

УДК 541.64:546.21:543(433+51)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАУЧУКОВ
ПО ОТНОШЕНИЮ К СИНГЛЕТНОМУ КИСЛОРОДУ МЕТОДАМИ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

***Н. Б. Золотой, М. Н. Кузнецова, В. Б. Иванов,
Г. В. Карпов, В. Е. Скурат, В. Я. Шляпинтох***

Изучено сенсибилизированное красителями фотоокисление каучуков в растворах и пленках. С использованием масс-спектрометрической методики измерены скорости поглощения кислорода в растворах полимеров. Определены значения констант скорости реакций синглетного кислорода со звеньями полизопрена, полибутиадиена, полихлоропрена и непредельными звеньями сополимеров бутадиена с акрилонитрилом и метилстиролом. Обнаружено, что квантовый выход образования продуктов реакции — гидроперекисей — уменьшается на порядки при переходе от жидких растворов к пленкам. Снижение квантовых выходов связано, главным образом, с уменьшением реакционной способности каучуков по отношению к синглетному кислороду.

В настоящее время получила широкое распространение гипотеза о том, что фотоокисление каучуков и резин протекает с участием синглетного кислорода [1]. Известно, что синглетный кислород может реагировать с каучуками в пленках и растворах [2—4] с образованием гидроперекисей. Однако не было количественных данных, характеризующих реакционную способность каучуков.

В данной работе определены значения констант скорости реакций ряда каучуков с синглетным кислородом в растворе, а также значения квантовых выходов образования продуктов реакции — гидроперекисей — при сенсибилизированном красителями окислении в растворах и пленках.

В работе были использованы промышленные каучуки: изопреновый СКИ марки СКИ-ЗНТП с пластичностью 0,3—0,4 и содержанием 1,4-цис-звеньев более 96%; полибутидиеновый СКБ марки СКБ-55 с пластичностью 0,57; бутадиен-стирольный СКМС марки СКМС-30АРК с вязкостью по Муни 44—52; бутадиен-нитрильный СКН марки СКН-26 с содержанием нитрила акриловой кислоты 27—30% и хлоропреновый СКХ марки наирит А с вязкостью по Муни 40—70. Эти каучуки были очищены трехкратным переосаждением метанолом из раствора в бензоле. Степень очистки от стабилизаторов и примесей контролировали по УФ- и ИК-спектрам.

Бензол, толуол и четыреххлористый углерод применяли марки х.ч.; этианол перед использованием абсолютизировали и перегоняли с дефлегматором. Иодистый калий марки х.ч., 9,10-диметил-1,2-бензантрацен, 1,3-дифенилизобензофуран, метиленовый голубой (МГ) и розовый бенгальский (РБ) использовали без дополнительной очистки.

Тонкие пленки каучуков СКИ и СКН получали на кварцевых пластинках, медленно вытягивая из 6—8%-ных растворов каучуков, содержащих добавки красителей, в смеси бензол — этианол = 7:1. После испарения растворителя получали пленки толщиной ~10 мкм. Более толстые пленки (~50 мкм) для регистрации ИК-спектров получали, выливая растворы на пластинки из кварца или CaF₂ и медленно испаряя растворитель.

Для изучения кинетики фотосенсибилизированного окисления каучуков в растворе использовали разработанную ранее масс-спектрометрическую методику исследования кинетики расходования молекулярного кислорода в процессах жидкофазного окисления [5]. Реакция происходила в проточном капиллярном микрореакторе из

стекла, облучаемом светом лампы накаливания через стеклянный светофильтр СЗС14, пропускающий свет с $300 < \lambda < 700$ нм, который поглощается только красителем. При этом измеряли изменение концентрации кислорода, растворенного в жидкости (рис. 1). Начальную скорость расходования молекулярного кислорода определяли из соотношения

$$\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right)_0 = \frac{[\text{O}_2]_0}{(I_{32})_0} \left(\frac{dI_{32}}{dt} \right)_0, \quad (1)$$

где $(I_{32})_0$ и I_{32} — интенсивности масс-спектральной линии ионов O_2^+ с массовым числом $m/e=32$, пропорциональные концентрации O_2 , в начальный и данный момент времени соответственно. Опыты с каждым из каучуков проводили при четырех различных значениях концентрации. Величину скорости поглощения кислорода раствором каучука данной концентрации определяли в нескольких опытах. В качестве растворителей использовали смеси толуол — этанол (7,7:1,0) и четыреххлористый

