

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1978

УДК 541(64+15+127)

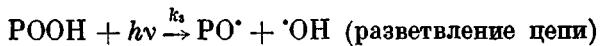
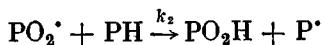
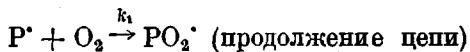
## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТООКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИЕНОВ

*Иванов В. Б., Кузнецова М. Н., Ангерт Л. Г.,  
Шляпинтох В. Я.*

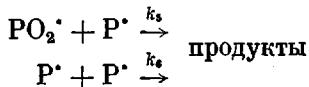
Изучено фотоокисление полиизопренового (СКИ) и полибутадиенового (СКД) каучуков, а также СКИ, вулканизированного тетраметилтиурамдисульфидом. Показано, что фотоокисление СКИ протекает как процесс с вырожденным разветвлением на гидроперекиси и с формально-линейным обрывом цепи. Сенсибилизированное окисление вулканизата на основе СКИ также представляет собой процесс с линейным обрывом цепи, однако длина цепи (10–12 звеньев) существенно меньше, чем в СКИ (~100 звеньев). Фотоокисление СКД протекает как процесс с квадратичным обрывом цепи. При комнатной температуре соотношение между константами скорости продолжения и обрыва цепи в СКД  $k_{\text{пр}}[\text{РН}]/\sqrt{2k_0}$  составляет  $(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$  (л/моль·сек) $^{1/2}$ .

Полимерные материалы на основе полидиенов обладают низкой светостойкостью и нуждаются в стабилизации. Проблема повышения их светостойкости имеет большое практическое значение. Однако до сих пор в литературе очень мало данных о механизме и кинетике фотоокисления полидиенов, необходимых для выбора путей и методов светостабилизации.

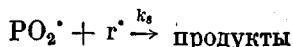
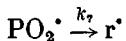
Известно, что процесс фотоокисления полидиенов протекает автоускоренно и приводит к накоплению гидроксильных и карбонильных групп [1, 2]. Предполагают, что инициирование связано с фотопреакциями макромолекулярных кетонов [3] или фотораспадом гидроперекисей [4]. Далее процесс окисления протекает по хорошо известной схеме



Авторы работы [5], однако, считают, что при инициированном фотоокислении каучуков необходимо учитывать и другие реакции обрыва [5].



Кроме того, для некоторых полимеров возможен формально линейный обрыв цепи по реакции между перекисным  $\text{PO}_2^\bullet$  и алкильным  $r^\bullet$  радикалами [6]



Не вполне ясным остается вопрос об инициирующем действии гидро-перекисей каучуков, так как имеются сведения об их фотохимической устойчивости [7].

В настоящей работе с целью получения сведений о характере обрыва кинетической цепи и природе разветвляющего продукта проведено исследование сенсибилизированного и несенсибилизированного фотоокисления полибутадиенового (СКД) и полизопренового каучуков (СКИ), а также полизопрена, вулканизованного тетраметилтиурамдисульфидом.

Промыщленные каучуки — СКИ и СКД очищали трехкратным переосаждением метанолом из растворов в бензоле. Бензил и бензофенон марки ч. дважды перекристаллизовывали из этанола. 4,4'-Ди-трет.октилдифенилазотокись синтезировали по методике [8]. Хлороформ марки ч., бензол, уксусную кислоту и иодистый калий марки х.ч. использовали без предварительной очистки.

Для приготовления пленок каучуков 6%-ный раствор СКИ или 10%-ный раствор СКД наносили на кварцевые пластинки или пленку ПП толщиной 50 мкм, не содержащую стабилизаторов. Затем растворитель медленно испаряли, и полученные пленки каучуков толщиной ~100 мкм высушивали на воздухе в течение 15–16 час. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. Вулканизат готовили смешением на микровальцах при 70° 10 г СКИ с 0,25 г вулканизующего агента — тетраметилтиурамдисульфида, с последующей вулканизацией в гидравлическом прессе при 143° в течение 30 мин. Таким образом получали пленки толщиной 250 мкм. Добавки вводили из раствора в хлороформе путем набухания образцов вулканизата, предварительно очищенного от примесей многократной экстракцией хлороформом в течение 1 суток.

