

и в радиационно-химическом процессе инициирование привитой полимеризации может происходить на радикалах SiO^\cdot в момент их образования.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
16 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, И. Ю. Бабкин, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973, стр. 108.
2. А. А. Качан, В. А. Шрубович, Фотохимическое модифицирование синтетических полимеров, «Наукова думка», 1973.
3. Н. И. Лицов, Л. А. Негиевич, А. А. Качан, Ж. физ. химии, 49, 1160, 1975.
4. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1971.
5. А. А. Качан, А. Я. Темкин, Высокомолек. соед., Б9, 70, 1967.
6. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 122; А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, П. В. Зимаков, там же, стр. 114.

УДК 541 (64 + 127 + 14)

КИНЕТИКА ФОТООКИСЛЕНИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА

Е. М. Слободецкая, О. Н. Карпухин, В. В. Америк

Пространственно-затрудненные фенолы находят широкое применение в качестве термостабилизаторов [1], однако известно, что и сами фенолы, и продукты их превращения являются фотохимически активными веществами и сенсибилизируют превращения полимеров [2]. Поэтому при исследовании фотоокисления полимеров в присутствии фенолов надо учитывать не только ингибирующее действие антиоксиданта, но и его инициирующую способность. Надо учитывать, кроме того, инициирующую активность продуктов превращения ингибиторов. Так, например, в работе [3] показано, что образующийся при окислении ионола метиленхинон может дегидрировать декан, увеличивая при этом скорость инициирования.

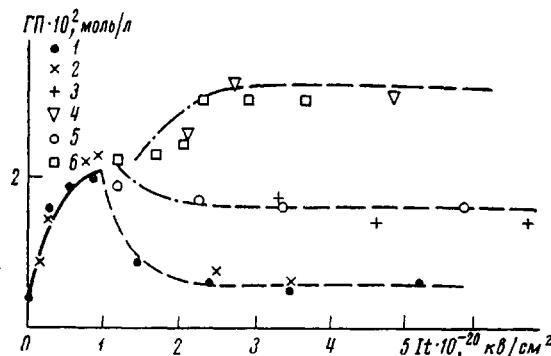
В нашей работе [4] было изучено фотопревращение термостабилизатора метилокса (метиловый эфир β -(4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенил)пропионовой кислоты) в ПП. Было показано, что при фотоокислении метилокса образуется два разных фотохимически активных продукта А и В. А поглощает свет в более длинноволновой части спектра, чем метилокс, и многие его характеристики (форма спектра поглощения, квантовый выход фоторазрушения) соответствуют 2,6-ди-трет.бутил-4-метилметиленхинону (МХ). Продукт А сенсибилизирует фоторазрушение метилокса. Под действием света продукты А и В разрушаются с разными квантовыми выходами, при больших дозах облучения оба продукта расходятся практически полностью, и образец «просветляется», переставая поглощать свет с $\lambda > 220 \text{ нм}$.

В настоящей работе рассматриваются особенности кинетики фотоокисления ПП, содержащего метилокс и возможные продукты его превращения. Показано, что после израсходования фенола концентрация гидроперекиси в ПП изменяется в соответствии с кинетической схемой фотоокисления чистого ПП [5], содержащего некоторую концентрацию гидроперекиси.

В работе использовали ориентированные прозрачные пленки толщиной 20 мкм из чистого изотактического ПП производства Московского нефтеперерабатывающего завода. Характеристики пленок и условия их приготовления описаны в работе [4]. В пленки ПП метилокс вводили в парах по методике [4]. Образцы облучали монохро-

матическим светом ртутной лампы низкого давления ($\lambda = 254 \text{ нм}$). В связи с тем, что иногда оптическая плотность на длине волн облучения была достаточно высока, образцы в этих случаях облучали с двух сторон для более равномерного распределения интенсивности света по толщине образца. Оптическая плотность образца никогда не превышала 0,3. Количественные измерения концентрации добавок в пленках ПП проводили методом УФ-спектроскопии. Спектры поглощения в видимой и УФ-областях спектра регистрировали на спектрофотометре Specord. Из-за значительного рассеяния света образцами, концентрацию добавок определяли методом базовой линии по величине оптической плотности в максимуме их поглощения. Для определения абсолютных концентраций добавок в пленках использовали значения их мольных коэффициентов поглощения в растворе гептана. Концентрацию перекисей определяли иодометрически по методике [4].

