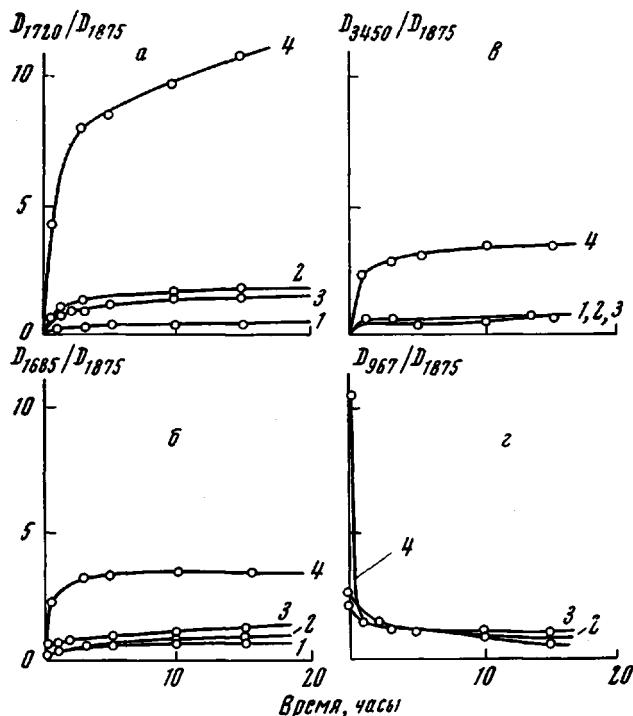


Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полос поглощения в процессе прогревания при 180° полистирола (1); УПС (2); механической смеси полистирола с 5% каучука (3) и нерастворимой части УПС (4):

а, б — полосы С=О-групп (1720 и 1685 см^{-1} соответственно); в — полоса ОН-группы (3450 см^{-1}); г — полоса С=С-связей (967 см^{-1})

растворимую часть и гомополимер стирола, выделенные из него, а также каучук, полистирол и механические смеси, имеющие состав, аналогичный составу УПС и нерастворимой части.

На рис. 1 представлены спектры образцов УПС до и после старения. Из рассмотрения спектров следует, что как термо-, так и фотостарение УПС приводят к образованию продуктов, содержащих гидроксильные (3450 см^{-1}) и карбонильные (1700 — 1750 см^{-1}) группы. Одновременно с увеличением количества этих групп происходит уменьшение содержания двойных связей в молекулах каучука, которое можно проследить по изменению интенсивности полосы поглощения при 967 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний СН-группы в 1,4-транс-конфигурации каучука. Анализ спектров показывает, что полосы поглощения, связанные с ко-

лебаниями бензольного кольца ($1600, 1490 \text{ см}^{-1}$) и CH_2 -групп (1450 см^{-1}), в процессе старения остаются неизменными. Однако в случае термостарения чистого каучука и нерастворимой части УПС, в которой содержание каучука достигает 25%, удается заметить уменьшение числа CH_2 -групп по полосам поглощения 1450 и 2940 см^{-1} .

Для расшифровки полос в области карбонильного поглощения был рассмотрен спектр подвергнутого старению образца (рис. 1 спектры 4, 5), снятый по отношению к исходному. Это позволяет наблюдать за ростом интенсивности появляющихся полос и за уменьшением интенсивности имевшихся полос поглощения в спектре исходного полимера. Видно, что в области колебаний карбонильных групп появляется сложная полоса поглощения, свидетельствующая об образовании целого ряда кислородсодержащих соединений, при этом заметно преобладание тех продуктов, $\text{C}=\text{O}$ -группы которых поглощают при 1720 см^{-1} .

