

РЕАКЦИЯ ОЗОНА С ТВЕРДЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ

УДК 541.64:678.746:546.214

*С. Д. Разумовский, О. Н. Карпухин, А. А. Кефели,
Т. В. Похолок, Г. Е. Заиков*

В настоящее время имеется большое число экспериментальных данных по старению полистирола в ходе термоокислительной деструкции [1] под действием ультрафиолетового света и при облучении [2]. Было показано, что деструкция полистирола сопровождается накоплением в полимере карбонильных групп [3]; в продуктах окисления идентифицированы бензальдегид [4] и ряд кетонов [5]. Скорость поглощения кислорода, а также число разрывов цепи при его окислении до больших глубин остаются постоянными; зашивания образца при этом не наблюдалось [6]. Деструкция полистирола при действии озона и реакции, протекающие при этом, ранее не изучались, хотя этот вопрос имеет практическое значение для борьбы с ухудшением диэлектрических свойств пленок полистирола в конденсаторах и других электрических устройствах [7]. Помимо чисто практических задач, исследование взаимодействия полистирола с озоном позволяет моделировать ряд важных этапов окислительной деструкции вообще, к числу которых относится генерирование пероксирадикалов, и изучение их реакций на поверхности полимеров.

Методика эксперимента

Озон получали при пропускании струи кислорода через барьерный разряд при напряжениях от 4,5 до 9 кв; скорость подачи кислорода варьировали от 50 до 250 м.л./мин. Концентрацию озона измеряли спектрофотометрически, регулировку ее проводили изменением напряжения барьерного разряда. Концентрацию O_3 в опытах изменяли от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полистирол с молекулярным весом 450 000 очищали трехкратным переосаждением из бензольного раствора метанолом. Образцы с различной удельной поверхностью готовили путем сублимации твердого растворителя из замороженного бензольного раствора [8]. Удельная поверхность $s = 40-50 \text{ м}^2/\text{г}$ была получена из 30%-ного, $120 \text{ м}^2/\text{г}$ — из 20%-ного и $190 \text{ м}^2/\text{г}$ — из 10%-ного раствора. Кинетику реакции изучали по поглощению озона, измеряя концентрации O_3 на входе и выходе из реактора, по накоплению функциональных групп (карбонильных, гидроксильных, перекисных и карбоксильных), а также по ИК-спектрам.

Образование и превращение свободных радикалов в течение опыта наблюдали на спектрометре ЭПР-2 (модель Института химической физики). Опыты проводили непосредственно в резонаторе прибора в стеклянном реакторе с $d = 4 \text{ мм}$, оборудованном капиллярами для ввода и вывода газовой смеси. Навеска полистирола составляла 0,06—0,1 г, скорость подачи газовой смеси 20—50 см³/мин [9]. ИК-спектры полистирольных пленок снимали на спектрометре UR-20, призма NaCl.

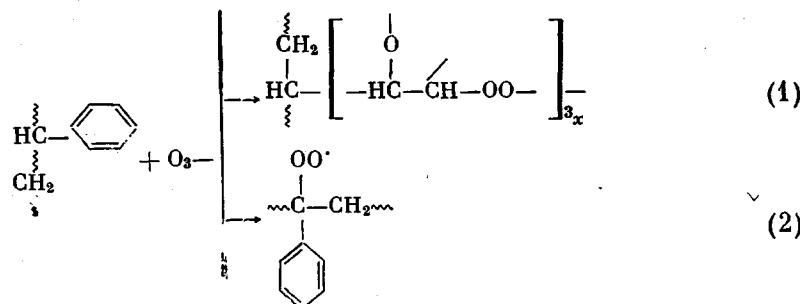
Результаты опытов и обсуждение

При действии озона на порошок полистирола (ПС) существенно изменяются его внешний вид и свойства. Полимер приобретает желтую окраску, пленки, полученные из него, становятся хрупкими и непрозрачными, ухудшаются диэлектрические свойства. Реакция сопровождается накоплением функциональных групп, характерных для окислительных процессов

