

УДК 541(127+64)

**КИНЕТИКА ФОТОПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛОКСА  
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

***E. M. Слободецкая, M. Г. Воробьев, O. Н. Карпухин***

Исследованы особенности кинетики фотопревращения метилокса в ПП. Показано, что при фотоокислении метилокса образуется два фотохимически неустойчивых продукта. Рассчитаны спектры поглощения этих двух продуктов и показано, что продукт, поглощающий в длинноволновой области, является 2,6-дитрет. бутилметилметиленхиноном.

В предыдущих работах [1, 2] было показано, что фотоокисление чистого ПП представляет собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси. Однако на практике обычно используется ПП, содержащий специально введенные в него добавки различного назначения. Так, для того чтобы избежать разрушения полимера в ходе его переработки при высокой температуре, в ПП вводятся термостабилизаторы, в частности антиоксиданты фенольного типа [3]. Они и продукты их фото- и термопревращения поглощают свет значительно лучше, чем ПП или его гидроперекись, поэтому их присутствие должно оказывать существенное влияние на механизм разрушения изделий из ПП.

В настоящей работе изучены основные кинетические закономерности фотопревращения в ПП одного из термостабилизаторов из класса пространственно-затрудненных фенолов — метилокса (метиловый эфир (4-окси-3,5-дитрет.бутилфенил)- $\beta$ -пропионовой кислоты), рассмотрены также превращения продуктов его фотоокисления и их взаимное влияние в ходе фотопроцесса.

В работе использовали ориентированные прозрачные пленки толщиной  $l=20 \text{ мкм}$  изотактического ПП производства Московского нефтеперерабатывающего завода. Характеристика пленок и условия их приготовления описаны в [2]. В пленки ПП метилокс вводили в парах по методике, описанной в [4]. Остальные добавки вводили методом набухания из насыщенного спиртового раствора. Образцы облучали лампами либо низкого ( $\lambda=254 \text{ нм}$ ), либо высокого давления со светофильтром, пропускающим свет с  $\lambda>300 \text{ нм}$ , называемыми в работе источниками коротковолнового и длинноволнового излучения [4]. В связи с тем, что иногда оптическая плотность пленок на длине волны облучения была достаточно велика, образцы в этих случаях облучали с двух сторон для равномерного распределения света по толщине образца.

Количественные измерения концентрации добавок в пленках ПП проводили методами УФ- и ИК-спектроскопии. Спектры поглощения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра снимали на спектрофотометрах Specord и UR-20 соответственно.

Из-за значительного рассеяния света образцами и поглощения света продуктами фотопревращения концентрацию метилокса определяли методом базовой линии по величине оптической плотности в максимуме его поглощения (280 нм).

Для определения абсолютных концентраций добавок в пленках использовали значения их мольных коэффициентов поглощения в растворе гептана. При анализе кинетики изменения спектров величину оптической плотности определяли за вычетом рассеяния света образцом и обозначали  $D_\lambda$ , где индекс  $\lambda$  характеризует длину волны, при которой произведено измерение. Коэффициент поглощения  $\epsilon$  записывает-

ся с двумя индексами, характеризующими длину волны и вещество, которое он характеризует ( $\varepsilon_{\lambda A}$  — коэффициент поглощения  $A$  на длине волны  $\lambda$ ), индексом ноль в дальнейшем обозначаются величины, относящиеся к исходному образцу.

**Фоторазрушение метилокса.** На рис. 1 приведен пример кинетики изменения спектра поглощения пленки ПП, содержащей метилокс, в ходе ее облучения на воздухе коротковолновым светом. Видно, что метилокс при облучении разрушается, при этом накапливаются продукты, поглощающие свет в области 300–330 и  $\sim 250$  нм. Расходование метилокса до его 60%-ного превращения хорошо описывается экспоненциальной зависимостью (рис. 2). Наклон полулогарифмической аноморфозы этой кривой не

зависит от интенсивности света и начальной концентрации метилокса. Интенсивность света  $I$  менялась в пределах  $(1-5) \cdot 10^{15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$ , концентрации метилокса  $(6-15) \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ . Таким образом, расходование метилокса мо-

