

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1974

УДК 541(64+127) : 547.572

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО БЕНЗОФЕНОНОМ

O. H. Карпухин, E. M. Слободецкая

Показано, что бензофенон сенсибилизирует фотоокисление полипропилена с квантовым выходом распада $0,1-0,2$ и вероятностью образования свободных радикалов на акт расходования $0,66 \pm 0,1$. Параметр $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o}$, определенный при 20° , согласуется с его литературными значениями, полученными при $110-140^\circ$, и составляет 56 эксп ($-8500/RT$).

Чистый полипропилен (ПП) не поглощает свет, но несмотря на это одной из основных причин разрушения его в естественных условиях является фотоокисление [1]. Это свидетельствует о том, что имеющиеся в полимере примеси сенсибилизируют процесс окисления.

Анализ литературных данных показывает [2], что фотоокисление ПП представляет собой цепной процесс с фоторазветвлением на продуктах окисления — перекисях и кетонах. Однако кинетические параметры, характеризующие этот процесс, определены лишь в условиях термоокисления [3—5], т. е. при высоких температурах, значительно отличающихся от условий эксплуатации ПП.

Существуют отдельные работы, где имеются сведения о накоплении продуктов фотоокисления ПП [4, 6], выделения газов при фотоокислении ПП [7], распаде полимерных кетонов [8] и гидроперекиси изотактического ПП под действием света [9].

Цель настоящей работы — выяснение механизма фотосенсибилизированного бензофеноном окисления полипропилена при температурах, близких к комнатной, и определение кинетических параметров, характеризующих этот процесс.

Методика эксперимента

Изотактический ПП очищали по методике, предложенной в работе [10], — отмытием эфиром, гептаном и переосаждением из *м*-ксилола. Прозрачные пленки толщиной 20—50 мкм получали прессованием порошка полимера между двумя кварцевыми стеклами с полированной поверхностью (давление 100 кГ/см²) при 220° в атмосфере аргона. Сразу после прессования пленки погружали в жидкий азот для того, чтобы предотвратить образование крупных кристаллов, затем нагревали в течение 1 часа в вакууме до 140° для разложения гидроперекисей. Готовые пленки хранили в холодильнике в атмосфере аргона.

Бензофенон (БФ) марки ч. очищали двукратной возгонкой в вакууме. В полипропиленовые пленки БФ вводили набуханием из раствора в этаноле (концентрации $10^{-3}-10^{-2}$ моль/кг) и в парах (10^{-1} моль/кг) [11].

Образцы площадью ~ 1 см² облучали на воздухе в термостатированных кюветах; источниками света служили лампы ДРШ-1000 и ДРШ-250, для выделения различных участков спектра использовали светофильтры БС-5 (линии 313, 334, 365 нм), ЖС-3 (линии 302 и 313 нм) и комбинацию светофильтров УФС-6+СС-1 (линия 365 нм).

Термостатированная кювета состояла из двух складывающихся вместе цилиндров с кварцевыми окнами, в стенках которых циркулировала термостатирующая жидкость. Образцы термостатировали в кювете в течение нескольких минут, после чего начинали облучение пленок.

Интенсивность меняли с помощью калиброванных сеток. Абсолютную интенсивность лампы в линиях измеряли ферриоксалатным актинометром [12]; распределение энергии по линиям ртутной лампы высокого давления взято из монографии [13].

Спектры поглощения пленок в ультрафиолетовой и инфракрасной областях снимали на спектрофотометрах «Specord» и UR-20 соответственно.

Чистый ПП прозрачен в области $\lambda > 200 \text{ нм}$; наблюдаемое поглощение света в области 220–260 нм связано, по-видимому, с наличием в полимере групп С=О и рэлеевским рассеянием. Такой же вид имеет спектр поглощения полиэтилена [14, 15].