(карбонильных, перекисных и карбоксильных). Анализ ИК-спектров показал, что характер функциональных групп не изменяется при проведении реакции как с твердым полистиролом, так и с его растворами в CCl_4 . Максимум поглощения при 1740 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями $\text{C}=\text{O}$ -групп (кетоны), которые входят в состав макромолекулы и не удаляются при переосаждении (рис. 1). Природа этих карбонильных соединений была установлена по их способности реагировать с гидроксиламином (обработка озонированного порошка полистирола спиртовым раствором солянокислого гидроксилиамина приводит к исчезновению максимума при 1740 см^{-1} и появлению максимума с $\nu = 1680 \text{ см}^{-1}$ — оксимы) и по их относительной устойчивости к действию озона. По нашим измерениям [10] альдегиды окисляются в ~ 1000 раз легче кетонов или $\text{C}-\text{H}$ -групп, поэтому их присутствие в продуктах реакции маловероятно.

Значительным изменениям в процессе реакции подвергается область $1000-1200 \text{ см}^{-1}$. Уменьшение числа разрешенных полос и общее увеличение интенсивности поглощения свидетельствует о повышении симметрии молекул озонированного ПС. Это можно объяснить структурированием вследствие сшивки отдельных цепей в процессе озонирования. Наличие сшивания подтверждается также и тем, что после озонирования значительная часть полимера утрачивает способность растворяться и образует гели.

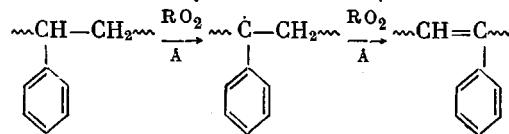
Первичная атака ПС озоном может протекать по двум различным направлениям.



Реакция (1) должна была приводить к образованию ароматических озонидов, которые анализировались бы как перекисные соединения [11], не давали полос карбонильных групп в ИК-спектрах, при нагревании до $70-100^\circ$ образовывали бы большое количество CO и CO_2 и разлагались водой. Этого на опыте не наблюдали. Озонирование низкомолекулярных аналогов ПС — дифенилметана [12] и изопропилбензола показало, что образующиеся ароматические озониды нерастворимы и выпадают в осадок. Количество осадка позволяет оценить долю реакции (1) в общем балансе превращения, которая в интервале $0-60^\circ$ для обоих углеводородов колебалась в пределах $1,2-3,6\%$. Сказанное позволяет в дальнейшем принять, что взаимодействие озона с молекулой полистирола происходит по реакции (2).

Проведение опыта непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра позволило зафиксировать в продуктах реакции свободные радикалы (рис. 2), причем при непрерывной подаче озона наблюдается спектр пероксирадикалов [9], который трансформируется в симметричный синглет (g -фактор 2,0014) после прекращения подачи озона. Последний весьма устойчив и сохраняется неопределенно долго. Интенсивность этого сигнала составляет 0,3—0,5 от исходного пероксирадикала. Длительная реакция полистирола с озоном ($\tau_{\text{озон}} > 20$ мин.) сопровождается наложением синглета на сигнал пероксирадикала. Интерпретация синглета затрудняется отсутствием близких аналогов, но можно предположить, что это либо ЭПР-спектр ароматической полисопряженной системы типа полифенилацетиlena [13], либо сложный семихионный или феноксильный радикал. Сам способ образования радикалов на поверхности полистирола под действием

озона в атмосфере кислорода при низких температурах не позволяет сделять других предположений. Образование полисопряженных систем по схеме



маловероятно, поскольку промежуточный диалкиларильный радикал имеет больше возможностей прореагировать с молекулярным кислородом, чем со вторым радикалом.

