

УДК 541.64 : 537.531

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ  
БЛОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА ПОСЛЕ  $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ  
МАЛЫМИ ДОЗАМИ**

**Мышковский В. И., Семененко Э. И.**

Представлены результаты исследования процессов термического разложения блочного ПС медицинского назначения, облученного стерилизующей дозой 2,5 Мрад, методами пиролитической газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Показано, что термическое разложение протекает в две стадии с разными эффективными энергиями активации и параллельно по двум направлениям: распад до мономера (деполимеризация) и с образованием продуктов с более высокой, чем у мономера, молекулярной массой (термическая деструкция). Облучение в вакууме существенно не сказывается на механизме термического разложения ПС. В случае облучения на воздухе развивающиеся в полимере радиационно-окислительные процессы оказывают различные влияния на деполимеризацию и термическую деструкцию. Предложен возможный механизм процессов деструкции и деполимеризации, а также дано объяснение изменению энергий активации термического разложения у облученного ПС по сравнению с исходным.

Изучению термического разложения ПС посвящено значительное количество работ [1–7]. Однако до настоящего времени нет общепринятой однозначной картины механизма этого процесса. Противоречивость выводов относительно протекания реакций деполимеризации и деструкции можно объяснить как сложностью самого многостадийного процесса пиролиза ПС, так и разнообразием экспериментальных приемов его изучения [5, 7], во многих случаях приводящих к принципиально различным результатам. Влияние ионизирующего излучения (и в особенности малых доз) на протекание термического разложения ПС практически вообще не изучено [8].

Цель настоящей работы — изучение кинетики и состава продуктов термического разложения блочного ПС медицинского назначения марки Д, облученного стерилизующими дозами  $\gamma$ -излучения.

В работе использовали нефракционированный и нестабилизированный блочный ПС с молекулярной массой 500 000, теплостойкость по Мартенсу не менее 78°. Эксперименты проводили на пленках, полученных из раствора в хлороформе. Опытным путем была определена оптимальная толщина образцов (130–150 мкм) и величина навески (1,3–2 мг), при которых скорость деструкции не осложнялась диффузионными явлениями.

Пиролиз проводили с использованием пиролитической приставки к газовому хроматографу «Цвет». Образец помещали в специальную лодочку, которую с помощью штока вводили в предварительно нагретую до 375 или 400° кварцевую трубку, где и происходило термическое разложение образца полимера. Пиролизу подвергали как исходные пленки ПС, так и пленки, облученные  $\gamma$ -лучами на воздухе и в вакууме ( $10^{-3}$  тор).

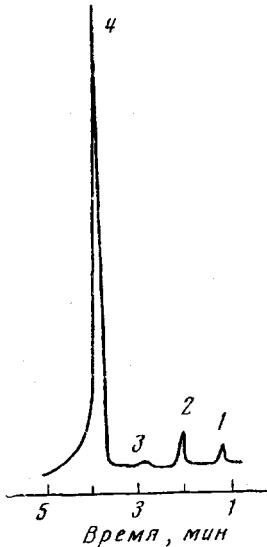
Анализ продуктов деструкции проводили с помощью газового хроматографа «Цвет-4». Для разделения летучих продуктов пиролиза использовали стальную хрома-

тографическую колонку длиной 2 м, содержащую 20% трикрезилфосфата на целите, температура разделения 120°, скорость газа-носителя (гелий) 60 см<sup>3</sup>/мин.

Для разделения жидких продуктов пиролиза использовали колонку с 5% SE-30 на хроматоне N-AWDMCS. Температура колонки 240°, температура испарителя 280°, скорость газа-носителя 70 см<sup>3</sup>/мин.

Определение газообразных продуктов, выделяющихся из ПС при γ-облучении, проводили на системе колонок длиной 9,4 м, содержащих 20% β-β'-тиодипропионитрила на носителе (6 м), 20% ПЭГ-1500 на носителе (6 м) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,4 м). Температура колонок 60°, скорость газа-носителя 40 см<sup>3</sup>/мин [9].

Рис. 1. Хроматограмма летучих продуктов термической деструкции ПС при 400° и продолжительности пиролиза 120 сек.: 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – стирол



Детектор – ионизационно-пламенный. Параллельно с газохроматографическим определением продуктов разложения ПС проводили также запись ИК-спектров остатков пиролизованных образцов и жидкой фракции пиролиза на спектрофотометре Рве Unicam SP-1000.

