

**ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА  
НА ФОТООКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

***O. H. Карпухин, E. M. Слободецкая, B. B. Америк,  
T. M. Фесъкова, M. Г. Воробьев***

В обзоре [1] было показано, что фотоокисление полиолефинов представляет собой цепной процесс с квадратичным обрывом и вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси. Кинетика накопления гидроперекисей (ПОН) и карбонильных соединений (К) в этом процессе описывается уравнениями

$$\frac{\text{ПОН}}{\text{ПОН}_{\infty}} = (1 - e^{-\alpha t/4})^2 \quad (1)$$

$$\frac{K}{\text{ПОН}_{\infty}} = [\alpha t - 2(3 - e^{-\alpha t/4})(1 - e^{-\alpha t/4})]; \quad \text{ПОН}_{\infty} = \frac{4k_{\text{пп}}^2 \text{ПН}^2}{k_0 \alpha}$$

где  $k_{\text{пп}}$  — константа скорости реакции продолжения цепи;  $k_0$  — константа скорости реакции квадратичного обрыва; ПН — концентрация окисляемых связей СН в полимере; для чистого ПП ПН = 24 моль/л;  $\alpha = 2 \int I \epsilon d\lambda$  —

вероятность образования в единицу времени свободного радикала из молекулы гидроперекиси со спектром поглощения  $\epsilon(\lambda)$  под действием света с интенсивностью и спектральным составом  $I(\lambda)$ .

В настоящей работе приводятся новые экспериментальные данные, подтверждающие применимость уравнений (1) для описания кинетики фотоокисления ПП. Спектр поглощения алифатических гидроперекисей известен и мало зависит от их строения, поэтому величину  $\alpha$  можно рассчитать. Величина параметра  $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_0}$ , характеризующего окисляемость вещества, может быть определена экстраполяцией данных по высокотемпературному термоокислению полиолефинов на более низкую температуру, при которой происходит фотоокисление. Это может быть сделано, как указано в [1], либо путем изучения сенсибилизированного фотоокисления при необходимой температуре, как в работе [2]. В случае изотактического ПП оба подхода приводят к одной и той же величине

$$k_{\text{пп}}/\sqrt{k_0} = (3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} (\text{л}/\text{м} \cdot \text{сек})^{1/2} \quad (2)$$

Как показано в настоящей работе, четырехкратное растяжение пленок и их ориентация не изменяют ни квантового выхода фотораспада бензофенона, вводимого в пленку после растяжения, ни окисляемости полимера ( $k_{\text{пп}}/\sqrt{k_0}$ ). Поэтому исследование фотоокисления ПП проводили на ориентированных образцах, отличающихся большой прозрачностью и однородностью.

Сенсибилизированное бензофеноном (БФ) фотоокисление ПП представляет собой цепной неразветвленный процесс с переменной скоростью инициирования. Согласно работе [3], накопление гидроперекиси в этом

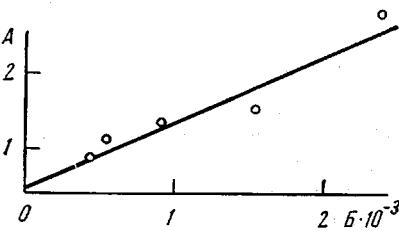


Рис. 1. Зависимость величины

$$\frac{\text{ПОН}}{(1-e^{-k\Phi t}) \text{БФ}_0} (A) \text{ от } \frac{1-e^{-k\Phi/2t}}{1-e^{-k\Phi t}} \times \\ \times \frac{1}{\sqrt{\text{БФ}_0}} \frac{1}{\sqrt{k\Phi}} (B).$$

Источник света ДРШ-250, БС-5;  
 $I_{365}=5 \cdot 10^{15} \text{ кв}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ; толщина пленок 20 мкм

процессе описывается соотношением

$$\text{ПООН} = \text{БФ}_0 (1 - e^{-k_\Phi t}) + \sqrt{f \text{БФ}_0} \frac{2\beta}{\sqrt{k_\Phi}} (1 - e^{-k_\Phi/2t}), \quad (3)$$