За кинетикой окисления каучуков и вулканизатов следили спектрофотометрически по изменению полос поглощения в области 3450 см<sup>-1</sup>, связанному с образованием групп —ОН [9], и в области 1720 см<sup>-1</sup>, связанному с образованием групп >C=O [9]. Концентрацию перекисей определяли иодометрически [10]. Опыты проводили в условиях, когда диффузия кислорода не лимитировала скорость окисления. Расход стабильного радикала 4,4'-ди-трет.октилдифенилазотокиси регистрировали по изменению спектров ЭПР.

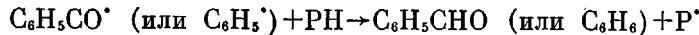
При изучении сенсибилизированного окисления образцы облучали светом ртутной лампы ДРШ-500, из общего спектра излучения которой с помощью светофильтров выделяли линию с длиной волны, равной 405 (светофильтры ЖС-10 и ПС-13) или 365 нм (УФС-6 и БС-7). Интенсивность падающего света изменения нейтральными светофильтрами НС-2, НС-3, НС-7 и НС-8. Для облучения образцов, не содержащих фотосенсибилизаторы, использовали ртутную лампу СВД-120, испускающую свет с длиной волны >300 нм.

Спектры поглощения в ИК-области регистрировали на спектрофотометре ИКС-22, а в УФ- и в видимой областях — на спектрофотометре «Specord UV-VIS», спектры ЭПР — на радиоспектрометре ЭПР-В ИХФ АН СССР.

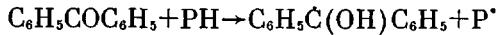
**Сенсибилизированное окисление.** В качестве сенсибилизаторов использовали бензил и бензофенон. В соответствии с литературными данными механизмы их инициирующего действия различаются [2]. Бензил под действием света распадается на радикалы



При воздействии с полимером этих радикалов или радикалов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>·</sup>, образующихся после отщепления CO, получаются алкильные макрорадикалы



Бензофенон в возбужденном состоянии отрывает от полимера атом водорода



Далее протекают реакции (1) и (2).

Процесс окисления полимера, если облучать образцы длинноволновым светом, должен протекать как неразветвленный, так как образующиеся перекиси слабо поглощают свет с длиной волны 365 и 405 нм. При протекании сенсибилизированного процесса окисление должно начинаться сразу же после включения света. Оказалось, однако, что при сенсибилизированном фотоокислении СКИ и СКД наблюдаются небольшие периоды

индукции. По-видимому, это связано с наличием в полимере остатков стабилизатора или существованием структур (например, полиеновых), ингибирующих процесс окисления. Для того чтобы изучать процесс в установленном режиме, пленки каучуков, содержащие сенсибилизаторы, предварительно облучали светом максимальной интенсивности до достижения оптической плотности  $(5-8) \cdot 10^{-2}$  в области  $3450 \text{ см}^{-1}$ .

После такого предварительного облучения образцов кинетические кривые накопления гидроксильных групп при окислении СКИ и СКД в присутствии сенсибилизаторов представляют собой прямые линии (рис. 1). Гидроксильные группы первоначально являются единственными кислородсодержащими продуктами. Только при сравнительно больших степенях превращения полимера начинают также накапливаться карбонильные группы, однако их концентрация остается значительно ниже, чем гидроксильных. Образование карбонильных групп связано, вероятно, с распадом гидроперекисей при взаимодействии их с радикалами [11], а также, в некоторой степени, под действием света.

Скорость неразветвленного процесса окисления  $w$  зависит от скорости инициирования  $w_i$  следующим образом:

$$w = Kw_i^n, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент, определяющийся свойствами полимера и условиями процесса,  $n$  – показатель степени, имеющий два предельных значения:  $n=1$  – при линейном обрыве и  $n=1/2$  – при квадратичном.