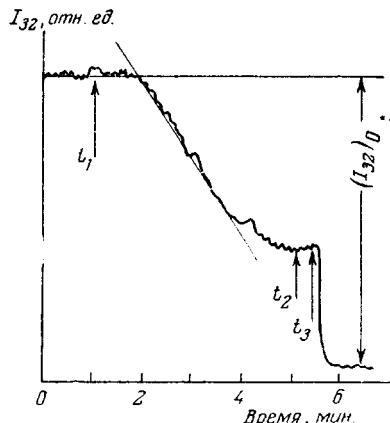


Рис. 1

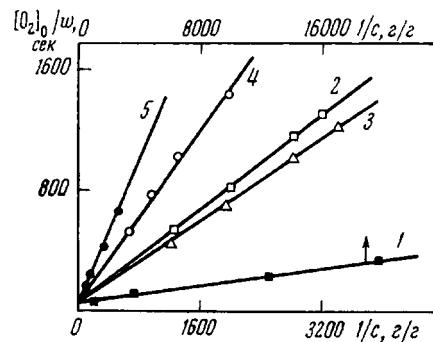


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая расходования растворенного кислорода при сенсибилизированном РБ ($c=7,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) окислении каучука СКИ ($c=8,0 \cdot 10^{-5}$ вес. долей) в смеси толуол — этанол (7,7 : 1); t_1 — момент включения света, t_2 — момент выключения света, t_3 — момент остановки потока, $(I_{32})_0$ — сигнал ионного тока, пропорциональный $[\text{O}_2]_0$

Рис. 2. Зависимость начальной скорости расходования кислорода от начальной концентрации каучуков (вес. доли) при сенсибилизированном РБ ($c=7,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) окислении каучуков:

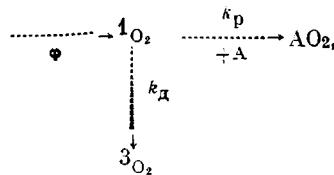
1 — СКИ, 2 — СКБ, 3 — СКМС, 4 — СКН в смеси толуол — этанол (7,7 : 1), 5 — СКХ в смеси четыреххлористый углерод — этанол (3,5 : 1)

углерод — этанол (3,5:1,0). Выбор растворителя определялся тем, что в нем должны растворяться каучук и краситель, а время жизни синглетного кислорода в нем должно быть достаточно большим. Кроме того, растворитель должен иметь низкую температуру замерзания для того, чтобы раствор не замерзал в зоне испарения.

Скорость образования гидроперекисей при окислении каучуков синглетным кислородом измеряли по методике, аналогичной той, которая применяется при анализе перекисей ПП [6]. Раствор или пленку каучука обрабатывали иодистым калием в смеси хлороформ — уксусная кислота (1:1) в атмосфере CO_2 в течение 20 мин. Концентрация образующегося иода определяли спектрофотометрически. За кинетикой окисления СКН следили также по изменению поглощения пленок в области 3450 cm^{-1} . Количество образовавшихся гидроперекисей рассчитывали в предположении, что их мольный коэффициент экстинкции в этой области равен 70, т. е. совпадает с коэффициентом экстинкции алифатических гидроперекисей [6]. За кинетикой окисления 9,10-диметил-1,2-бензантрацена и 1,3-дифенилизобензоурана следили спектрофотометрически по уменьшению оптической плотности на длинах волн 380 и 410 нм соответственно.

В качестве источника излучения использовали лампу ДРШ-500, из общего спектра испускания которой с помощью стеклянных светофильтров выделяли свет с длиной волны 546 или 548 нм. Интенсивность света определяли с помощью ферриоксалатного актинометра; квантовые выходы фотопроцессов — по начальным участкам кинетических кривых.

Окисление органических соединений синглетным кислородом описывается, как известно, следующей схемой [7]:



где Φ — квантовый выход образования синглетного кислорода, A — окисляемое соединение, AO_2 — продукт реакции, k_d — константа скорости дезактивации синглетного кислорода под действием растворителя, k_p — константа скорости реакции.

Зависимость скорости реакции w от концентрации акцептора A определяется выражением

$$w = \frac{I_{\text{погл}} \Phi k_p [A]}{k_d + k_p [A]}$$

или

$$1/w = 1/I_{\text{погл}} \Phi (1 + k_d/k_p [A]), \quad (2)$$

где $I_{\text{погл}}$ — количество света, поглощаемого красителем в единичном объеме за единицу времени.

С помощью уравнения (2) из зависимости w от концентрации окисляемого вещества можно определить значение параметра k_d/k_p .