где  $k_\Phi$  — константа скорости реакции фоторазложения БФ;  $\text{БФ}_0$  — исходная концентрация БФ в пленке;  $f$  — вероятность выхода из клетки радикалов, образующихся при фотораспаде БФ;  $\beta = k_{\text{пр}}/\sqrt{k_0}$  ПН. Уравнение (3) в координатах  $\frac{\text{ПООН}}{\text{БФ}_0 (1 - e^{-k_\Phi t})}$  и  $\frac{1}{\sqrt{f \text{БФ}_0}} \frac{1}{\sqrt{k_\Phi}} \frac{1 - e^{-k_\Phi/2t}}{1 - e^{-k_\Phi t}}$  описывается прямой линией.

Соответствующие экспериментальные данные для ориентированного изотактического ПП приведены на рис. 1. Из тангенса угла наклона и отсечения оси ординат было найдено, что величина параметра  $k_{\text{пр}}/\sqrt{k_0}$  в ориентированном ПП не отличается от неориентированного.

Дальнейшие исследования проводили на прозрачных образцах ориентированного ПП. Пленки ПП прессовали из порошка при  $210^\circ$ , время прогревания составляло 25 сек. Ориентацию пленок производили при  $165^\circ$ , скорость ориентации 35 м/сек, время ориентации 120 сек, степень вытяжки пленок 3. Для разложения имеющихся в полимере перекисей пленки перед опытами прогревали в вакууме в течение 2 час. при  $140^\circ$ . Концентрация перекиси в пленках после такой обработки не превышала  $10^{-4}$  моль/л.

Облучение пленок проводили ртутной лампой низкого давления БУВ-30П, дающей в основном монохроматическое излучение с длиной волны 254 нм. Интенсивность света при необходимости изменяли с помощью калиброванных сеток. Абсолютную интенсивность падающего света измеряли ферриоксалатным актинометром [3]. Величину коэффициента поглощения алифатических гидроперекисей при длине волны 254 нм принимали равной 12 л/моль·см [4]. Концентрацию карбонильных соединений определяли методом ИК-спектроскопии по величине оптической плотности пика 1715 см<sup>-1</sup>.

Как было показано в работе [6], широкая полоса в области 1700–1800 см<sup>-1</sup> с максимумом 1715 см<sup>-1</sup> является результатом наложения полос поглощения нескольких кетонов. Авторы работы [5] в результате обработки ИК-спектров термо- и photoокисленного ПП на ЭВМ и анализа продуктов фотолиза окисленного ПП установили, что в ПП при photoокислении на воздухе образуются в основном два кетона, соответствующих положению группы C=O на конце и в середине цепи и имеющих максимумы поглощения 1718 и 1726 см<sup>-1</sup> соответственно. Для нахождения концентрации кетонов использовали значения мольных коэффициентов поглощения из низкомолекулярных аналогов — 2-метил-4-пентанона и 2,6-диметил-4-гептанона, равные в максимуме поглощения кетонов 300 л/моль·см [6].

Так как положения максимумов этих двух кетонов различаются на величину, близкую к полуширине полосы поглощения, полагали, что величина  $\epsilon_k$  при  $\nu = 1715$  см<sup>-1</sup> равна 200 л/моль·см и постоянна в ходе процесса.

Для определения толщины пленки использовали внутренний стандарт — величину оптической плотности пика 1175 см<sup>-1</sup> (колебания связей C—H). Их концентрация в ходе photoокисления менялась менее чем на 1%, поэтому величину оптической плотности пика 1175 см<sup>-1</sup> можно использовать в качестве внутреннего стандарта. Коэффициент поглощения  $\epsilon_{1175}$  для ПП составляет 125 л/моль·см [6]. Таким образом, концентрация карбонильных соединений определяется выражением

$$[K] = \frac{\epsilon_{1175}}{\epsilon_{1718}} \frac{D_{1718}}{D_{1175}} [\text{CH}] = 0,63 \frac{D_{1718}}{D_{1175}}$$

Концентрацию перекисей в полимере определяли иодометрически по методике, описанной в работе [7].