На рис. 2 приведены зависимости скоростей окисления (накопления гидроксильных групп) от скоростей инициирования (интенсивности падающего света) для СКИ и СКД. Видно, что для СКД величина  $n=0,5$ , а для СКИ – 0,85. Для определения абсолютных значений  $w_i$  были приготовлены образцы, содержащие наряду с сенсибилизатором – бензилом или бензофеноном – 4,4'-ди-трет. октилдифенилазотоксикс. На рис. 3 приведены кинетические кривые окисления СКИ и расходования акцептора радикалов (ингибитора). Видно, что акцептор перехватывает практически все радикалы, так как он расходуется по нулевому порядку (рис. 3, кривая 1). Введение акцептора приводит почти к полной остановке процесса окисления (рис. 3, кривая 4). Специальными опытами было показано, что акцептор не влияет на скорость превращения сенсибилизатора. Следовательно, скорость расходования акцептора равна  $w_i$ .

Проведенные таким образом измерения показали, что в опытах с СКИ (рис. 2) наименьшее значение  $w_i$  составляло  $9,7 \cdot 10^{-9}$  моль/л·сек, наибольшее –  $6,7 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек; в опытах с СКД  $1,7 \cdot 10^{-8} \leq w_i \leq 2,8 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек. При линейном обрыве длина цепи  $v$ , как известно, определяется отношением констант скоростей продолжения и обрыва цепи:

$$K = v = \frac{w}{w_i} = \frac{k_2[\text{RH}]}{2k_1} \quad (2)$$

Для СКИ при  $w_i = 3,1 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек длина цепи составляет  $110 \pm 20$  звеньев. Формула (1) имеет для СКИ приближенный характер и значение  $v$  оказывается зависящим от  $w_i$ , хотя зависимость и слаба. При квадратичном обрыве

$$K = v\sqrt{w_i} = w/\sqrt{w_i} = k_2/\sqrt{2k_1} \quad (3)$$

Для СКД величина параметра  $k_2[\text{RH}]/\sqrt{2k_1}$  составляет  $2,7 \cdot 10^{-2}$  (л/моль·сек) $^{1/2}$ . Длина цепи для СКД зависит от  $w_i$  и составляет 16 звеньев при  $w_i = 2,8 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек и 110 звеньев при  $w_i = 5,5 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек.

В структурно более сложной системе – вулканизате на основе СКИ – порядок реакции обрыва также близок к единице ( $n=0,9$ ), однако

длина кинетической цепи уменьшается до 10–12 звеньев при практических же значениях  $w$ . Это связано, вероятно, с тем, что в вулканизате имеется значительное количество серосодержащих групп:  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л мостиков  $-S-$  и  $-S-S-$ , а также  $\sim 10^{-2}$  моль/л групп  $(CH_3)_2NC(S)S-$  или  $(CH_3)_2NC(S)SS-$ , связанных с полимером химически [12]. Известно, что некоторые из этих групп (например,  $-S-$ ) могут действовать как ингибиторы процессов окисления [13].

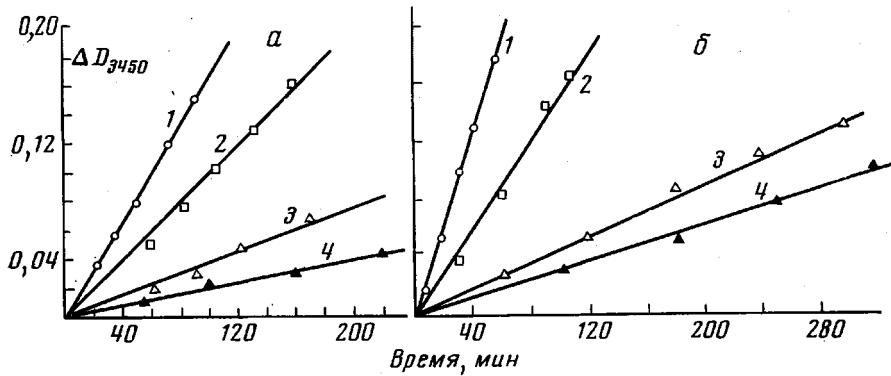


Рис. 1

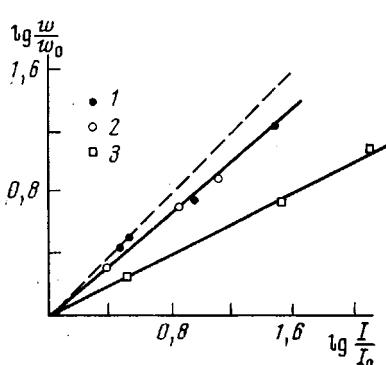


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые образования гидроксильных групп при сенсибилизированном фотоокислении:

*a* — СКИ бензофеноном ( $6,1 \cdot 10^{-2}$  моль/л); *б* — СКД бензилом ( $5,3 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Кривые 2—4 получены при уменьшении интенсивности падающего света с длиной волны 365 (а) и 405 нм (б) по сравнению с кривой 1 в 1,8 (2), 5,4 (3), 12,4 (4) раз (а) и в 3,2 (2), 34 (3) и 160 (4) раз (б).

Рис. 2. Зависимость между величинами  $lg(w/w_0)$  и  $lg(I/I_0)$  при фотоокислении СКИ (1, 2) и СКД (3), сенсибилизированном бензилом (1, 3) и бензофеноном (2). Пунктир — теоретическая зависимость при  $n=1,0$ ;  $w_0$  и  $I_0$  — стандартные скорости окисления и инициирования, отвечающие минимальной интенсивности света

Рис. 3. Кинетические кривые расходования ингибитора — 4,4'-ди-трет.октилдиазотокси (4,9·10<sup>-3</sup> моль/л) (1) и окисления полимера без ингибитора (2) при облучении пленки СКИ, содержащей  $5,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л бензила, светом с длиной волны 405 нм, 3 — расходование ингибитора в образце без сенсибилизатора, 4 — окисление полимера в присутствии сенсибилизатора ( $5,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) и ингибитора ( $4,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л)

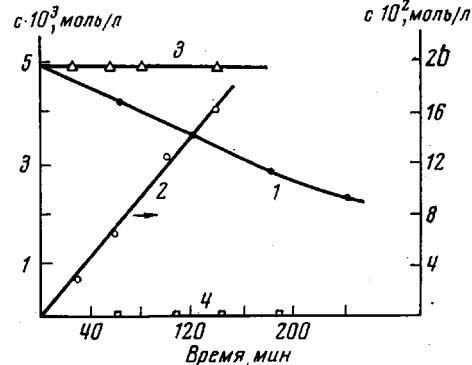
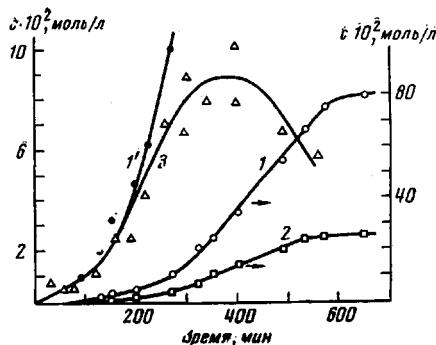


Рис. 3

Несмотря на то, что физически радикалы могут исчезать только взаимодействуя друг с другом или вступая в окислительно-восстановительные реакции, формально-линейный обрыв цепи в полимерах кажется не менее понятным, чем квадратичный. Вследствие неоднородности системы в полимерах могут существовать радикалы нескольких типов, значительно раз-

личающиеся по реакционной способности. В этом случае линейность обры-ва может быть связана с взаимодействием более активных радикалов, ве-дущих процесс, с менее активными. Пока еще не установлено, почему для полимеров близкой структуры и сходной молекулярной подвижности (СКИ и СКД) наблюдаются различные кинетические закономерности фо-тоокисления. Возможно, это связано с тем, что непосредственная рекомби-нация макрорадикалов СКИ стерически затруднена из-за наличия боковой метильной группы.