Выражение (2) первоначально было использовано для определения значения k_d для смесей толуол — этанол и четыреххлористый углерод — этанол. Из зависимостей скорости окисления ароматического углеводорода — 9,10-диметил-1,2-бензантрацена — от его концентрации определены значения k_d/k_p , равные $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л для смеси толуол — этанол и $1,1 \cdot 10^{-4}$ для смеси четыреххлористый углерод — этанол. Для ароматических соединений, как было показано ранее, константы скорости реакций с синглетным кислородом практически не зависят от среды [8]. Поэтому при определении k_d для данных смесей можно пользоваться значением $k_p = 4,7 \cdot 10^7$ л/моль · сек для 9,10-диметил-1,2-бензантрацена в этаноле *. В соответствии с полученными результатами для смеси толуол — этанол $k_d = 3 \cdot 10^4$ сек⁻¹, для смеси четыреххлористый углерод — этанол — $5 \cdot 10^3$ сек⁻¹. Величина k_d для смеси толуол — этанол практически совпадает с $k_d = 3 \cdot 10^4$ сек⁻¹ для смеси бензол — этанол (8 : 1) [9].

Используя уравнение (2), были определены значения k_p для различных каучуков в растворах. На рис. 2 приведены зависимости определяемых по поглощению кислорода величин $[O_2]_0/w$ от $1/[A]$. Выполнение соотношения (2) свидетельствует о том, что реакция протекает по схеме, приведенной выше. Из значений угловых коэффициентов прямых и величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, которые рассчитывали методом наименьших квадратов, найдены значения k_d/k_p . С использованием полученных ранее значений k_d определены величины k_p для каучуков (таблица). В таблице приведены также значения k_p для реакций ${}^1\text{O}_2$ с низкомолекулярными соединениями, моделирующими звенья каучуков.

Как следует из полученных результатов, константы скорости для каучуков близки по величине к константам скорости для модельных соединений. Увеличение реакционной способности каучуков при введении электронодонорного заместителя и уменьшение при введении электроноакцепторного свидетельствует о важной роли в процессе окисления донорно-акцепторных взаимодействий, в которых синглетный кислород выступает как акцептор электронов.

* Это значение получено нами из данных по соотношению между скоростями окисления этого соединения и 1,3-дифенилизобензофурана, для которого константа скорости реакции равна $1 \cdot 10^9$ л/моль · сек [10].

В соответствии со схемой реакции окисления каучуков синглетным кислородом, квантовый выход следующим образом зависит от концентрации звеньев каучука, содержащих двойные связи:

$$\Phi = \varphi \frac{k_p c}{k_d + k_p c}, \quad (3)$$

где Φ — квантовый выход реакции, c — концентрация звеньев каучука, содержащих двойные связи.

Квантовый выход образования гидроперекисей в смеси бензол — этанол (7 : 1) при облучении раствора СКИ концентрации 10 г/л в присутствии РБ ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) светом $\lambda=546$ нм равен 0,4. В соответствии с полученными нами данными о реакционной способности каучуков в растворе при данной концентрации каучука величина $k_p c$ существенно больше, чем k_d , в реакцию вступает почти весь образующийся синглетный кислород и $\Phi \approx \varphi$, поэтому экспериментально определяемая величина близка к 0,5 — величине φ для РБ в растворе [9].

Константы скорости реакций каучуков * и олефинов
с синглетным кислородом

Каучук	k_p^{**} , л/моль·сек	Олефин	k_p^{***} , л/моль·сек	Литература
СКИ	$1 \cdot 10^6$	2-Метил-2-пентен в трет.бутиловом спирте	$6 \cdot 10^5$	[11]
СКБ	$1 \cdot 10^5$	2-Гексен в метаноле	$6,5 \cdot 10^4$	[12]
СКМС	$2 \cdot 10^5$			
СКН	$1 \cdot 10^5$			
СКХ	$1 \cdot 10^4$			

* k_p для СКИ, СКБ, СКМС и СКН в смеси толуол — этанол (7,7:1), для СКХ — в смеси четыреххлористый углерод — этанол (3,5:1).

** Значения k_p (для звена с двойной связью) для каучуков определены с погрешностью 50%. Большая величина погрешности связана с необходимостью определять по значениям величины $[O_2]_0/v$, измеряемым с погрешностью $\sim 10\%$, малые величины $[O_2]_0/v$ пред (экстраполяцией к $1/c=0$).

*** k_p 2-метил-2-пентена рассчитана по относительному значению на основе $k_d = 3 \cdot 10^4$ сек⁻¹, 2-гексена — на основе $k_p = 4 \cdot 10^7$ л/моль·сек для 2,3-диметилбутена-2.