Это могут быть кетоны, образующиеся в результате окисления полибутиленовой цепи, а также сложные ароматические эфиры и альдегиды типа фенилацетальдегида, появляющиеся в результате окисления третичного углеродного атома цепи полистирола. Полоса поглощения 1705 см^{-1} характерна для ароматических кислот типа фенилуксусной; 1700 см^{-1} — для ароматических альдегидов типа бензальдегида, $1685-1690 \text{ см}^{-1}$ — для ароматических кетонов и кислот типа ацетофенона и бензойной кислоты соответственно. Сравнивая спектры образцов УПС после термо- и фотостарения, можно заметить, что в результате фотоокисления образуется большее количество кислот (1705 см^{-1}), а также алифатических альдегидов и эфиров ($1730-1750 \text{ см}^{-1}$). Поглощение в области $1750-1770 \text{ см}^{-1}$, по-видимому связано с образованием вторичных продуктов окисления. Из этих же спектров отчетливо видно образование OH -групп (3450 см^{-1}) и уменьшение двойных связей каучука — 967 см^{-1} (1,4-транс-) и 910 см^{-1} (1,2-присоединение). Поглощение в области $1265, 1200$ и 1175 см^{-1} характерно для колебаний связей $\text{C}-\text{O}$ в эфирах, кислотах и спиртах. Поглощение, возникающее при $1600-1620 \text{ см}^{-1}$, связано, вероятно, с появлением сопряженных структур, в которых $\text{C}=\text{O}$ -группы могут быть сопряжены с $\text{C}=\text{C}$ -связями. Наличием сопряженных структур может быть объяснен желтый цвет подвергнутых старению пленок.

Расшифровка спектров кислородсодержащих соединений произведена на основании литературных данных [10], а также сравнением полученных спектров со спектрами модельных соединений.

На рис. 2 приведены зависимости накопления $\text{C}=\text{O}$ и OH -групп и расходования $\text{C}=\text{C}$ -связей каучука в процессе термоокислительной деструкции при 180° для всех исследованных образцов. Из рассмотрения рис. 2, а следует, что более стабильным является полистирол; УП-1 и механическая смесь полистирола с 5% каучука окисляются примерно одинаково и значительно больше, чем полистирол. Еще сильнее окисляется нерастворимая

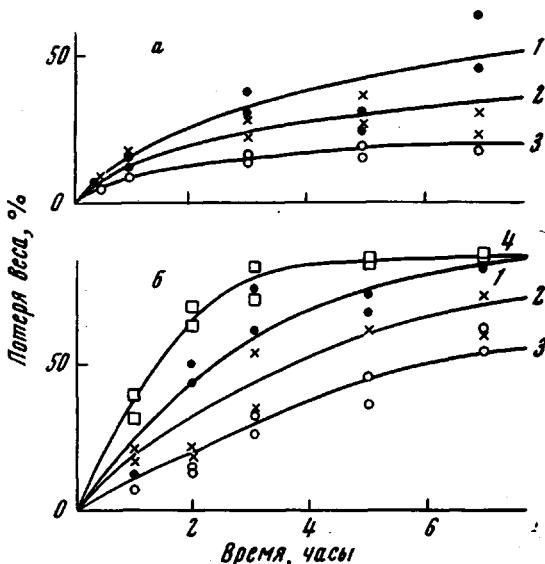


Рис. 3. Потеря веса в процессе прогревания при 220 (а) и 240° (б)

1 — УПС; 2, 3 — механические смеси полистирола с 5 и 25% каучука (соответственно); 4 — полистирол

часть, содержащая 25% каучука. Следует отметить, что для термоокисления полистирола характерно, в основном, образование ароматических кетонов, поглощающих при 1685 см^{-1} [11, 12]. Это хорошо согласуется с ростом полосы поглощения 1685 см^{-1} в процессе старения полистирола (рис. 2, б), в то время как полоса поглощения 1720 см^{-1} для него остается практически без изменения (рис. 2, а). Таким образом, интенсивный рост полосы поглощения 1720 см^{-1} в основном связан с окислением каучука. Изучение