При облучении на воздухе пленок ПП, содержащих БФ, оптическая плотность их на длине волн 250 нм падает, а поглощение в области 210–230 нм несколько возрастает, что, по-видимому, можно объяснить накоплением в пленке карбонилсодержащих соединений. Это же возрастание оптической плотности в коротковолновой части спектра наблюдается при облучении полным светом ртутной лампы полиэтилена, содержащего добавки БФ [15]. Поскольку это поглощение не исчезает при кипячении с различными растворителями, авторы [15] приписывают его фрагментам, связанным с полимером.

За концентрацией БФ в пленке можно следить по изменению оптической плотности на длине волны 250 нм в максимуме поглощения БФ. Специальными опытами было показано, что при этом мольный коэффициент поглощения БФ в ПП ε в пределах ошибки эксперимента ($\pm 20\%$) совпадает с соответствующей величиной в гептане. Поэтому в дальнейшем принимали, что $\varepsilon = 2 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ [12].

В тех случаях, когда концентрация БФ в пленке превышала $5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$, за его распадом следили методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности пика 1680 см^{-1} (группа С=О в ароматических кетонах). Эта линия существенно отличается от поглощения алифатических кетонов (1720 см^{-1}). Значение мольного коэффициента поглощения $\varepsilon_{1680} = 200 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ было получено нами из калибровочного графика для поглощения БФ в растворе в хлороформе.

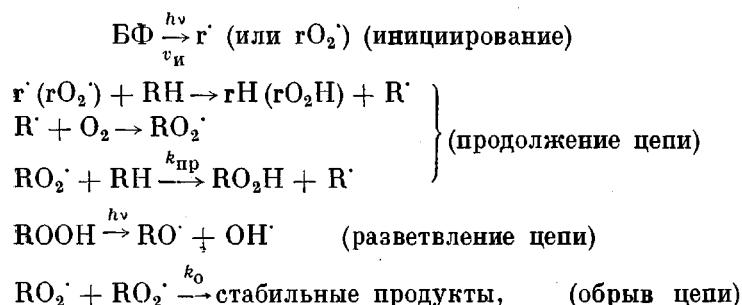
Поскольку кинетические кривые расходования БФ, полученные с помощью ИК- и УФ-спектроскопии, совпадают (рис. 1), можно считать, что поглощением света полимерными кетонами на длине волны 250 нм можно пренебречь.

Концентрацию перекисей в пленках ПП определяли иодометрически по методике, предложенной в работе [8].

Зависимость скорости накопления перекисей от концентрации кислорода специально не проверяли, но поскольку при использовании пленок различной толщины (20–50 $\mu\text{м}$) скорости накопления перекиси одинаковые, считали, что диффузия кислорода в пленку не лимитирует процесс окисления.

Результаты и их обсуждение

По аналогии с инициированным окислением низкомолекулярных веществ кинетическую схему сенсибилизированного окисления ПП в избытке O_2 можно записать следующим образом:



где $v_{\text{и}}$ — скорость инициирования, $k_{\text{пр}}$ и k_0 — константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи соответственно.

Отсюда, считая концентрацию активных радикалов квазистационарной, можно получить выражение для количества накопившейся в полимере перекиси.

$$\text{ROOH} = f[\text{БФ}]_0(1 - e^{at}) + \sqrt{[\text{БФ}]_0} \frac{2\beta}{V\alpha} \sqrt{f}(1 - e^{-\alpha/2t}), \quad (1)$$

где $\beta = \frac{k_{\text{пр}}}{\sqrt{k_0}}$ (RH), α — константа скорости распада БФ, $\alpha = \varphi e I$, f — вероятность образования радикалов при распаде БФ.

Из уравнения [1] следует, что для определения параметра $k_{\text{пр}}/\sqrt{k_0}$, характеризующего окисляемость вещества, необходимо знать квантовый выход разрушения БФ.

На рис. 1 приведена полулогарифмическая анаморфоза зависимости относительной концентрации БФ от дозы D : $D = \sum_{\lambda} I_{\lambda} t$, квант/ см^2 , где I — интенсивность падающего света, s — мольный коэффициент поглощения, t — время облучения. Из рисунка видно, что анаморфоза представляет собой прямую.