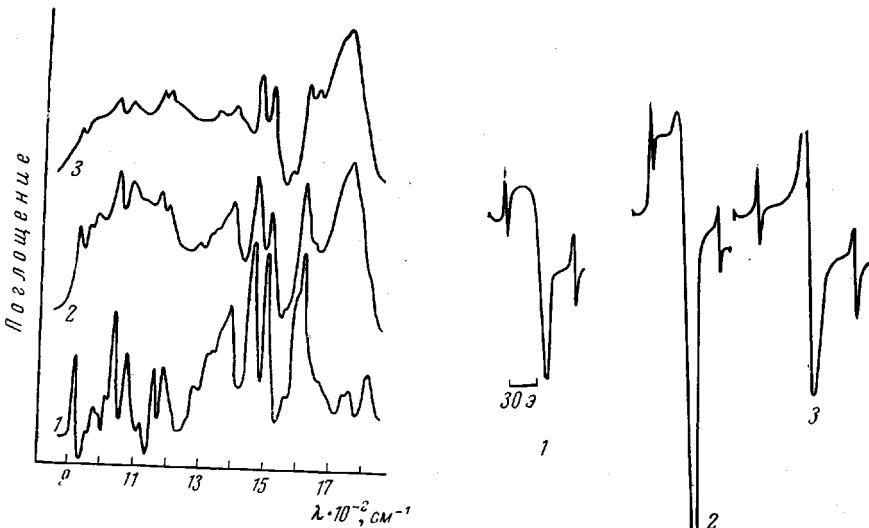


Рис. 1

Рис. 2

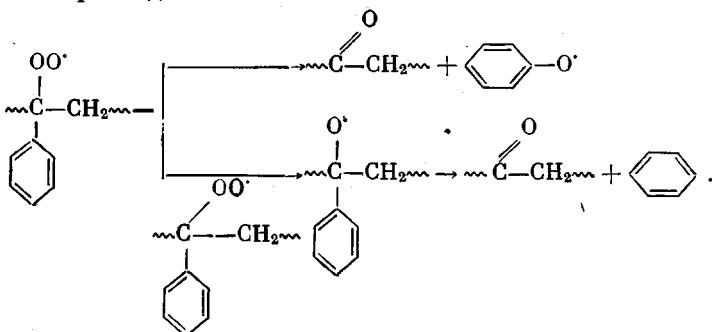
Рис. 1. ИК-спектры ПС до (1) и после обработки озоном в течение 70 мин. при $[\text{O}_3]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (2) и 20 мин. при $[\text{O}_3]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3)

Рис. 2. Спектры ЭПР частиц, образующихся при озонировании ПС:
1 — через 4 мин. после начала подачи O_3 , 2 — через 6 мин., 3 — через 30 мин. после прекращения подачи O_3 . Спектры даны в сравнении с эталоном Mn в решетке MnO_2 , имеющим расщепление 84 э

В пользу феноксирадикала можно привести следующие аргументы.

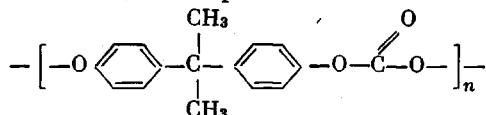
1. Известно, что g -фактор многих сложных фенокси- и нафтоксирадикалов обычно находится между 1.99 — 2.010 [14], и многие из них имеют форму синглета.

2. Исследование реакции озона с полистиролом в растворе показывает, что распад полимерной цепи имеет место в одном случае на 100 актов реакции при полном отсутствии спивок [10]. При этом в качестве основного механизма дальнейшего превращения пероксирадикалов приходится допустить их распад.



в результате которого должны образовываться феноксирадикалы либо продукты, способные в них превратиться.

