

УДК 541.64:542.943

**ИНИЦИИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТВЕРДОГО ПОЛИСТИРОЛА
И ВЛИЯНИЕ НА ЭТОТ ПРОЦЕСС АНТИОКСИДАНТОВ**

**Т. В. Похолок, О. Ф. Копытова, О. Н. Карпухин,
В. Я. Шляпинтох**

Окислительная деструкция является одной из причин старения полимеров. При относительно высоких температурах, соответствующих условиям переработки полимеров, их окисление идет по цепному свободнорадикальному механизму, имеющему много общего с окислением низкомолекулярных веществ [1]. В твердом состоянии или вблизи точки стекловизации, т. е. в условиях, близких к условиям эксплуатации полимеров, по-видимому, должна более сильно проявляться специфика твердой фазы, однако число работ, посвященных низкотемпературному окислению полимеров, незначительно, что связано, вероятно, с методическими трудностями.

В настоящей работе изучено низкотемпературное ($60-100^\circ$) инициированное окисление твердого полистирола (ПС) и влияние антиоксидантов на этот процесс. Изучены скорости накопления и константы скоростей распада гидроперекисей, константа скорости распада инициатора свободных радикалов и вероятность выхода радикалов в объем в акте распада инициатора. Подтверждены выводы из работы [2] о нивелировке антиокислительной активности валентно-насыщенных ингибиторов и об аномально высокой ингибирующей активности стабильных азотокислых радикалов.

Методика эксперимента *

В качестве объекта исследования использовали блочный ПС с $M = 300\,000$, в который вводили: инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), ингибиторы: ионол, бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил) моносульфид (СаО-6), 2-спироциклогексил-4-метил-3,4,2',3'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолип-азотокись ($R_{\text{хин}}$). ПС и вводимые в него добавки предварительно очищали [2]. Образцы для исследования готовили по методике [3]. Гидроперекись, образующуюся при окислении ПС, определяли иодометрически. Оценку степени окислительной деструкции ПС проводили вискозиметрически в растворе в бензole. ИК-спектры пленок толщиной 50—60 $\mu\text{м}$, приготовленных из растворов в бензole порошкообразных образцов, снимали на спектрофотометре UR-20.

Константу скорости распада ДАК k_p определяли спектрофотометрически в интервале длин волн 345—365 nm в ПС, содержащем 0,61 и 1,22 моль/кг ДАК при 60, 70, 80, 90 и 98°. Прогретые в вакууме навески ПС растворяли в бензole. Растворы исследовали на спектрофотометре СФ-4. Величину k_p определяли по соотношению $k_p = -2,3 / t \lg D_0 / D_t$, где D_0 и D_t — начальная и текущая оптическая плотность растворов ПС соответственно. При изменении оптической плотности в интервале длин волн 350—365 nm получаются близкие значения k_p , совпадающие с точностью 10% при каждом значении температуры. Величина $k_p = 8,6 \cdot 10^{14} \exp(-30800 / RT)$ сек^{-1} оказалась в 2 раза меньше соответствующего значения $k_p = 1,58 \cdot 10^{15} \exp(-30800 / RT)$ сек^{-1} в жидкой фазе [4]. По величине k_p и скорости инициирования w_i в твердом ПС, определенной по скорости расходования $R_{\text{хин}}$ методом, описанным в работе [2], была найдена величина вероятности выхода радикалов в объем в акте распада инициатора $\beta = 0,05$ из соотношения $w_i = 2\beta k_p$ (ДАК).

* В методической части работы принимала участие Т. С. Карпович.

Результаты и их обсуждение

Инициированное термическим распадом ДАК окисление ПС могло приводить к деструкции полимера и образованию продуктов окисления. Однако удельная вязкость ПС после полного разложения 0,25 моль/кг ДАК при 75° уменьшилась менее чем на 14%. В ИК-спектре также не замечено существенных изменений. Удалось обнаружить лишь образование гидроперекисей. Для ПС, содержащего 0,244 моль/кг ДАК, определяли долю высокомолекулярной гидроперекиси окислением ПС 2 часа при 80°; после двухкратного переосаждения метанолом из раствора в бензоле содержание высокомолекулярной гидроперекиси составило 67% от суммарного количества гидроперекисей.