Облучение образцов ПС проводили на установке МРХ-гамма-25М дозой 2,5 Мрад при мощности в 1,1 Мрад/час, затем часть образцов выдерживали в течение 1 суток при 60° для устранения влияния пост-эффектов и облучали повторно той же дозой. После облучения на воздухе иодометрически определяли содержание гидроперекисных групп [10]. Снимали ЭПР-спектры образцов ПС, подвергнутых облучению при –190°. Спектр записывали как при температуре жидкого азота, так и после разогрева образца в течение 1 мин. до 20°.

Исследование кинетики и изучение продуктов пиролиза проводили при 375 и 400°. По хроматограммам определяли зависимость выхода мономера (% от величины навески образца) и общей потери веса образца от продолжительности пиролиза.

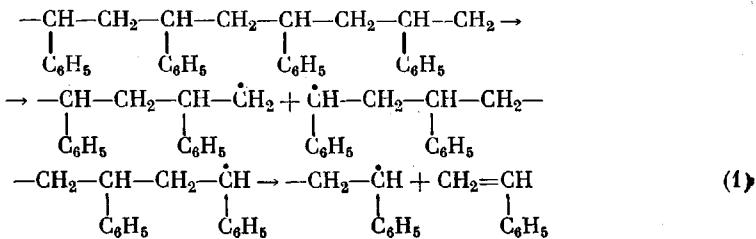
Эффективную энергию активации процессов деполимеризации (по величине стирольных пиков) и энергию активации термической деструкции (по потере в весе) определяли по уравнению Аррениуса

$$E = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\ln k_2 - \ln k_1)$$

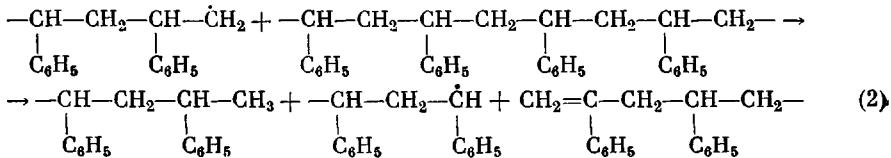
На рис. 1 показана типичная хроматограмма летучих продуктов, образующихся при пиролизе блочного ПС. Видно, что основным продуктом является мономер. Кроме стирола в небольших количествах выделяются бензол, толуол и этилбензол. Наряду с летучими компонентами выделяется некоторое количество веществ, не летучих при температуре эксперимента. По-видимому, это олигомеры стирола [5].

Процесс термического разложения ПС начинается с образования свободных радикалов вследствие разрыва связи С–С. Свободные радикалы, образовавшиеся на стадии инициирования, могут участвовать в двух конкурирующих реакциях:

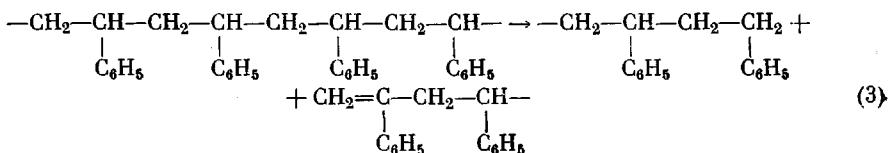
распад по цепному механизму до мономера



свободно-радикальный перенос реакционного центра



Расщепление основной цепи может также сопровождаться переносом водорода



На рис. 2 представлены кинетические кривые зависимости суммарной потери веса (% от веса исходного образца) и выхода мономера от продолжительности пиролиза  $\tau$ .

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что ход кинетических кривых, полученных при пиролизе образцов ПС как необлученных, так и облученных в вакууме, полностью совпадает. Это совпадение имеет место на рис. 2, иллюстрирующем протекание процессов деструкции и деполимеризации соответственно. В то же время облучение дозой 2,5 Мрад на воздухе приводит к заметному увеличению скорости протекания обоих процессов. Кинетические кривые на рис. 2 имеют характерные изломы, указывающие на многостадийность и сложность протекающих процессов при пиролизе ПС.

Для эффективной энергии активации термической деструкции и деполимеризации получены два значения. На начальной стадии энергия активации термической деструкции необлученного ПС и облученного в вакууме  $E_a^I$  составляет 24 ккал/моль, а энергия активации деполимеризации в тех же условиях  $E_{dep}^I = 24,6$  ккал/моль.