3. При действии озона на поликарбонат



также наблюдается образование синглетов аналогичной формы, хотя там отсутствуют третичные углеродные атомы и возможности для образования сопряженных систем. В этих опытах навески полимера и скорости продувки газовой смеси подбирали так, чтобы изменение концентрации озона при прохождении слоя полимера было незначительным (не более

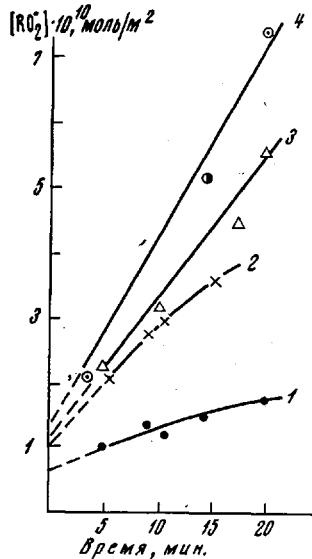


Рис. 3

Рис. 3. Изменение концентрации пероксирадикалов во времени
 $\text{с} \cdot 10^{-3}$, моль/л: 1 — $[\text{O}_3]_0 = 1,5$; 2 — 1,9; 3 — 2,2; 4 — 2,6. Условия опыта — $z = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, 20°

Рис. 4. Зависимость изменения концентрации свободных радикалов (1) и $[\text{O}_3]_p$ на выходе из реактора (2) от поверхности образца; 20° , $v = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/сек}$.

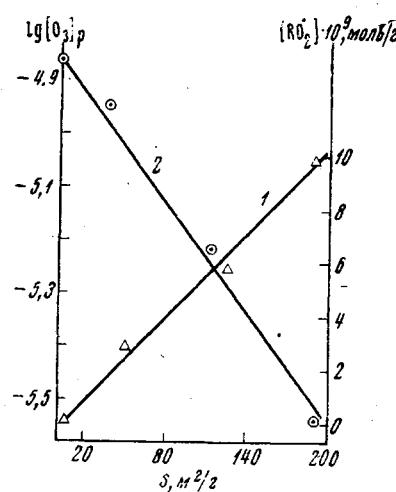


Рис. 4

10—15 %), что позволяло принять концентрацию радикалов постоянной по высоте слоя полимера. На рис. 3 приведены зависимости изменения концентрации $[\text{RO}_2^\cdot]$ от времени при разных концентрациях $[\text{O}_3]$. Анализ зависимостей $[\text{RO}_2^\cdot]_t / [\text{RO}_2^\cdot]_{\text{стаци}} = f(t)$, где t — время, полученных интегрированием уравнения $d[\text{RO}_2^\cdot]/dt = k[\text{ПС}][\text{O}_3] - k_{\text{обр}}[\text{RO}_2^\cdot]^m$ (для случаев $m = 1$ или 2) показывает, что в условиях опыта $[\text{RO}_2^\cdot]_{\text{стаци}}$ должно достигаться за $10^{-4} - 10^{-2}$ сек. По-видимому, наблюдаемое изменение величины сигнала пероксирадикалов в течение опыта следует отнести за счет взаимодействия с озоном продуктов реакции, накопление которых вызывает увеличение $[\text{RO}_2^\cdot]_{\text{стаци}}$. Концентрация свободных радикалов линейно возрастает с увеличением удельной поверхности полимера (рис. 4). Экстраполяция опытных кривых рис. 3 к оси ординат позволяет, хотя и приближенно, определить $[\text{RO}_2^\cdot]_{\text{стаци}}$, которая увеличивается при изменении $[\text{O}_3]_0$ от $0,7 \cdot 10^{-10}$ до $1,7 \cdot 10^{-10}$ моль/м². Скорость присоединения озона, измеренная по разности между его концентрациями на входе и на выходе, а также скорость накопления функциональных групп (за исключением перекисей на поздних этапах реакции) были постоянными во

времени (рис. 5). Расход озона составил $1,4 \pm 0,3$ моль на 1 моль функциональных групп. Несколько повышенный расход озона можно объяснить либо его участием во вторичных реакциях, либо частичным распадом на поверхности полимера. Вопрос о преобладающем характере того или иного механизма превращения пероксирадикалов в продукты реакции является одним из центральных в проблеме деструкции полимеров. Выше уже упоминалось, что накопление карбоксильных групп в макромолекуле ПС может происходить только при распаде промежуточных радикалов. Исследование зависимости содержания перекисных соединений от времени пропускания