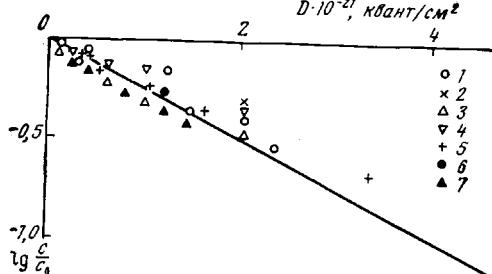


Рис. 1

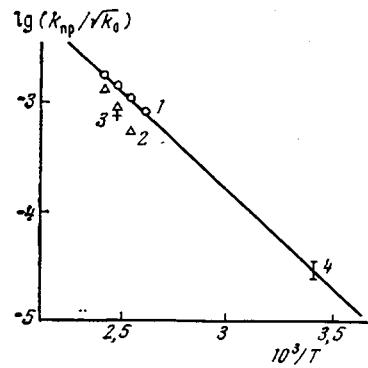


Рис. 3

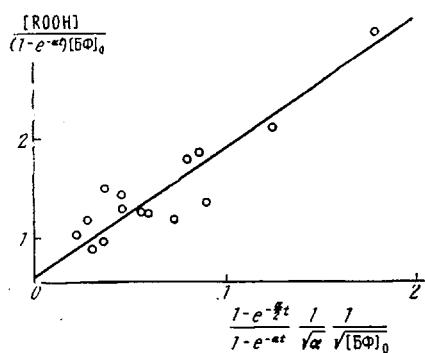


Рис. 2

Так как образец поглощает малую долю падающего на него света, такой вид зависимости свидетельствует о том, что реакция идет по одноквантовому механизму. Из наклона анаморфозы определен квантовый выход расходования БФ при комнатной температуре: $\varphi = 0,1—0,2$. Эта величина близка к значению квантового выхода распада БФ в полиэтилене, полученному в работе [15], и к квантовому выходу фотолиза БФ в гексане [15].

Некоторая неоднозначность в определении квантового выхода фотораспада БФ несущественна для дальнейшего изложения. В дальнейшем для вычислений всегда использовали значение квантового выхода БФ, полученного для того образца, для которого определяли содержание гидроперекиси.

На рис. 2 и в табл. 1 приведены данные по накоплению гидроперекиси ПП при облучении ПП при 20° .

Рис. 1. Зависимость $\lg(c/c_0)$ от D при облучении ПП лампой ДРШ-250 со светофильтром БС-5; $I_{303} = 1,2 \cdot 10^{16}$ квант/ $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$
Пропускание, %: 1, 2 — 51; 3, 4 — 25, 5 — 13, 6 — 37, 7 — 10; I , мкм: 1 — 50, 2 — 55, 3 — 35, 4 — 37, 5 — 70, 6, 7 — 30; [БФ]₀, моль/кг: 1 — 0,065, 2 — 0,069, 3 — 0,0715, 4 — 0,077, 5 — 0,14, 6 — 0,0065, 7 — 0,00395

Рис. 2. Зависимость величины

$\frac{[\text{РООН}]}{[\text{БФ}]_0 (1 - e^{-at})}$ от $\frac{1 - e^{-at/2}}{1 - e^{-at}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{[\text{БФ}]_0}}$.
Облучение лампой ДРШ-1000 со светофильтром БС-5

Рис. 3. Зависимость величины $\lg(k_{\text{пр}}/\sqrt{k_0})$ от $1/T$ по данным работ [5] (1), [4] (2) и [17] (3) и данной статьи (4)

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (1); это свидетельствует в пользу того, что рассмотренная кинетическая схема действительно описывает процесс фотоокисления полипропилена. Из наклона и отсечения прямой в координатах

$$\left[\frac{\text{ROOH}}{(1 - e^{-\alpha t})[\text{БФ}]_0} ; \frac{1 - e^{-\alpha/2t}}{1 - e^{-\alpha t}} \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{\sqrt{[\text{БФ}]_0}} \right]$$

могут быть определены параметры $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o} = (3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ (л/моль·сек)^{0,5} и $f = 0,6 \pm 0,1$.