После потери образцами веса на 10–15 % от исходного  $E_a^{II}$  увеличивается до 56 ккал/моль. Значение  $E_{dep}^{II}$  также возрастает.

Такая двухстадийность может быть объяснена наличием в полимере слабых связей, которые в первую очередь подвергаются распаду [7].

В случае пиролиза ПС, облученного дозой 2,5 Мрад на воздухе,  $E_{dep}^I = 33$  ккал/моль, а  $E_a^I$  остается такой же, как и в случае необлученных или облученных в вакууме образцов. Такое повышение энергии активации деполимеризации может быть объяснено протеканием процессов радиационного окисления образцов ПС, при которых образуются перекисные соединения. Концентрацию гидроперекиси определяли по формуле

$$[\text{ROOH}] = \frac{(D-D_1)V}{elm},$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора с окисленным образцом полимера;  $D_1$  — оптическая плотность раствора с исходным образцом полимера;

$\varepsilon$  — коэффициент экстинкции при  $\lambda=360$  нм;  $l$  — толщина кюветы;  
 $V$  — объем раствора;  $m$  — навеска полимера.

Результаты приведены ниже.

Время пиролиза, сек.	0	20	45
Концентрация гидроперекисей $c \cdot 10^5$ , моль/кг	1,3	0,9	0,3

После 45 сек. пиролиза гидроперекисные группы практически отсутствуют. Следовательно, в этой области времен деструкции характер термического разложения ПС может соответствовать стадии разрыва слабых (гидроперекисных) связей, распределенных по полимерной цепи. Образование гидроперекисных групп подтверждается также данными ЭПР. При

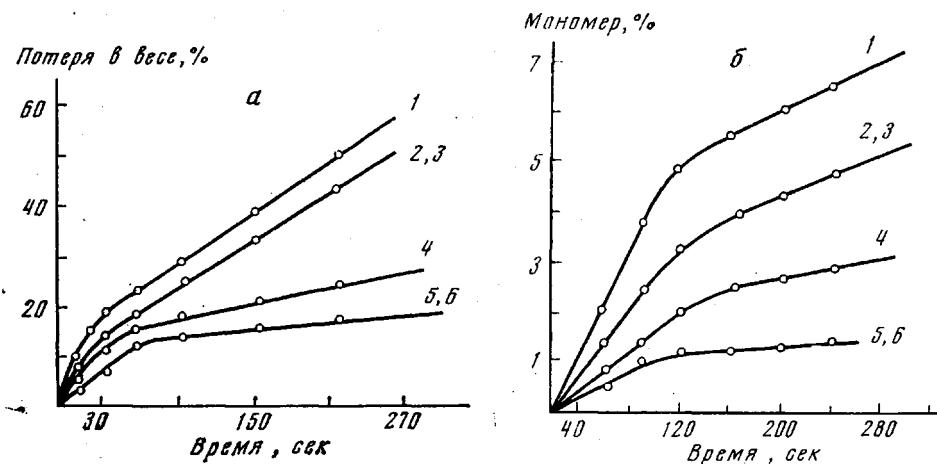
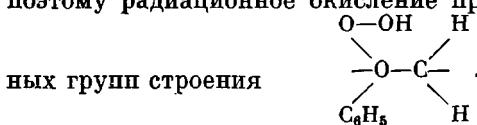
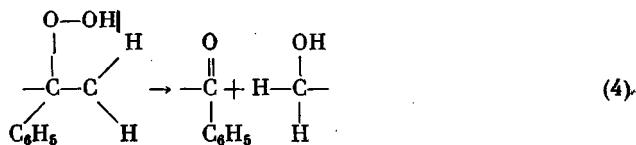


Рис. 2. Кинетические кривые деструкции (а) и деполимеризации (б) ПС облученных на воздухе (1, 4) и в вакууме дозой 2,5 Мрад (2, 5) и необлученных образцов ПС (3, 6) при 400 (1-3) и 375° (4-6)

—196° наблюдается обычный для ароматических углеводородов спектр — суперпозиция циклогександиенильного радикала и радикала, образовавшегося при отрыве атома водорода от полимерной цепочки, а также небольшой анизотропный сигнал, характерный для перекисных радикалов [11]. После разогрева наблюдается гибель всех углеводородных радикалов и появляется четкий, интенсивный анизотропный сигнал. Углеводородные радикалы подобного типа в ПС стабильны и сохраняются при комнатной температуре в вакууме в течение нескольких часов. Следовательно, их исчезновение можно объяснить присоединением кислорода и превращением в перекисные радикалы. В дальнейшем мигрирующий вдоль макромолекулы водород реагирует с перекисным радикалом, образуя гидроперекисные группы. Отрыв водорода от макромолекулы ПС происходит у третичного атома углерода (энергия связи C—H здесь наименьшая), поэтому радиационное окисление приводит к образованию гидроперекис-