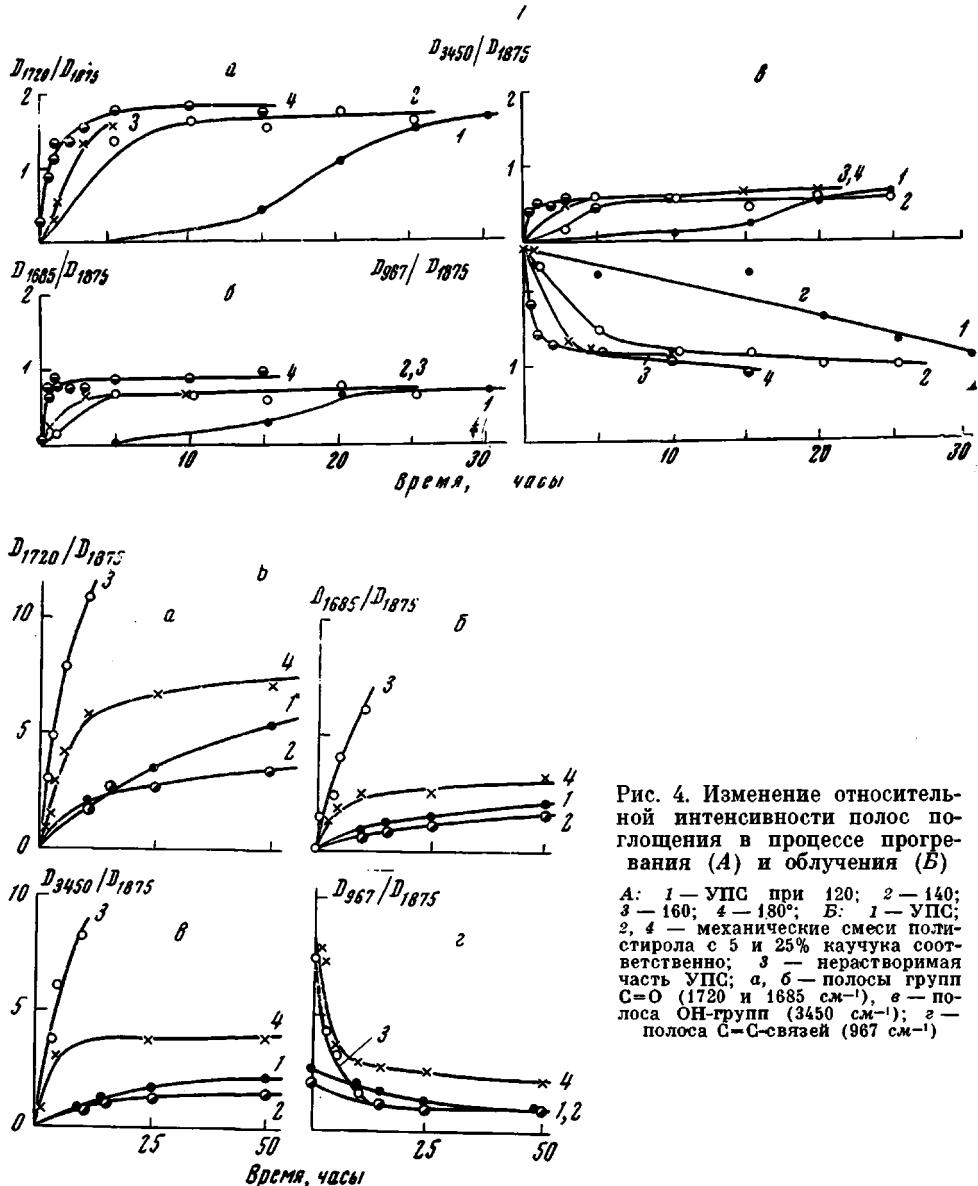


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности полос поглощения в процессе прогревания (А) и облучения (Б)