Как было показано ранее [4], при фоторазрушении метилокса в ПП накапливается гидроперекись (ГП). Концентрация ГП к моменту практи-



Кинетика изменения концентрации гидроперекиси в ходе фотоокисления ПП, содержащего 0,45 моль/л метилокса при облучении ртутной лампой низкого давления с $I \cdot 10^{15} = 4$ (1, 2), 1,4 (3, 5) и 0,7 (4, 6) кВ/см²·сек; пунктир — расчетные кривые; при получении кривых 3 и 4 доза 1,2 · 10²⁰ кВ/см² достигалась при $I = 4 \cdot 10^{15}$ кВ/см²·сек

чески полного израсходования метилокса примерно на порядок ниже концентрации фотолизованного фенола. Можно предположить, что ГП образуется одновременно с одним из продуктов фоторазрушения метилокса или непосредственно из этого продукта. Промежуточным продуктом фоторазрушения метилокса А может быть МХ, как было предположено в [4]. По данным работы [3] МХ может быть инициатором при термоокислении декана. При облучении светом с длиной волны $\lambda > 300 \text{ нм}$ ПП, содержащего добавки МХ, наблюдали накопление перекисей в образце. Следовательно, МХ может быть ответствен и за накопление перекиси в ПП. Если предположить, что продукт А действительно является МХ, то по данным работы [4] можно определить его абсолютную концентрацию. В этом случае оказывается, что концентрации образующегося в ходе всего процесса А и ГП оказываются близкими по величине. Это свидетельствует о том, что образование ГП происходит параллельно с образованием А или непосредственно из А. После израсходования фенола на ~90% фотоокисление ПП идет так же, как окисление чистого ПП с повышенной исходной концентрацией гидроперекиси Π_0 , т. е. фотохимической активностью метилокса и остающихся продуктов его превращения можно пренебречь.

Расчет кинетической кривой изменения концентрации перекиси проводили в соответствии с кинетической схемой фотоокисления ПП, представляющего собой цепную реакцию с вырожденным фоторазветвлением на гидроперекиси [5]

$$\Pi = \Pi_\infty \left(1 - \left(1 - \sqrt{\frac{\Pi_0}{\Pi_\infty}} \right) e^{-at/4} \right)^2, \quad (1)$$

где $\Pi_\infty = 4 k_{\text{пр}}^2 \text{ПН}^2/\alpha k_0$ — стационарная концентрация перекиси, моль/л; $k_{\text{пр}}$ и k_0 — константы скоростей реакций продолжения и обрыва цепей соответственно, л/моль·сек; $\alpha = 2 \int_{\lambda} \epsilon I d\lambda$ (ϵ — мольный коэффициент поглощения гидроперекиси, л/моль·см; I — интенсивность света, кв/см²·сек; α — вероятность распада гидроперекиси при поглощении кванта света). Изложенное выше иллюстрируется данными рисунка, где приведены кинетические кривые накопления перекиси в образцах ПП, содержащего 0,15 моль/л метилокса. Образцы облучали светом разной интенсивности с $\lambda = 254 \text{ нм}$ до дозы 10^{20} кв/см^2 , при этом метилокс расходуется более чем на 90 %. Далее облучение проводили светом той же или другой интенсивности. При интенсивности света $I = 4 \cdot 10^{15} \text{ кв/см}^2 \cdot \text{сек}$ дозы облучения 10^{20} кв/см^2 оказывается достаточно для того, чтобы можно было пренебречь сенсибилизирующими и ингибирующими активностью метилокса и продуктов его фотопревращения. В дальнейшем изменение концентрации перекисных соединений удовлетворительно описывается уравнением (1). При меньших интенсивностях света, для того чтобы выполнялось уравнение (1), доза предварительного облучения должна быть увеличена (на 40 % при уменьшении I в 6 раз). Это, по-видимому, связано с тем, что при меньших скоростях инициирования ингибирующая способность метилокса остается существенной при меньших его концентрациях. При этом, как видно из рисунка, в зависимости от интенсивности света может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение концентрации ГП после полного израсходования метилокса и, в соответствии с выражением (1), стационарная концентрация гидроперекиси обратно пропорциональна I . Все это свидетельствует о том, что после полного израсходования метилокса в ПП отсутствуют какие-либо продукты, сенсибилизирующие его окисление.

Таким образом, термостабилизатор, метилокс, сенсибилизирует фотоокисление ПП. При его фоторазложении в ПП накапливаются перекисные соединения, а после его разрушения фотоокисление ПП идет так же, как окисление чистого полимера, содержащего исходную концентрацию ГП.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Scott, *Atmospheric oxidation and antioxidants*, Amsterdam, 1965.
2. И. Н. Морозова, Л. В. Самсонова, В. И. Гольденберг, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед. A16, 1620, 1974.
3. Г. С. Попова, Диссертация, 1975.
4. Е. М. Слободецкая, М. Г. Воробьев, О. Н. Карпухин, Высокомолек. соед. A17, 1533, 1975.
5. О. Н. Карпухин, Е. М. Слободецкая, Успехи химии, 42, 391, 1973.