В случае, если уравнения (1) выполняются, то зависимости, полученные при разных интенсивностях света, должны укладываться на одну кривую в координатах ПООН/ПООН<sub>∞</sub> — at и K/ПООН<sub>∞</sub> — at соответственно.

Логарифмические аноморфозы этих кривых в начале процесса представляют собой прямые с наклоном, равным двум, для перекисей и трем — для карбонильных соединений. Асимптоты этих кривых пересекают ось ординат ( $\lg \alpha t = 0$ ,  $\alpha t = 1$ ) при  $\text{ПООН}/\text{ПООН}_{\infty} = 1/_{16}$  и  $K/\text{ПООН}_{\infty} = 1/_{48}$ . В конце процесса концентрация перекисей становится постоянной, соот-

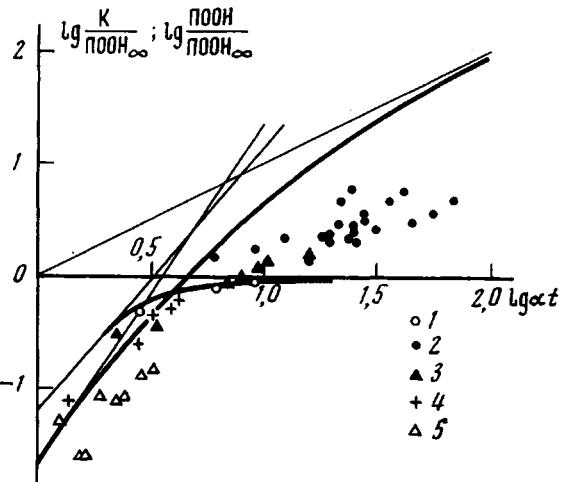


Рис. 2. Логарифмические аноморфозы кривых уравнения (1) для фотоокисления ПП светом с длиной волны 254 нм различной интенсивности при накоплении перекисных (1) и карбонильных соединений (2-5);  $I \cdot 10^{15} = 5$  (1, 2), 1,85 (3); 0,75 (4) и  $0,12 \text{ кв}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$  (5)

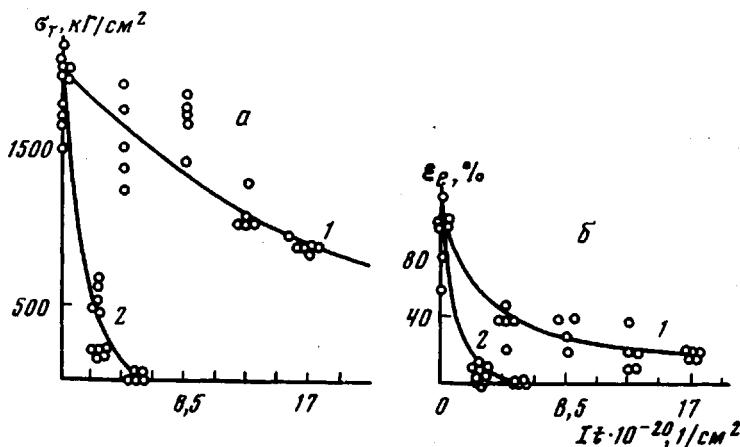


Рис. 3. Кинетические кривые изменения  $\sigma_r$  (а) и  $\epsilon_r$  (б) при фотоокислении ПП светом с длиной волны 254 нм и  $I = 5 \cdot 10^{15}$  (1) и  $5 \cdot 10^{14}$  и  $\text{кв}/\text{см}^2 \cdot \text{сек}$  (2)

ветствующая асимптота горизонтальна и совпадает с осью абсцисс, а карбонильные соединения при этом накапливаются с постоянной скоростью; наклон асимптоты, соответствующей аноморфозе, равен единице, а сама асимптота проходит через начало координат. На рис. 2 сопоставляются результаты теоретического расчета и эксперимента.