Рис. 4. Кинетические кривые накопления гидроксильных (1, 1'), карбонильных (2) и перекисных групп (3) при облучении СКИ светом с длиной волны  $>300$  нм. Кривые 1 и 1' отличаются по масштабу по оси концентраций в 10 раз



**Фотоокисление в условиях разветвленного процес-са.** Для понимания механизма фотоокисления каучуков важно иметь све-дения о стадиях инициирования и разветвления. В связи с этим была изу-чена кинетика несенсибилизированного фотоокисления СКИ при облуче-нии светом с длиной волны более 300 нм.

На рис. 4 приведены кинетические кривые накопления основных кис-лородсодержащих продуктов окисления СКИ: гидроксильных и карбо-нильных групп, а также кинетическая кривая накопления перекисей при облучении светом. Обращают на себя внимание следующие особенности кинетических кривых: 1) гидроксильные и карбонильные группы накап-ливаются с ускорением; 2) гидроперекисные группы на начальном участке накапливаются с ускорением; 3) максимум на кинетической кривой на-копления перекисей соответствует точке перегиба кривых для  $-OH$  и  $>C=O$ -групп; 4) начальные участки кинетических кривых накопления  $-OH$ -групп и перекисей совпадают. Такие закономерности характерны для реакций с вырожденным разветвлением на гидроперекиси.

По полученным данным можно заключить, что гидроперекись является промежуточным продуктом, из которого образуются гидроксильные и карбонильные группы, вероятно, в результате радикальных превращений, индуцированных светом.

Проведенное изучение фотоокисления СКИ и СКД показывает, что степень окисления СКИ линейно зависит от дозы облучения, в то время как для СКД степень окисления определяется не только дозой, но и интенсив-ностью света, и при одинаковых дозах будет тем больше, чем меньше интенсивность света. Фотоокисление СКИ, а также и СКД при относитель-но небольших значениях скоростей инициирования протекает как цепной процесс с длинными цепями и вырожденным разветвлением на гидроперекисях, поэтому в СКИ и СКД эффективны ингибиторы и соединения, раз-лагающие гидроперекиси. УФ-абсорбера должны быть относительно более эффективны в СКИ, чем в СКД.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VI 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, Химия эластомеров, «Химия», 1972.
2. B. Ranby, J. Rabek, Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers, New York — London, 1975.
3. S. W. Beavan, D. Phillips, Europ. Polymer J., 10, 593, 1974.
4. L. Bateman, G. Gee, Proc. Roy. Soc., A195, 391, 1948.
5. X. C. Багдасарьян, З. А. Синицына, Р. И. Милютинская, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 265.
6. Т. В. Погосян, О. Ф. Коньгова, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A15, 1024, 1973.
7. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, 90, 203, 1953.
8. Э. Г. Розанцев, А. Е. Шапиро, В. И. Сускина, Б. В. Розанов, Л. А. Скрипко, А. И. Дядченко, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1671.
9. A. Tkac, V. Kellö, Rubber Chem. and Technol., 28, 383, 1955.
10. Н. Б. Золотой, М. Н. Кузнецова, В. Б. Иванов, Г. В. Карпов, В. Е. Скурат, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A18, 658, 1976.
11. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 20, 416, 1957.
12. G. Parks, Rubber Chem. and Technol., 43, 572, 1970.
13. Н. В. Золотова, Л. Л. Гервиц, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 146, 1975.

---

## KINETICS OF PHOTOOXIDATION OF POLYDIENES

Ivanov V. B., Kuznetsova M. N., Angert L. G., Shlyapintokh V. Ya.

### Summary

The photooxidation of polyisoprene (SKI) and polybutadiene (SKD) rubbers and SKI vulcanized by tetramethylthiuram disulfide has been studied. Photooxidation of SKI involves degenerate branching at hydroperoxide and formally linear chain termination. Sensitized oxidation of vulcanizate on the basis of SKI is also a process with linear chain termination, but the chain length (10–12 units) is much less than in SKI (~100 units). Photooxidation of SKD shows a second-order chain termination. At room temperature the ratio between the rate constants of chain propagation and termination in SKD  $K_{\text{prop}}[\text{PH}]^{1/2} K_{\text{term}}$  is  $(2.7 \pm 0.5) \times 10^{-2}$  (l/mole. sec) $^{1/2}$ .

---