Полученное значение удовлетворительно согласуется со значениями этого параметра, приведенными в работах [4, 5] (табл. 2). Наши результа-

Таблица 1

Накопление гидроперекиси при облучении ПП

Время облучения, мин.	Пропускание светки, %	$\alpha \cdot 10^4$, сек ⁻¹	ROOH · 10 ³ , моль/л	Толщина пленки, мкм	Время облучения, мин.	Пропускание светки, %	$\alpha \cdot 10^4$, сек ⁻¹	ROOH · 10 ³ , моль/л	Толщина пленки, мкм
45	100	4,1	5,0	30	49	50	2,2	0,74	25
47	46	1,85	5,0	42	39	50	2,65	1,26	22
67	46	1,85	4,15	35	75*	50	1,23	7	25
15	21	0,86	0,64	45	60*	50	1,20	10	25
30	21	0,86	1,0	40	40*	100	2,4	9,9	27
45	21	0,86	1,75	40	370	4	0,17	5,3	40
61	21	0,86	3,7	25	390	4	0,17	7,9	30
240	23	0,94	6,35	35					

* Облучение проводили через комбинацию светофильтров УФС-6 и СС-1.

Таблица 2

Литературные данные по окисляемости ПП и его низкомолекулярного аналога

Соединение	T, °C	$(k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o}) \cdot 10^3$	Литера-тура	Соединение	T, °C	$(k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o}) \cdot 10^3$	Литера-тура
Изотактический ПП	110	0,76	[5]	1,3,5-Триметилпентан	120	0,56	[4]
	120	1,1	[5]		130	0,84	[4]
	130	1,4	[5]		140	1,4	[4]
	140	1,8	[5]		130	0,8	[17]

ты и полученные в работах [4, 5] приведены на рис. 3 в координатах Арениуса, откуда видно, что энергия активации этого параметра составляет примерно $(8,5 \pm 0,5)$ ккал/моль.

Таким образом, окисление ПП вплоть до комнатной температуры является цепным процессом с квадратичным обрывом.

Параметр $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o}$ можно записать в виде

$$k_{\text{пп}}/\sqrt{k_o} = 56 e^{-8500/RT} \quad (2)$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. A. Melchore*, Industr. and Engng Chem., 4, 232, 1962.
2. *О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая*, Успехи химии, 42, 391, 1973.
3. *М. Б. Нейман*, Успехи химии, 33, 28, 1964.
4. *В. С. Пудов*, Диссертация, 1963.
5. *J. C. W. Chien, C. R. Boss*, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
6. *L. Balaban, L. Preisler*, Rev. Roum. Chem., 15, 123, 1970.
7. *L. Balaban, J. Mayer, K. Vesely*, J. Polymer Sci., C22, 1059, 1959.
8. *D. J. Carlsson, D. M. Wiles*, Macromolecules, 2, 587, 1969.
9. *D. J. Carlsson, D. M. Wiles*, Macromolecules, 2, 597, 1969.
10. *В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман*, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
11. *Ю. А. Шляпников, Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, В. Б. Миллер*, Высокомолек. соед., Б12, 693, 1970.
12. *Дж. Кальверт, Дж. Питтс*, Фотохимия, «Мир», 1968.
13. *С. Паркер*, Фотолюминесценция растворов, «Мир», 1972.
14. *K. Tsuji, T. Seiki*, Polymer, 2, 606, 1971.
15. *G. Oster, G. K. Oster, H. Moroson*, J. Polymer Sci., 34, 671, 1959.
16. *A. Turro*, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.
17. *А. Л. Бучаченко, К. Л. Каганская, М. Б. Нейман, А. А. Петров*, Кинетика и катализ, 2, 44, 1961.