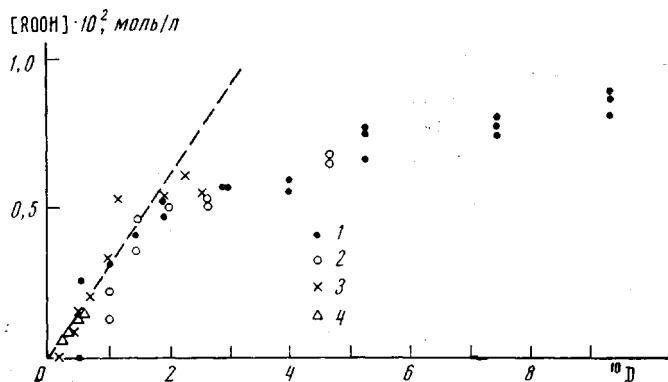


Рис. 1. Зависимость концентрации гидроперекиси от количества образованных в образце радикалов $D \cdot 10^3$ при 80°.

ДАК, моль/кг: 1 — $2,44 \cdot 10^{-1}$; 2 — $1,22 \cdot 10^{-1}$; 3 — $3,05 \cdot 10^{-2}$;
4 — $6,1 \cdot 10^{-3}$

Все значения концентраций накопившейся гидроперекиси укладываются на одну зависимость: концентрация гидроперекиси — количество радикалов D , образовавшихся к данному моменту времени (рис. 1). Величину D определяли по формуле, учитывающей распад инициатора в ходе опыта: $D = 2\beta[\text{ДАК}]_0(1 - e^{-k_p t})$, где $\beta = 0,05$; $k_p = 8,6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-30800/RT)$ сек⁻¹. Из рис. 1 видно, что в ходе опыта по мере роста D значение

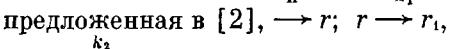
Относительное уменьшение скорости накопления гидроперекиси в твердом ПС в присутствии ингибиторов при 80°

Ингибитор, моль/кг	w/w_0					
	ионол		CaO		R _{ХИН}	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$5 \cdot 10^{-3}$	0,61	0,56	0,44	0,41	—	—
$1 \cdot 10^{-2}$	0,34	0,42	0,31	0,31	—	—
$5 \cdot 10^{-2}$	0,19	0,23	0,14	0,20	—	—
$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	0,73	0,71
$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	0,25	0,33

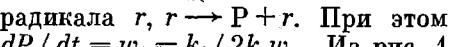
$d[ROOH]/dt$, т. е. выход гидроперекиси на один радикал, постепенно падает. Кроме того, форма кривой накопления гидроперекиси определяется лишь количеством свободных радикалов, получающихся при распаде инициатора, а не скоростью их образования. Экспериментально было показано, что падение выхода гидроперекиси не является следствием ее распада. Для этого была изучена кинетика распада образовавшейся гидроперекиси

в вакууме при 80–98°. Ее расходование происходит экспоненциально с константой скорости распада k_p^{ROOH} почти в 20 раз меньшей, чем $k_p^{\text{ДАК}}$; $k_p^{\text{ROOH}} = 4,3 \cdot 10^{14} \exp(-32500/RT) \text{ сек}^{-1}$. При 60–80° за время опыта распадается лишь небольшая доля гидроперекиси. Причинами падения скорости накопления гидроперекиси могут быть израсходование в полимере каких-либо реакционноспособных центров, образование активных акцепторов радикалов, препятствующих накоплению гидроперекиси, или какие-либо другие процессы.