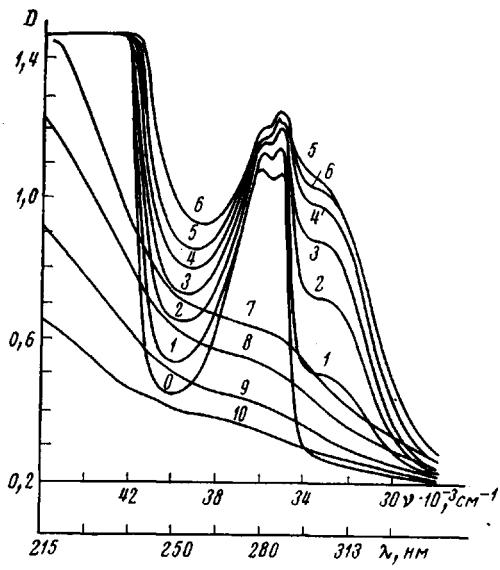


Рис. 1

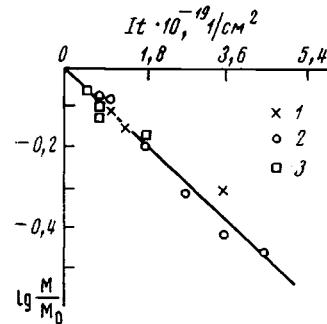


Рис. 2

Рис. 1. Изменение оптической плотности пленки ПП, содержащей 0,2 моль/л метилокса при облучении на воздухе светом с длиной волны 254 нм и  $I=5 \cdot 10^{15} \text{ кв/сек} \cdot \text{см}^2$ . Время облучения 30 (1), 60 (2), 90 (3), 120 (4), 150 (5), 270 (6), 1290 (7), 1700 (8), 2730 (9) и 6690 мин. (10); 0 — спектр поглощения исходного образца

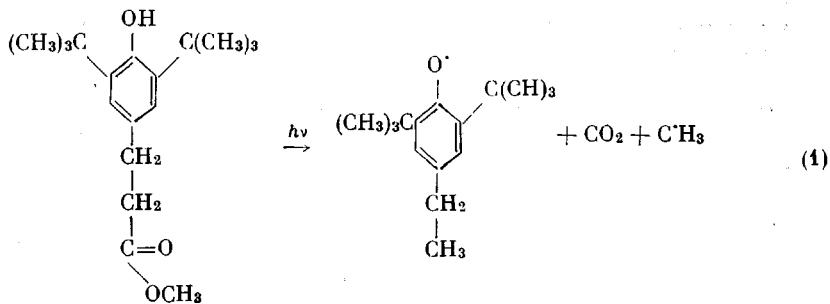
Рис. 2. Полулогарифмическая аноморфоза кинетической кривой расхода метилокса по данным УФ- (1, 2) и ИК-спектроскопии (3) при  $I=5$  (1), 2,5 (2) и  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ кв/сек} \cdot \text{см}^2$  (3)

жет быть описано как простейшая одноквантовая фотореакция. Из наклона аноморфозы найдено, что эффективный квантовый выход фоторазрушения метилокса равен  $2,7 \cdot 10^{-2}$ . Найденное значение близко к значению квантового выхода расходования 2,6-дигидроп-*n*-фенилфенола в ПММА и триacetатцеллюзозе, определенному в работах [5, 6]. С тем же квантовым выходом уменьшается оптическая плотность в ИК-части спектра в максимуме на длине волны  $1745 \text{ см}^{-1}$ , обусловленным поглощением эфирной группы метилокса (рис. 2).

Разрушение эфирной группы происходит, по-видимому, с выделением молекулы  $\text{CO}_2$ , так как углекислый газ в количестве, близком к количеству разрушившегося метилокса, обнаружен масс-спектрометрически в газообразных продуктах при полном фоторазрушении метилокса в образце.

При фоторазрушении метилокса в ПП образуются феноксильные радикалы, регистрируемые методом ЭПР, со временем жизни  $<1$  мин. после выключения облучения.

Из этих результатов можно сделать вывод, что фоторазрушение метилокса происходит по брутто-реакции



Однако, вероятно, истинный механизм реакции значительно более сложен. Так, например, было найдено, что квантовый выход фоторазрушения метилокса примерно пропорционален корню квадратному из давления кислорода над образцом  $P_o$ . Этот результат согласуется с данными работ [5, 6], где показано, что в вакууме фоторазрушение 2,6-дитрет.бутил-*n*-фенилбенола происходит в 50 раз медленнее, чем на воздухе.