озона показывает, что на начальных стадиях реакции выполняется соотношение $[ROOH] = k [O_3] \tau$. Из схемы

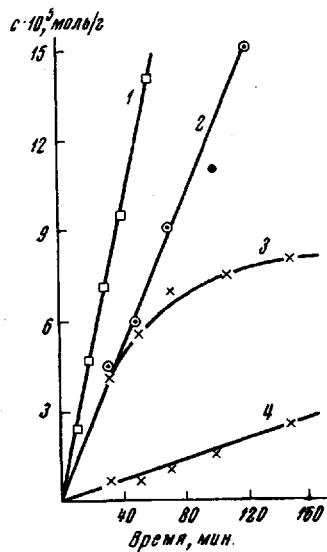
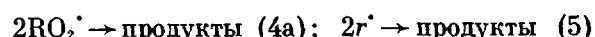
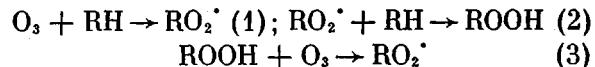
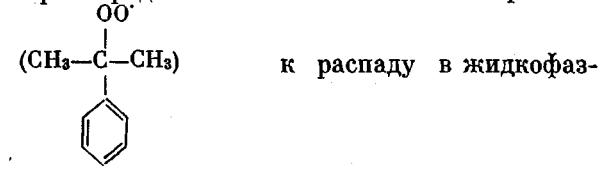
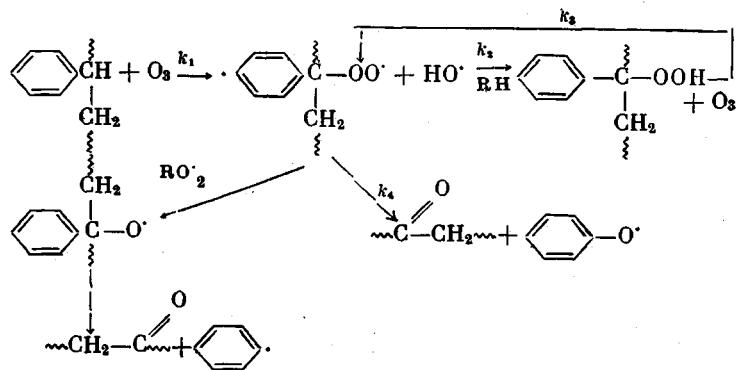


Рис. 5. Кинетика накопления функциональных групп при взаимодействии озона с ПС:
1 — расход озона; 2 — перекиси;
3 — кислоты; 4 — 20°;
 $[O_3] = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; навеска полистирола — 0,6 г

и не является доминирующей при низких температурах ($20-100^{\circ}$). Однако в связи со значительным уменьшением подвижности полимерного пероксирадикала относительная доля распада в общем балансе превращения может значительно возрасти. Гибель свободных радикалов происходит, по-видимому, в результате бимолекулярного взаимодействия радикальных продуктов распада.

Начальные стадии реакции озона с полистиролом можно представить в виде следующей схемы:

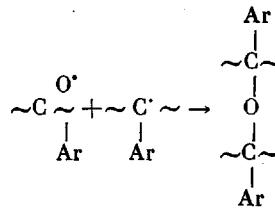


ных реакциях хорошо известна [15], хотя она

и не является доминирующей при низких температурах ($20-100^{\circ}$). Однако в связи со значительным уменьшением подвижности полимерного пероксирадикала относительная доля распада в общем балансе превращения может значительно возрасти. Гибель свободных радикалов происходит, по-видимому, в результате бимолекулярного взаимодействия радикальных продуктов распада.