Начальные угловые коэффициенты зависимостей, приведенных на рис. 1 и аналогичных им, полученных при 60–98° и концентрациях ДАК $(0,5–25) \cdot 10^{-2}$ моль/кг, совпадают. Следовательно, начальная скорость накопления гидроперекиси пропорциональна скорости инициирования и имеет энергию активации, совпадающую с энергией активации процесса инициирования. При этом на каждый радикал образуются три молекулы гидроперекиси независимо от температуры. Кинетически такой результат возможен лишь в случае, если радикалы погибают по формально линейному закону. Например, кинетическая схема I,



предложенная в [2], описывает наблюдаемые результаты в случае, если перекись образуется цепным путем из



При этом $dP/dt = w_0 = k_4 / 2k_1 w_i$. Из рис. 1 параметр $k_4 / 2k_1$, характеризующий среднюю длину цепи, равен $3,0 \pm 0,5$. Введение акцепторов свободных радикалов замедляет накопление гидроперекиси. На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления гидроперекиси в присутствии ингибиторов ионола и CaO-6, различающихся по активности в жидкой фазе в 7 раз.

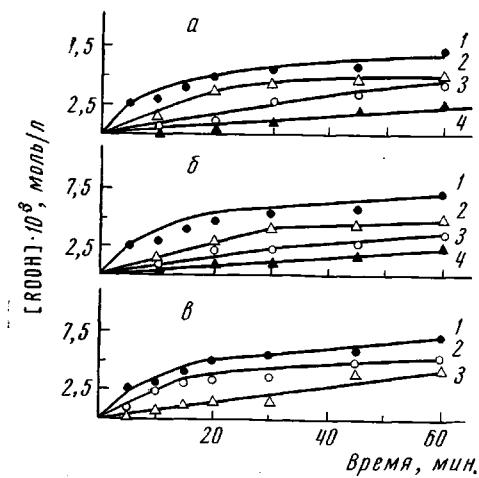
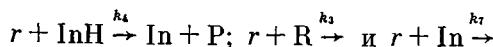


Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси в ПС при 80° в присутствии ионола (α), CaO-6 (β) и R₂H₂ (γ). Количество ДАК — 0,244 моль/кг.

Количество ингибитора (моль/кг): а, б: 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$, 3 — $1 \cdot 10^{-2}$, 4 — $5 \cdot 10^{-2}$; г: 1 — 0, 2 — $2 \cdot 10^{-4}$, 3 — 10^{-3} .

В твердом ПС оба ингибитора тормозят окисление практически одинаково. Из рис. 2 видно, что R₂H₂ тормозит процесс накопления гидроперекиси сильнее, чем CaO-6 и ионол, взятые в концентрации, в 10 раз превышающей концентрации R₂H₂. В таблице приведены значения относительного уменьшения скорости накопления гидроперекиси в твердом ПС w/w_0 в присутствии ингибиторов InH при 80° (w и w_0 — начальные скорости накопления гидроперекиси в присутствии ингибитора и без него соответственно). В таблице приведены также значения относительных скоростей накопления гидроперекиси, которые рассчитывали исходя из кинетической схемы (I), дополненной реакциями



стабильные продукты

Из этой схемы следует, что в присутствии стабильного радикала скорость накопления перекиси определяется соотношением

$$\frac{w}{w_0} = \frac{w}{w_0 \frac{k_6}{2k_1}} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{2k_1} [\text{R}]} \quad (1)$$

а в присутствии валентно-насыщенного ингибитора

$$\frac{w}{w_0} = \frac{w}{w_i \frac{k_6}{2k_1}} = \frac{1 + \frac{k_4}{k_6} [\text{InH}]}{1 + \frac{k_4}{k_1} [\text{InH}]} = \frac{1 + \frac{k_3}{2k_1} \cdot \frac{2k_1}{k_6} \cdot \frac{k_4}{k_3} [\text{InH}]}{1 + 2 \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{k_3}{2k_1} [\text{InH}]} \quad (2)$$