**Фотопревращение продуктов фоторазрушения метилокса.** Как видно из рис. 1, в ходе фоторазрушения метилокса в ПП появляется поглощение в

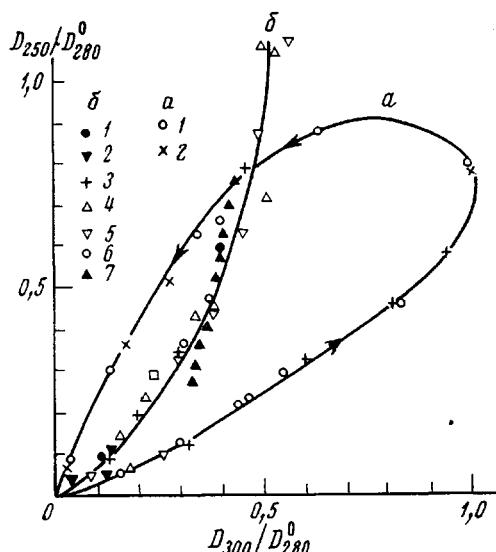


Рис. 3. Сопоставление изменения оптических плотностей образца на длинах волн 250 и 300  $\text{нм}$  в ходе фоторазрушения ПП:

$\alpha$  — облучение коротковолновым светом с  $I = 6 \cdot 10^{15}$  (1) и  $3 \cdot 10^{15}$  кэ/см $^2$  (2); б — облучение длинноволновым светом после предварительного облучения различными дозами ( $It \cdot 10^{18}$  кэ/см $^2$ ) коротковолнового света: 1 — 0,36; 2 — 1,8; 3 — 5,4; 4 — 7,6; 5 — 15,2; 6 — 28; 7 — 22,8 (интенсивность длинноволнового света уменьшена в 7 раз).

области 300 и 250 нм. Вначале оптическая плотность образца в обеих областях повышается. После практически полного израсходования стабилизатора она продолжает расти в более коротковолновой части спектра, а в длинноволновой — уменьшается. Затем оптическая плотность уменьшается в обеих областях, и образец как бы «просветляется» и перестает поглощать свет с длиной волны  $> 240$  нм. Все наблюдаемые изменения происходят только под действием света, а в темноте спектр поглощения образца остается неизменным в течение нескольких суток. Такая кинетика изменения спектра поглощения может быть объяснена образованием в процессе двух фотохимически неустойчивых продуктов А и В. Один из них (А) поглощает свет в длинноволновой части спектра (300 нм), а второй (В) — в коротковолновой. Для количественного сопоставления изменения концентраций обоих продуктов в ходе процесса была построена зависимость величины оптических плотностей продуктов реакции на длинах волн 250 и 300 нм ( $D_{250}$  и  $D_{300}$ ) (рис. 3). При определении  $D'_{250}$  из оптической плотности  $D_{250}$  вычитали величину  $\epsilon'_{250M} [M]l$ , обусловленную поглощением метилокса, концентрация которого обозначена  $[M]$ . Для сопостав-

ления между собой опытов с образцами разной толщины и [M] измеряемые величины D относили к величине оптической плотности исходного образца при  $\lambda=280$  ( $D_{280}$ )<sub>0</sub>, определяемой исходной [M] в образце.

В результате все экспериментальные данные, полученные при облучении образцов коротковолновым светом разной интенсивности, ложились на одну кривую, напоминающую петлю, начинающуюся и оканчивающуюся в начале координат. Стрелки на рис. 3 указывают направление изменения соотношения оптических плотностей во времени. Полученный результат свидетельствует о том, что соотношение между концентрациями продуктов A и B определяется только глубиной превращения метилокса и не зависит ни от интенсивности света, ни от начальной [M]. Наклоны петли в начале и в конце процесса характеризуют отношение эффективных коэффициентов поглощения\* продуктов, образующихся непосредственно из метилокса в начале процесса и распадающихся в последнюю очередь непосредственно перед «просветлением» образца в конце процесса. Предположим, что в начале образуется только продукт A, а в конце остается только B. Тогда по величине этих наклонов можно определить отношение коэффициентов поглощения A и B на длине волн 250 и 300 нм ( $\epsilon_{250}/\epsilon_{300}$ ). Величину  $\epsilon_{B250}/\epsilon_{B300}$  можно определить достаточно точно, величину  $\epsilon_{A250}/\epsilon_{A300}$  — только ограничить сверху. Это может быть связано либо с недостаточной точностью определения величины  $D_{250}$  в начале процесса, так как полная оптическая плотность на длине волн 250 определяется в значительной мере [M], либо с тем, что B накапливается в начале процесса с большим ускорением \*\*.