А: 1 — УПС при 120° ; 2 — 140° ; 3 — 160° ; 4 — 180° ; Б: 1 — УПС; 2, 4 — механические смеси полистирола с 5 и 25% каучука соответственно; 3 — нерастворимая часть УПС; а, б — полосы групп C=O (1720 и 1685 см^{-1}), в — полоса ОН-групп (3450 см^{-1}); г — полоса С—С-связей (967 см^{-1})

потери веса образцов в процессе термоокислительной деструкции показало, что выделение летучих продуктов наступает при температурах выше 220° (рис. 3). Так, для полистирола при 240° за 3 часа происходит улетучивание 80% образца. Для УП-1 и механических смесей выделение летучих продуктов менее характерно. Энергия активации, рассчитанная на основании кинетики потери веса, для УП-1 и механической смеси полистирола с 5% каучука равна 16 ккал/моль, для механической смеси с 25% каучука — 24 ккал/моль. Эти данные указывают на образование новых

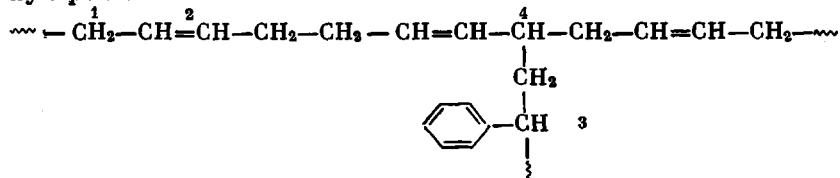
связей при нагревании, затрудняющих отрыв низкомолекулярных продуктов от основной цепи и их улетучивание.

Следует отметить, что окисление УПС начинается при значительно более низких температурах (120° и выше), чем выделение летучих продуктов. На рис. 4, А представлены зависимости роста количества $\text{C}=\text{O}$ и OH -групп и уменьшения содержания $\text{C}=\text{C}$ -связей для образцов УПС при разных температурах. Эти зависимости были использованы для расчета энергий активации процессов образования $\text{C}=\text{O}$ -групп (по полосам поглощения 1720 и 1685 см^{-1}) и уменьшения $\text{C}=\text{C}$ -связей (по полосе поглощения 967 см^{-1}) на ранней стадии окисления.

Энергия активации процесса образования $\text{C}=\text{O}$ -групп в УПС равна 12 ккал/моль , уменьшения $\text{C}=\text{C}$ -связей — 13 ккал/моль . Такие низкие значения энергии активации свидетельствуют о большой склонности продукта к окислению.

На рис. 4, Б приведены зависимости роста количества кислородсодержащих групп и уменьшения содержания двойных связей при облучении УП-1 и его нерастворимой части (привитого сополимера), а также механических смесей полистирола с 5 и 25% каучука. Из рис. 4, Б видно, что с увеличением содержания каучука в образце увеличивается скорость его окисления, при этом УП-1 и привитый сополимер на более поздних стадиях облучения окисляются интенсивнее по сравнению с механическими смесями аналогичного состава. Последнее может быть объяснено наличием дополнительного количества легко окисляемых центров в местах прививки стирола к каучуку в УПС. Сравнение двух процессов, протекающих под воздействием высоких температур и УФ-излучения, показывает, что влияние каучука особенно сильно проявляется при термостарении и в меньшей степени — при фотостарении. Сказанное иллюстрируется рис. 5, где приведены зависимости изменения ударной вязкости УПС и полистирола в процессе термо- и фотостарения. Для полистирола понижение ударной вязкости при термостарении не превышает 20%, в то время как для УП-1 за то же время прогревания сохраняется только 10—20% величины исходной ударной вязкости. При облучении наблюдается заметное падение ударной вязкости у полистирола и меньшая разница в поведении между полистиролом и УП-1.

На основании полученных данных можно сделать предположение о механизме старения УПС на ранней стадии окисления, которая играет существенную роль.