Квантовый выход образования гидроперекисей при сенсибилизированном РБ (концентрация красителя $7 \cdot 10^{-4}$ моль/л) окислении пленок СКИ значительно ниже и составляет лишь 0,004. Квантовый выход образования гидроперекисей при сенсибилизированном МГ ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) окислении пленок СКН значительно больше и составляет 0,04, хотя в растворе СКН окисляется медленнее, чем СКИ. Таким образом, значения квантовых выходов окисления каучуков в пленках значительно ниже, чем в растворах. Это явление нельзя объяснить уменьшением квантового выхода образования синглетного кислорода в пленках, так как точно в тех же условиях сенсибилизированное окисление ароматических соединений — 1,3-дифенилизо-бензофурана в СКИ (концентрация акцептора 0,11 моль/л) и 9,10-диметил-1,2-бензантрацена в СКИ (концентрация 0,17 моль/л) — происходит с высоким квантовым выходом, равным 0,4. При выбранных концентрациях акцепторов кинетика их расходования соответствует нулевому порядку, т. е. практически весь образующийся синглетный кислород вступает в химическую реакцию с акцептором. Поэтому квантовый выход образования синглетного кислорода должен быть равен квантовому выходу окисления акцептора.

Малый квантовый выход окисления пленок каучуков нельзя также объяснить большой величиной k_d , так как в соответствии с уравнением (3),

которое, вероятно, выполняется и для твердых растворов в том случае, если k_p сохраняет те же значения, что и в жидких растворах, необходимо, чтобы для СКИ $k_d = 5 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1}$, а для СКН — $3 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$. Эти величины на порядки больше, чем k_d для любых известных растворителей [13]. Предположение о том, что двойные связи каучука не только взаимодействуют с ${}^1\text{O}_2$, но и тушат ${}^1\text{O}_2$ (с константой скорости k_t), также не может объяснить столь высокие значения k_d . Действительно величина квантового выхода окисления концентрированных растворов каучуков близка к величине квантового выхода образования синглетного кислорода в системе. Следовательно, для растворов каучуков $k_t \leq k_p$ и величина k_{tc} , характеризующая процесс тушения синглетного кислорода непредельными звенями в каучуке для СКИ, не превышает существенно $1 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$. Поэтому снижение квантового выхода окисления каучука СКН в пленках на порядок, а СКИ на два порядка, по сравнению с предельным квантовым выходом в растворах, указывает на значительное уменьшение реакционной способности каучуков при переходе от растворов к полимерной матрице.

Недавно было показано [14], что реакционная способность ароматических соединений по отношению к синглетному кислороду снижается при уменьшении молекулярной подвижности в полимерной матрице при переходе через температуру стеклования. Наблюдаемое нами снижение реакционной способности каучуков, очевидно, не связано с подобным изменением молекулярной подвижности, вследствие того, что температура стеклования каучуков значительно ниже комнатной. Уменьшение реакционной способности каучуков нельзя объяснить влиянием полярности среды, так как известно, что реакционная способность олефинов по отношению к синглетному кислороду мало зависит от природы растворителя [15].

Снижение реакционной способности каучуков при переходе от жидких растворов к пленкам может, вероятно, быть причиной уменьшения роли синглетного кислорода в процессах фотоокисления полимеров, содержащих двойные связи, по сравнению с процессами окисления их низкомолекулярных аналогов.

Авторы выражают признательность Э. Ф. Брину за составление программы для обработки результатов измерений на ЭВМ методом наименьших квадратов и участие в обсуждении некоторых результатов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Carlson, D. M. Wiles, Rubber Chem. and Technol., 47, 991, 1974.
2. A. K. Brack, C. L. Tayler, K. E. Russel, J. K. S. Wan, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1505, 1974.
3. M. L. Kaplan, P. A. Kelleher, Rubber Chem. and Technol., 45, 423, 1972.
4. T. Mill, K. C. Irwin, F. R. Mayo, Rubber Chem. and Technol., 41, 296, 1968.
5. H. Б. Золотой, Г. В. Карпов, В. Е. Скурат, Кинетика и катализ, 16, 1415, 1975.
6. D. J. Carlson, D. M. Wiles, Macromolecules, 2, 596, 1969.
7. R. P. Wayne, Advances Photochem., 7, 311, 1969.
8. B. Stevens, S. R. Perez, Molec. Photochem., 6, 1, 1974.
9. V. B. Ivanov, V. Ya. Shlyapintokh, O. M. Khvostach, A. B. Shapiro, E. A. Rosantzev, J. Photochem., 4, 2, 1976.
10. R. H. Young, D. Brewer, R. A. Keller, J. Amer. Chem. Soc., 95, 375, 1973.
11. K. R. Kopecky, H. J. Reich, Canad. J. Chem., 43, 2265, 1965.
12. R. Higgins, C. S. Foote, H. Cheng, Advances Chem. Ser., Washington, N 77, 1968, 102.
13. P. B. Merkel, D. R. Kearns, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7244, 1972.
14. Е. В. Быстрицкая, О. Н. Карпухин, Докл. АН СССР, 221, 1100, 1975.
15. C. S. Foote, R. W. Denny, J. Amer. Chem. Soc., 93, 5168, 1971.