Начальные стадии реакции озона с полистиролом можно представить в виде следующей схемы:

Предполагаемая схема несколько отличается от схемы термоокислительной деструкции полистирола [2] в первую очередь тем, что низкие температуры и большие скорости образования радикалов создают условия, в которых доля цепных процессов окисления составляет 15—20% в балансе реакции, а главная часть продуктов образуется путем распада пероксирадикалов. Кислоты составляют небольшую часть продуктов реакции и могут образовываться как в результате окисления феноксирадикалов или продуктов их превращения, так и в результате разрушения ароматических озонидов. Причем в обоих случаях в продуктах реакции должны присутствовать одинаковые соединения: муравьиная и глиоксалевая кислоты. При окислении твердого полистирола количества их слишком малы и обнаружить их не удалось, но при действии озона на полистирол в растворе CCl_4 хроматографически идентифицируются обе указанные кислоты (целит 545, полистиленгликольадипинат 20%, колонка $200 \times 6 \text{ мм}$, 140° , гелий 100 мл/мин). По изменению ЭПР-спектра в процессе реакции можно сделать вывод, что гибель свободных радикалов, дающих ЭПР-спектр в виде синглета (феноксирадикалы), происходит при реакции с озоном или продуктами распада пероксирадикалов, поскольку в отсутствие озона эти радикалы вполне устойчивы, а предположение о реакции с RO_2^\cdot противоречит как зависимости $[\text{RO}_2^\cdot] = f(\tau)$, так и наблюдаемому переходу сигнала RO_2^\cdot в синглет при прекращении подачи озона. Характерной особенностью озонирования ПС в твердой фазе является появление межмолекулярных сшивок. В разбавленных растворах в CCl_4 такой реакции не наблюдается. Это сшивание может происходить в результате: а) образования полимерных озонидов при атаке фенильного кольца; б) образования перекисных связей между цепями при рекомбинации RO_2^\cdot или RO^\cdot ; в) реакции окси-фенокси- или углеводородных радикалов друг с другом или между собой. Реакции а) и б) должны были привести к возникновению нестабильных связей, легко разрушающихся при $100\text{--}110^\circ$ или под действием НИ. Однако ни кипячение набухшего геля в растворителях, ни длительное выдерживание набухшего геля в CCl_4 над порошком $\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ не разрушали сетчатой структуры геля. По-видимому, поперечные связи имеют строение либо $\sim\text{C}\text{—O—C}\sim$, либо $\sim\text{C}\text{—C}\sim$. Возможность протекания реакций типа



постулирована Медведевым с сотр. [16] при исследовании кинетики распада гидроперекиси третбутила в изопропилбензоле. Прямые доказательства существования такой реакции пока отсутствуют.

Реакция озона с ПС протекает, главным образом, на поверхности порошка. В пользу этого свидетельствует то, что скорость реакции и концентрация свободных радикалов пропорциональны поверхности и не зависят от массы образца (рис. 4). Реакция может идти двумя путями: между газовой фазой и стенкой («налетание») и между адсорбированными молекулами озона и стенкой. Отсутствие сведений об адсорбции озона на полистироле не позволяет раздельно оценить вклад каждого из этих путей, поэтому рассчитанные по поглощению озона значения $\beta k_1 [\text{ПС}]$ являются эффективными и относятся к концентрации озона в газовой фазе (табл. 1). Зависимость скорости реакции от температуры ($s = 100 \text{ м}^2/\text{г}$, $p = 0,14 \text{ г}$, $v = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/сек}$, $[\text{O}_3]_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$) приведена ниже.