Если полагать, что в ходе процесса не накапливается никаких веществ кроме A и B, то можно в относительных единицах построить кинетические кривые изменения [A] и [B]. Их расчет произведен с помощью уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{300B}B/\epsilon_{280M}M_0}{\epsilon_{250B}/\epsilon_{300B}} &= \frac{D_{250} - \epsilon_{250A}/\epsilon_{300A} \cdot D_{300}}{D_{250}^0 (\epsilon_{250B}/\epsilon_{300B} - \epsilon_{250A}/\epsilon_{300A})} \\ \frac{\epsilon_{300A}B/\epsilon_{280M}M_0}{\epsilon_{250A}/\epsilon_{300A}} &= \frac{D_{250} - \epsilon_{250B}/\epsilon_{300B} \cdot D_{300}}{D_{250}^0 (\epsilon_{250A}/\epsilon_{300A} - \epsilon_{250B}/\epsilon_{300B})} \end{aligned} \quad (2)$$

Результаты расчета приведены на рис. 4, из которого видно, что скорость накопления A во времени постепенно уменьшается, концентрация A проходит через максимум и в конце уменьшается экспоненциально. Если полагать, что в это время фотораспад A происходит как простейшая одноквантовая реакция, то из соответствующей полулогарифмической анаморфозы находим  $\Phi_A \epsilon_{250A} = 2,2 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ . В начале процесса B накапливается с ускорением, его концентрация также проходит через максимум и в конце процесса начинает уменьшаться экспоненциально с  $\Phi_B \epsilon_{250B} = 0,15 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ .

Форма кинетических кривых изменения концентраций веществ, участвующих в процессе, напоминает кинетику изменения концентраций в последовательных реакциях. Однако это не простая последовательная реакция. Так, например, максимальная скорость накопления B достигается задолго до того, как концентрация A достигнет максимального значения.

\* Строго говоря,  $dD_{250}/dD_{300} = \sum \epsilon_{ij} x_i / \sum \epsilon_{ij} x_i$ , где  $x_i$  и  $\epsilon_{ij}$  — концентрация  $i$ -го вещества в системе и коэффициент его поглощения на  $j$ -й длине волны, однако в случае, если в системе присутствует одно вещество  $dD_{250}/dD_{300} = \epsilon_{250}/\epsilon_{300}$ . Поэтому в общем случае можно предположить, что  $dD_{250}/dD_{300}$  характеризует отношение неких «эффективных» коэффициентов поглощения.

\*\* Если полагать, что в начале процесса из метилокса образуются продукты A и B, все дальнейшие расчеты остаются в силе, следует лишь отдавать большее предпочтение данным, полученным при  $\epsilon_{A250}/\epsilon_{A300} \rightarrow 0$ .

Еще более сложно объяснить с позиций простой последовательной реакции влияние на процесс облучения длинноволнового света.

Концентрация метилокса практически не изменяется под действием только длинноволнового облучения. Если, однако, образец предварительно облучить некоторой дозой коротковолнового света, то стабилизатор начинает расходоваться под действием длинноволнового света. Одновременно образуются продукты А и В, причем относительная концентрация В всегда выше, чем при коротковолновом облучении. Кинетические закономерности изменения концентраций стабилизатора А и В в этих условиях до-