Все параметры, входящие в выражения (1) и (2), известны по данным настоящей работы и [2]. Рассчитанные по ним значения относительных начальных скоростей накопления гидроперекиси близки к полученным независимым методом экспериментальным значениям. Таким образом, кинетическая схема, приводящая к формально линейной гибели свободных радикалов, описывает начальные скорости накопления гидроперекиси и расходования стабильных радикалов в процессе инициированного окисления ПС. В качестве одного из вариантов кинетической схемы с линейным обрывом можно рассмотреть следующую физическую модель. Выход активных радикалов из клетки осуществляется путем химического взаимодействия со стенкой клетки, т. е. с полимерной молекулой. При этом образуются радикалы r . В полимере имеются области или дефекты, в которых радикалы r стабилизируются, превращаясь в закрепленные радикалы r_1 . Радикал r ведет окисление полимера до тех пор, пока свободная валентность не достигнет такой области. Концентрация таких областей должна быть достаточно велика, ибо в рамках рассматриваемой схемы взаимодействие между подвижными радикалами приводило бы к отклонению от линейного закона, что противоречит экспериментальным фактам. Следует заметить, что для получения формально линейной гибели свободных радикалов необходимо также полагать, что стабилизированный радикал r_1 не может спонтанно переходить в подвижный радикал r .

Выводы

1. Показано, что инициированное окисление твердого полистирола в температурном интервале 60–98° идет по цепному механизму с длиной цепи $3,0 \pm 0,5$, не зависящей от температуры. В этом процессе гибель свободной валентности осуществляется по формально линейному закону.

2. Показано, что ингибиторы ионол и бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-окси-фенил)моносульфид, различающиеся по своей активности в жидкой фазе в 7 раз, проявляют практически одинаковую способность тормозить накопление гидроперекиси в твердом полистироле, а стабильный азотокислый радикал 2-спироциклогексил-4-метил-3,4,2',3'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотокись почти в 10 раз превосходит по активности валентно-насыщенные ингибиторы.

3. Определены константы скорости распада суммарной гидроперекиси $k_p^{\text{РООН}} = 4,3 \cdot 10^{14} \exp(-32\,500/RT) \text{ сек}^{-1}$ и инициатора – динитрила азотизомасляной кислоты $k_p^{\text{ДАК}} = 8,6 \cdot 10^{14} \exp(-30\,800/RT) \text{ сек}^{-1}$, а также вероятность выхода радикалов в объем в акте распада инициатора, равная 0,05.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Лекция в полимерной школе, Таллин, 1970 г.
2. О. Н. Карпухин, Т. В. Поколок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., А13, 22, 1971.
3. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., А11, 951, 1969.
4. I. Van-Hook, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.

INITIATED OXIDATION OF SOLID POLYSTYRENE
AND THE EFFECT OF ANTIOXIDANTS

*T. V. Pokholok, O. F. Kopytova, O. N. Karpukhin,
V. Ya. Shlyapintokh*

S u m m a r y

A study has been made of the system containing polystyrene (PS), free radicals initiator azo-*bis*-isobutyronitrile (ABN), a stable nitrogen oxide radical 2-spirocyclohexyl-4-methyl-3,4,2',3'-tetrahydrofuran-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-nitrogen oxide ($R_{quin.}$) and inhibitors Ionol and *bis*-(5-methyl-3-tret.butyl-2-hydroxyphenyl)monosulfide (CaO-6). It is shown that initiated oxidation of solid PS in the temperature range 60—98° follows the chain mechanism with the chain length $3,0 \pm 0,5$ which does not depend on temperature. In this process the disappearance of free valence obeys the formally linear law. It has been found that the inhibitors Ionol and CaO-6 differing in their radical activity in liquid phase by a factor of 7, show practically the same activity in solid PS and the stable radical $R_{quin.}$ shows an activity almost 10 times as high as the inhibitors with saturated valence. The rate constants of hydroperoxides decomposition $k_d = 3,1 \cdot 10^{14} \exp(-30\,700 / RT) \text{ sec}^{-1}$ and initiator decomposition $k_{dABN} = 8,6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-30\,800 / RT) \text{ sec}^{-1}$ have been determined as well as the probability (β) of radicals exit into the volume during the initiator decomposition act ($\beta = 0,05$).