Наиболее вероятными местами окисления являются α -метиленовые атомы (1) и двойные связи (2) каучука, так как при термо- и фотостарении в начальной стадии наблюдается большая скорость увеличения количества кислородсодержащих групп и одновременного уменьшения содержания двойных связей в нерастворимой части УПС и механической смеси полистирола с 25% каучука. Следующими окисляются атомы водорода у

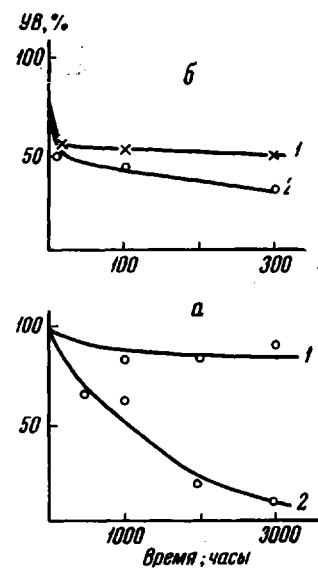


Рис. 5. Изменение ударной вязкости (УВ, % от исходной) образцов полистирола (1) и УПС (2) в процессе термостарения при 60° (а) и фотостарения (б)

третичных углеродных атомов (3), и, вероятно, в последнюю очередь реагируют атомы водорода у третичных углеродных атомов в местах разветвлений (4). Доказательством последнего предположения являются одинаковые скорости накопления C=O-групп на ранней стадии фотоокисления нерастворимой фракции УПС и механической смеси полистирола с 25% каучука, в которой отсутствуют прививка и, следовательно, места разветвлений (рис. 4, Б). Низкая реакционноспособность этих групп может быть связана с пространственными затруднениями при проникновении к ним кислорода. На более поздних стадиях окисления происходит разрыв цепей, что увеличивает их подвижность и реакционноспособность.

Выходы

1. Изучен процесс термо- и фотоокислительной деструкции ударопрочного полистирола (УПС) и его составных частей. На основании анализа ИК-спектров поглощения произведена расшифровка образующихся продуктов окисления и показано влияние каучука, ускоряющего процесс окислительной деструкции УПС.

2. На основании изучения кинетики потери веса, роста количества кислородсодержащих групп и уменьшения содержания двойных связей в образцах УПС при различных температурах рассчитаны энергии активации этих процессов на ранней стадии окисления.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Родз, Ю. П. Новиченко, С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., А10, 2471, 1968.
2. D. P. Chock, E. P. Chock, G. H. Miller, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1253, 1965.
3. R. B. Seymour, H.-S. E. Tsang, D. Warren, Polymer Engng. and Sci., 7, 55, 1967.
4. Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова, Ю. А. Глаголева, К. А. Лейтман, Пласт. массы, 1965, № 9, 55.
5. Н. В. Галенко, В. Д. Дремин, А. П. Андреев, Пласт. массы, 1966, № 3, 15.
6. B. D. Gesner, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3701, 1965.
7. J. Shimada, K. Kubuki, J. Appl. Polymer Sci., 12, 655, 671, 1968.
8. Н. В. Галенко, А. М. Комашко, В. Б. Зорина, Пласт. массы, 1966, № 12, 66.
9. В. А. Баландина, Н. И. Малкина, В. А. Зинченко, И. Л. Гольдштейн, В. М. Булатова, Пласт. массы, 1969, № 3, 67.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, Л. Д. Завитаева, Г. П. Фраткина, Н. А. Обольянинова, Пласт. массы, 1962, № 8, 8.
12. H. C. Beachell, L. H. Smiley, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1635, 1967.

OXIDATIVE DEGRADATION OF SHOCK-RESISTANT POLYSTYRENS

G. P. Fratkina, E. I. Kirillova

Summary

Thermo- and thermooxidative degradation of shock-resistant polystyrene (SPS) and its components has been investigated. Oxidation products have been identified by means of infrared spectroscopy. Rubber accelerates the degradation process. Activation energies of weight loss, of growth of content of oxygenated groups, of decrease of double bounds on the earlier stages of oxidation have been determined.