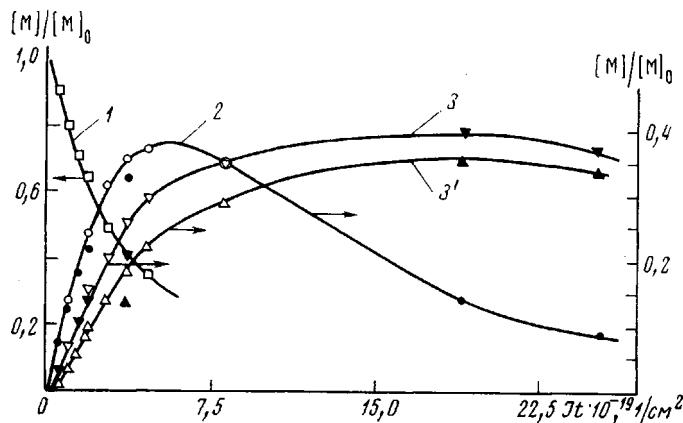


Рис. 4. Кинетика изменения относительной концентрации метилокса в ПП (1) и продуктов А ( $\epsilon_{A300}[A]/\epsilon_{M280}[M]$ ) (2) и В ( $\epsilon_{B250}[B]/\epsilon_{M280}[M]$ ) (3) при облучении коротковолновым светом. Разные обозначения относятся к результатам, полученным при различных интенсивностях света. Расчет проведен при  $\epsilon_{A250}/\epsilon_{A300}=0$ ; кривая 3' рассчитана при  $\epsilon_{A250}/\epsilon_{A300}=0,2$

вольно сложны и в данной работе не рассматриваются. Следует лишь заметить, что при больших дозах длинноволнового облучения, так же как и при коротковолновом облучении, продукты А и В полностью фотоокисляются, и образец практически перестает поглощать свет с длиной волны  $>240 \text{ нм}$ .

**Спектры поглощения продуктов фотопревращения метилокса.** В рамках принятой модели можно определить форму спектра поглощения продуктов А и В. Оптическая плотность образца на любой длине волн определяется соотношением

$$D(\lambda) = (\epsilon_{\lambda M} M + \epsilon_{\lambda A} \cdot A + \epsilon_{\lambda B} B) l \quad (3)$$

Отсюда получаем

$$\frac{D_\lambda - D_{\lambda_0} M}{\epsilon_{300A} A l} = \frac{\epsilon_{\lambda A}}{\epsilon_{300A}} + \frac{\epsilon_B}{\epsilon_{300B}} \frac{\epsilon_{300B} B}{\epsilon_{300A} A} \quad (4)$$

Тангенс угла наклона и отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой, полученной из уравнения (4), построенной при различных  $\lambda$ , в координатах  $(D_\lambda - D_{\lambda_0} M/M_0)/\epsilon_{300A} A l; \epsilon_{300B} B/\epsilon_{300A} A$  позволяют получить спектры поглощения А и В в относительных единицах. Экспериментальные данные, полученные различными способами облучения, укладываются на одну прямую при любом значении длины волны в области 250–330 нм. Это еще раз подтверждает сделанный ранее вывод, что при фотоокислении метилокса образуются только два продукта (А и В), существенно поглощающие свет

в этой части спектра. Результат расчета спектров А и В приведен на рис. 5. Продукт А поглощает свет в области 260–330 нм с максимумом ~300 нм, а В — короче 310 нм и имеет максимум поглощения ~260 нм. На этом же рисунке показаны спектры поглощения вероятных продуктов фотоокисления метилокса — хинолидных перекисей, производных бензохинона и метилметиленхиона, алкоксипроизводных фенола. Из сопоставления этих спектров видно, что спектр продукта А наиболее близок по форме к спектру метилметиленхиона.

Будем считать, что продуктом А является действительно 2,6-дитрет.бутилметилметиленхинон, свидетельствуют и данные об абсолютных концентрациях и скоростях накопления продукта А, если принять, что абсолютные величины коэффициентов поглощения А и метилметиленхиона также совпадают. В этом случае абсолютная начальная скорость накопления А по данным рис. 5 в 16 раз ниже скорости расходования метилокса. В то же время концентрация гидроперекисей к моменту практической полной израсходования стабилизатора при любом способе облучения всегда в 20–30 раз ниже, чем исходная концентрация метилокса, т. е. на одну–две молекулы 2,6-дитрет.бутилметилметиленхиона, образующегося из метилокса, получается одна молекула гидроперекиси. Почти то же количество гидроперекиси образуется при фотоокислении специально введенного в ПП чистого метилметиленхиона.