Температура, $^\circ\text{C}$	20	9	0	-11	-20	-42
$[\text{O}_3]_0 \cdot 10^6$	0,29	0,42	0,65	0,8	0,92	1,10
$\beta k [\text{ПС}] \cdot 10^6$	5,5	3,6	2,5	1,5	0,7	0,4

В условиях опыта газовый поток, содержащий озон, проходил через цилиндрический слой ПС высотой H со скоростью v (рис. 6). Постоянство скорости потока газа достигали подбором реактора небольшого сечения ($0,6-1,2 \text{ см}$) и с большим отношением H/d (≈ 10). Диффузия озона к поверхности полимера при этом не лимитировала скорости реакции (размер

частиц, сплошное или прерывистое заполнение, изменение H/d в пределах 6–20 не влияли на скорость реакции, а константа скорости оставалась постоянной при изменении v). Объем газовой фазы при прохождении слоя оставался постоянным, поскольку концентрации $[O_3]$ были малы. В этой серии опытов скорость подачи газовой смеси и количество полимера подбирали так, чтобы концентрация озона на выходе из реактора была заметно меньше, чем на входе. Большая часть опытов была проведена при $v = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/сек}$, $d = 0,6 \text{ см}$ и $H = 4-10 \text{ см}$ (навеска ПС 0,14–0,45 г). После прохождения слоя H концентрация озона в газе уменьшается и будет равна

$$[O_3]_{\text{вых}} = [O_3]_0 \cdot e^{-\beta k_1 [\text{ПС}] \frac{p}{v} s},$$

Рис. 6. Схема распределения концентрации озона по высоте реактора

в реагент и после прохождения слоя, содержащего навеску ПС (s), β – коэффициент пересчета от объемной концентрации $[O_3]$ (моль/л) к поверхностной ($\text{л}/\text{м}^2$). В соответствии с моделью (рис. 6) скорость накопления функциональных групп должна быть различной по высоте реактора, что и наблюдалось на опыте. В табл. 2 приведены количества функциональных групп, найденные в верхнем и нижнем слоях ПС (Δw через 50 мин. после начала реакции ($p = 0,601 \text{ г}$, $v = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ л/сек}$).

Таблица 1

Константы скоростей реакций, протекающих при взаимодействии озона с полистиролом при 20°
($s = 190 \text{ м}^2$, $v = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/сек}$, $O_3 = 1,5 \cdot 10^{-3}-1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$)

Кинетические параметры реакции озонации ПС	Расчетная формула	Числовое значение
$\beta k_1 [\text{ПС}]$	$\frac{v}{ps} \cdot \ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_{\text{вых}}} = \frac{0,9 \cdot 10^{-3}}{0,14 \cdot 190} \cdot \frac{0,7}{0,43}$	$5,5 \cdot 10^{-5} \text{ л/сек}^2$
$k_2 [\text{ПС}]$	$\frac{v_{\text{пер}}}{[\text{RO}_2]^*} = \frac{8,4 \cdot 10^{-10}}{0,8 \cdot 10^{-12}}$	$1 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$
βk_3	$= \frac{\beta k_1 [\text{ПС}]}{[\text{ROOH}]_{\text{макс}}} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5}}{8 \cdot 10^{-7}}$	$0,7 \cdot 10^2 \text{ л}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}$
k_4	$\frac{\beta k_1 [\text{ПС}] [O_3]}{[\text{RO}_2]^*} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,5 \cdot 10^{-3}}{0,7 \cdot 10^{-10}}$	$1,3 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1}$

П р и м е ч а н и е. $[\text{RO}_2]^*$ получено пересчетом из $[\text{RO}_2']$ при $[O_3] = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (рис. 3, кривая 1) по соотношению $[\text{RO}_2']^* = [\text{RO}_2'] \cdot [O_3]^*/[O_3]$.

В соответствии с изложенным $\lg ([O_3]_0 / [O_3]_{\text{вых}})$ должен быть линейной функцией от s , что также выполняется (см. рис. 4).

Зависимость $\lg \beta k_1(\text{ПС}) = f_1 / T$ хорошо описывается прямой линией, по наклону которой можно определить суммарную энергию активации $E_a = 4,1 \text{ ккал/моль}$. Энергия активации химического процесса, по-видимому, больше этой величины на теплоту адсорбции ($\sim 2-3 \text{ ккал/моль}$), т. е. $E_a = E_s + \lambda \approx 7 \text{ ккал/моль}$. Данные рис. 3 позволяют определить эффективную константу скорости реакции озона с гидроперекисью полистирола (см. табл. 1).