При распаде гидроперекисной группы, присоединенной у третичного атома углерода, происходит разрыв главной цепи полимера



Подтверждением протекания деструкции по этому механизму является наличие полос поглощения в области  $1730\text{ cm}^{-1}$  ИК-спектра жидких продуктов пиролиза ПС на воздухе, которые можно отнести к кетогруппе в  $\text{--C=O}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5$ . При разрыве цепи по указанному механизму образования моно-

мера не происходит, поэтому протекание реакций деполимеризации требует преодоления более высокого энергетического барьера. Кроме того, при пиролизе в воздушной среде в ИК-спектрах остатков пиролиза обнаруживается четкая полоса поглощения в области  $1630\text{ cm}^{-1}$ , которую можно отнести к двойной связи  $\text{CH}_2=\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}}$ . Этой полосы нет в спектре остатков пиролиза ПС в инертной среде (гелий). Наличие указанной полосы поглощения в ИК-спектре подтверждает протекание в присутствии кислорода более глубоких процессов деструкции, возможно параллельное протекание реакций (1) и (2).

На второй стадии у облученных на воздухе образцов ПС эффективная энергия активации деполимеризации понижается до  $23\text{ ккал/моль}$ , а эффективная энергия активации термической деструкции составляет  $30\text{ ккал/моль}$ . Снижение энергии активации деполимеризации на второй стадии процесса может быть объяснено исчерпанием перекисных соединений, образовавшихся в результате радиационного окисления, на первой стадии ( $\tau \leqslant 80-90$  сек.) и развитием процессов разрушения цепей полимера при больших временах пиролиза до мономера, как это наблюдается в случае необлученного или облученного в вакууме ПС.

Однако значение энергии активации при этом практически совпадает с величиной энергии активации деполимеризации необлученного и облученного в вакууме ПС на начальной стадии кинетической кривой. Дать точное объяснение причин наблюдаемого явления, исходя из имеющихся экспериментальных данных, не представляется возможным. Однако можно предположить, что облучение на воздухе приводит к образованию в полимере значительного количества слабых связей, облегчающих разрушение молекул полимера. Это приводит к снижению энергии активации как деполимеризации, так и деструкции по сравнению с вариантом пиролиза необлученного и облученного в вакууме блочного ПС.

Кроме того, некоторое объяснение механизма термического разложения стирола после облучения могут дать результаты исследования летучих продуктов радиолиза при последовательном облучении образцов ПС дозами в  $2,5\text{ Mrad}$  (рис. 3). Как видно из рисунка, при последовательном облучении количество углеводородов в продуктах радиолиза монотонно снижается.

Необходимо отметить, что образование газообразных продуктов (углеводороды,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) наблюдается только при облучении на воздухе.

Поскольку нет оснований ожидать в блочном ПС значительной разветвленности, то образование углеводородов можно объяснить отрывом концевых групп макромолекул. Повторный пиролиз при  $500^\circ$  жидкой фракции, полученной из облученного и необлученного ПС при пиролизе в условиях, описанных выше, подтверждает это предположение. Количество стирола и этилбензола при повторном пиролизе уменьшается, а выход толуола и бензола соответственно увеличивается.

Для бензола, толуола, этилбензола, стирола выход (%) составляет  $8,86; 3,15; 27,5; 68,5$  для необлученных и  $3,3; 9,6; 23,6; 63,5$  — для облученных образцов соответственно.

Отрыв концевых групп от полистирольной молекулы при облучении затрудняет реакцию передачи цепи. Если отрываемый атом водорода находится внутри полимерной цепи, то переход молекула — радикал связан с перемещением участка полимерной цепи. При этом необходимо иметь в виду, что подвижность макромолекул ПС резко снижается после облу-

чения в результате образования поперечных сшивок. Это неизбежно приводит к повышению энергии активации передачи цепи в процессе термической деструкции и делает более вероятным радикальный распад димономера.

Радикационно-окислительные реакции и отрыв концевых групп при облучении на воздухе ведут к таким существенным изменениям в энергиях активации и скоростях процессов термической деполимеризации и деструкции ПС.