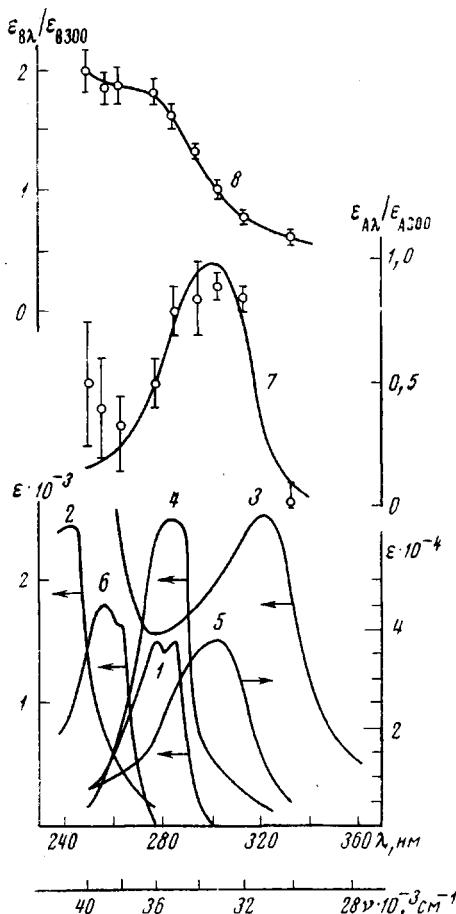


Рис. 5. Сопоставление спектров поглощения возможных продуктов фотоокисления метилокса со спектрами поглощения продуктов А и В:

1 — метилокс; 2 — пара-изомер хинолидной перекиси (коэффициент поглощения уменьшен в 10 раз); 3 — орто-изомер хинолидной перекиси; 4 — трет.бутилокси-2,6-дитрет.бутилфенол; 5 — 2,6-дитрет.бутилметилметиленхинон; 6 — 2,6-дитрет.бутил-*n*-бензохинон; 7 — А; 8 — В

фотоокислении стабилизатора наряду с фотоокислением метилметиленхиона происходит его образование. Имеются также данные, что продукт А не обладает перекисными свойствами. Концентрация перекиси в образце существенно не изменяется в условиях, когда концентрация А в ходе процесса уменьшается. Очевидно, перекись, определяемая в образце иодометрически, не отличается по своим фотохимическим свойствам от обычной гидроперекиси ПП, так как после полного израсходования всех продуктов фотопревращения метилокса и просветления образца его фотоокисление идет так же, как окисление чистого ПП с повышенной концентрацией гидроперекиси. О природе продукта В трудно сказать что либо определенное; спектр его поглощения наиболее близок к производным бензохиона,

Квантовый выход фотораспада метилметиленхиона в этих условиях вдвое больше квантового выхода фотораспада А, определенного ранее по данным фотоокисления метилокса. По-видимому, такое различие может быть связано с тем, что даже в конце процесса при

однако при фотоокислении чистого бензохинона в ПП наблюдаются существенно отличные закономерности изменения спектров поглощения, чем при фотоокислении метилокса.

Таким образом, в данной работе проведен анализ кинетики изменения спектров поглощения в ходе фотоокисления метилокса под действием света разного спектрального состава.

Определены спектры и кинетика изменения концентраций продуктов реакции. Один из них, по-видимому метилметиленхинон, ответствен за образование гидроперекиси ПП, а остальные фотохимически инертны.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *O. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая*, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. *O. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, В. В. Америк, Т. М. Феськова, М. Г. Воробьев*, Высокомолек. соед., B17, 749, 1975.
3. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус*, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1968.
4. *O. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая*, Высокомолек. соед., A16, 1624, 1974.
5. *Л. В. Самсонова, В. Я. Шляпинтох, Г. А. Никифоров, В. В. Ериков*, Mitt. Chem. Forchungs. Wirt Osters, 28, 75, 1974.
6. *Л. В. Самсонова, В. И. Гольденберг, Е. Б. Быстрицкая, Г. А. Никифоров, В. Я. Шляпинтох*, Mitt. Chem. Forchungs. Witt Osters, 26, 5242, 1972.