Небольшое систематическое отклонение экспериментальных данных от расчетных может быть связано с неточностью в определении абсолютной концентрации карбонильных соединений и величины  $\alpha$ . Возможной причиной отклонения от теоретической зависимости на больших глубинах превращения может быть фотораспад карбонильных соединений. Квантовый выход распада карбонильных соединений на порядок ниже, чем квантовый выход распада перекисей, а коэффициент поглощения их при длине

волны 254 нм почти тот же, что и у перекисей. Поэтому в соответствии с анализом, проведенным в [1], фотораспад карбонильных соединений начинает оказывать существенное влияние на процесс фотоокисления в этих условиях при  $\alpha t \geq 30$ , что согласуется с результатами, приведенными на рис. 2.

Таким образом, с помощью параметров, полученных независимым образом, теоретически удалось описать на количественном уровне кинетику накопления гидроперекисей и карбонильных соединений при фотоокислении ПП.

Проведенное рассмотрение показывает, что изменение любых свойств полиолефинов в ходе фотоокисления определяется не только количеством света, падающего на образец, а сложным образом зависит от интенсивности света. Это связано с уменьшением длины цепи окисления, т. е. эффективного квантового выхода образования разветвляющего продукта — гидроперекиси с ростом интенсивности света. В результате эффективность разрушения полимера в расчете на единицу энергии попадающего в него света снижается.

Этот вывод качественно подтверждается данными об изменении механических свойств ПП, приведенными на рис. 3. Видно, что падение предела прочности при растяжении  $\sigma_t$  и относительного удлинения при разрыве  $\epsilon_e$  под действием одной и той же дозы облучения менее значительно при большей интенсивности света.

Итак, представление о фотоокислении ПП как о цепной реакции с квадратичным обрывом и вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси позволяет на количественном уровне описывать кинетику накопления продуктов реакции и качественно предсказывать кинетику изменения макроскопических свойств полимера при разных интенсивностях света.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.
2. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Высокомолек. соед., A16, 1624, 1974.
3. Дж. Калверт, Дж. Питтс, Фотохимия, «Мир», 1968.
4. J. T. Martin, R. G. Norrish, Proc. Roy. Soc., A220, 322, 1953.
5. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 587, 1969.
6. G. Zerbi, L. Piseri, J. Chem. Phys., 49, 3840, 1968.
7. D. J. Carlsson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 597, 1969.

УДК 541.64:547(341+322)

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДИЕНОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

**С. В. Шумындина, Н. Х. Борисова, Э. Ф. Губанов,  
Б. Е. Иванов**

В настоящее время известны многочисленные сополимеры винилиденхлорида (ВДХ) с мономерами различного типа, однако в литературе имеются лишь патентные сведения о сополимеризации ВДХ с ненасыщенными фосфорорганическими соединениями [1] и отмечается возможность использования полимеров на их основе в качестве эффективных антиприернов [2]. Данная работа посвящена исследованию радикальной сополимеризации ВДХ сmono- и дифосфонбутадиенами: 1-диэтилфосфон-(ФБ-1), 1-бис-диэтиламинофосфон-(ФБ-2), 1-диэтилфосфиноксид-2-метилбутадиеном-1,3 (ФБ-3) и 2,3-бис-(диэтилфосфон)бутадиеном-1,3 (ФБ-4).

Фосфонбутадиены получены по методикам [3—5] и имели следующие характеристики: ФБ-1 — т. кип. 78—80°/5·10<sup>-2</sup> тор,  $n_D^{20}=1,4778$ ; ФБ-2 — т. кип. 84—86°/4·10<sup>-2</sup> тор,  $n_D^{20}=1,5020$ ; ФБ-3 — т. кип. 88—90°/2·10<sup>-2</sup> тор,  $n_D^{20}=1,5120$ ; ФБ-4 — т. кип. 142—144°/5·10<sup>-2</sup> тор,  $n_D^{20}=1,4638$ . Чистоту ФБ контролировали методами газожидкостной и тонкослойной хроматографии. ВДХ промывали 10% NaOH, водой, су-