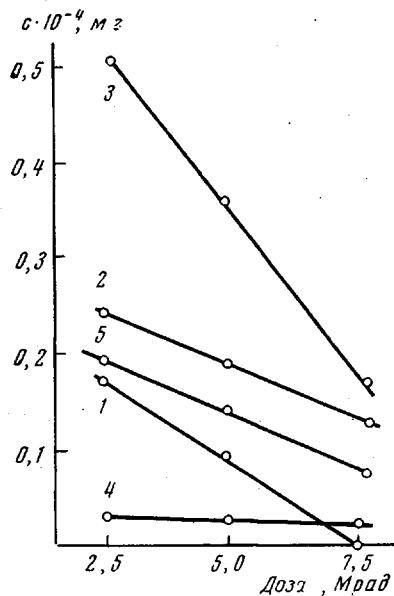


Рис. 3

Рис. 3. Изменение углеводородного состава продуктов радиолиза блочно-го ПС в зависимости от величины дозы  $\gamma$ -облучения при последовательном облучении дозами по 2,5 Мрад:

1 —  $\text{CH}_4$ ; 2 —  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; 3 —  $\text{C}_3\text{H}_8$ ; 4 —  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ; 5 —  $\text{C}_6\text{H}_{14}$

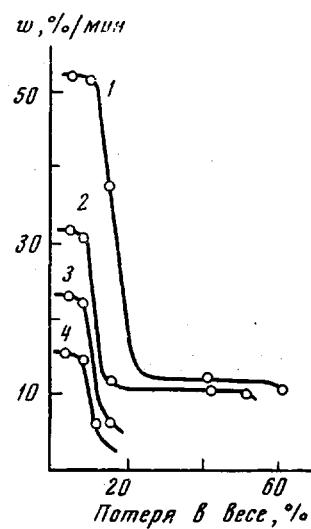


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости изотермической деструкции блочного ПС от потери в весе при 375 и 400°; обозначения кривых те же, что и на рис. 2

Уменьшение количества выделяющихся углеводородов при последовательном облучении ПС одной и той же дозой показывает сокращение вероятности отрыва концевых групп по мере расходования их первоначального количества.

На рис. 4 показана зависимость скорости изотермической деструкции от глубины превращения. Как видно, кривые имеют характерные плато в начале (до 10% превращения) и в средней части кинетической кривой (в интервале от 15 до 50%). Образование плато на кривых скоростей деструкции можно объяснить разрушением вначале слабых связей (первое плато), а затем на среднем участке существованием определенного динамического равновесия, когда скорость образования новых концевых групп в результате разрыва цепей уравновешивается скоростью их исчезновения вследствие полного цепного распада макрорадикалов. Участкам кинетических кривых, имеющим плато, соответствует нулевой порядок реакции.

Следует отметить, что существование плато на кривых зависимости скорости деструкции ПС от глубины превращения было отмечено ранее в работах [7, 10]. Однако из-за особенностей использованных методик эксперимента авторы не могли исследовать начальные участки кинети-

ческих кривых (десятки секунд), которые имеют чрезвычайно большое значение для выяснения деталей, связанных с инициированием реакций разрыва макромолекул.

Состав фракции продуктов пиролиза, летучей при температуре пиролиза, но жидкой при комнатной температуре, довольно сложен. Достаточно указать на то, что хроматограмма этой смеси обнаруживает более 20 пиков. Скорее всего, это димеры, тримеры и т. д., а также более тяжелые осколки макромолекул и кислородсодержащие продукты радиационного окисления. Анализ этих продуктов методами хроматографии, молекулярной спектроскопии и масс-спектрометрии является предметом дальнейших исследований.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию  
23 XII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. J. Knight, J. Polymer Sci., B5, 855, 1967.
2. F. A. Leman, Analyt. Chem., 33, № 6, 1961.
3. S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Standards, A66, 401, 1962.
4. S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 9, 133, 1952.
5. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
6. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
7. S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Standards, A66, 307, 1962.
8. Т. Муинов, Докл. АН ТаджССР, 1970, № 11, 13.
9. Э. И. Семененко, В. И. Мышковский, В. А. Вобликова, В. Р. Вендилло, Пласт. массы, 1973, № 5, 30.
10. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., B16, 350, 1974.
11. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Высокомолек. соед., A9, 789, 1967.