В заключение авторы благодарят В. М. Гольдберга и Л. С. Титкову за предоставленные образцы полистирола и Э. Д. Потягайло за измерение поверхности образцов.

Таблица 2

Количество функциональных групп в ПС

Место анализа	Функциональные группы $\cdot 10^5$, моль/г		
	карбонильные	перекисные	карбоксильные
Вход	10,0	3,5	1,4
Выход	4,0	1,3	0,8

Выводы

1. Исследована реакция озона с твердым полистиролом. По ИК-спектрам и анализу функциональных групп показано, что на поверхности полистирола накапливаются карбонильные, перекисные и карбоксильные группы.

2. Скорость реакции пропорциональна концентрации озона и поверхности образцов. Суммарное количество функциональных групп составило $0,7 \pm 0,2$ эквивалентов от израсходованного озона.

3. В продуктах реакции методом ЭПР обнаружено присутствие свободных радикалов двух видов, один из которых является пероксирадикалом.

4. Обнаружено, что при действии озона на полистирол в твердой фазе в последнем образуются межмолекулярные сшивки.

5. Сделаны предположения о механизме реакции и вычислены эффективные константы скоростей некоторых стадий реакции.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

- R. B. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 2, 463, 1947.
- Н. Грасси, Химия деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 184.
- B. G. Achammerg, M. J. Reiney, F. N. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Standards., 47, 116, 1951.
- R. G. Achammerg, M. J. Reiney, L. A. Wall, F. N. Reinhart, J. Polymer Sci., 8, 555, 1952.
- А. Вотинова, П. Кобеко, Ф. Марей, Ж. физ. химии, 16, 106, 1942.
- В. М. Юрьев, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 124, 335, 1959.
- М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян, В. П. Малин. Пласт. массы, 1968, № 9, 18.
- Л. В. Титкова, Г. В. Виноградов, Сб. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Знание», 1967, стр. 611.
- Т. В. Поколок, Р. М. Вихляев, О. Н. Карпухин, С. Д. Разумовский, Высокомолек. соед., Б11, 692, 1969.
- С. Д. Разумовский, А. А. Кефели, Г. Е. Заиков, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1969, Будапешт, препринт № 28/11.
- Л. В. Березова, Н. Д. Гильченок, О. М. Оранская, В. К. Цысковский, С. Д. Разумовский, Ж. органич. химии, 2, 1942, 1966.
- В. Я. Шляпинтох, В. А. Гольденберг, А. А. Кефели, С. Д. Разумовский, Докл. АН СССР, 186, 1132, 1969.

13. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калман-
сон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
14. E. R. Altwickler, Chem. Revs., 67, 475, 1967.
15. С. Д. Разумовский, Ж. органич. химии, 3, 789, 1967.
16. Ю. А. Александрова, Хуан Юй-Ли, А. Н. Праведников, С. С. Мед-
ведев, Докл. АН СССР, 123, 1029, 1958.
-

THE REACTION OF OZONE WITH SOLID POLYSTYRENE

*S. D. Razumovsky, O. N. Karpukhin, A. A. Kefelt,
T. V. Pokholok, G. E. Zaikov*

Summary

The reaction of ozone with solid polystyrene was studied. I. R. Spectra and functional group analysis showed that carbonyl, peroxide, and carboxyl groups accumulate on the surface of polystyrene. The rate of the reaction was found to be proportional to the ozone concentration and surface of the samples. The gross quantity of functional groups was equivalent to $0,7 \pm 0,2$ of the quantity of ozone which was used up during the reaction. F. P. R. showed the presence of two kinds of free radicals in the reaction products, one of which was a peroxide radical. It was shown that intermolecular cross-links are formed in polystyrene as the result of the reaction of ozone on it. Several possible reaction mechanisms were proposed and the effective rate constants of several stages of the reaction were calculated.