

ператур по сравнению с ПММА и сополимерами винилбензилхлорид — метилметакрилат, что свидетельствует об ингибирующем влиянии звеньев стабилизатора на процесс термоокислительной деградации ПММА. На замедление процесса термической деструкции оказывают влияние не только стабилизирующие группы, но и бензольные и хлорметильные группы винилбензилхлорида.

Ташкентский политехнический
институт им А. Р. Беруни

Поступила в редакцию
12 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Jones, J. R. Runyon, J. Ond, J. Appl. Polymer Sci., 16, 452, 1961.
2. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, Х. Рахматуллаев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 18, 1974, 1020.
3. М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, Г. А. Бабаханов, М. Набиев, Узб. хим. ж., 1971, № 4, 61.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 594, 1944.
5. T. Alfrea, J. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
6. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.

УДК 541(127+64):547(315.2+538.141)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА

**Иванов В. Б., Буркофа С. Г., Морозов Ю. Л.,
Шляпинтох В. Я.**

В последнее время в связи с ростом производства полимерных материалов на основе сополимеров бутадиена и стирола (ударопрочный полистирол, диенвинилароматические термоэластопласти, бутадиенстирольный каучук) все большее внимание исследователей привлекает проблема старения этих полимеров [1–3]. Изучение изменения физических и химических свойств полимерных материалов в процессе старения в естественных условиях и при ускоренных испытаниях вследствие сложности процесса не позволяет, однако, получить сведения о механизме составляющих его элементарных стадий. Поэтому в данной работе мы изучили более простой по механизму процесс фотосенсибилизированного окисления, выбрав в качестве объектов исследования сополимеры бутадиена и стирола. Упрощение состоит в том, что процесс сенсибилизированного окисления идет с постоянной скоростью инициирования, поскольку при небольших глубинах превращения сенсибилизатор образует свободные радикалы со значительно большей скоростью, чем продукты превращения полимера.

В опытах использовали образцы бутадиенстирольных сополимеров с содержанием связанного стирола около 30% со статистическим распределением звеньев стирола (марка ДССК-30, $M \sim 200\ 000$) и блок-сополимер строения полистирол – полибутадиен – полистирол (марка ДСТ-30, $M \sim 100\ 000$), а также полибутадиен марки СКД-ЛПР с $M \sim 250\ 000$. Образцы полимеров были синтезированы на опытном заводе Воронежского филиала ВНИИСК методом полимеризации в растворе с применением литийорганических катализаторов и поэтому имели идентичную степень регулярности микроструктуры. Содержание *цис*-1,4-звеньев бутадиена составляло 35–40%, *транс*-1,4 – 45–55% и *транс*-1,2 – 8–15%. Полимеры очищали экстракцией смесью этанола, изопропанола и метилэтилкетона (соотношение 1 : 1 : 1) в течение 5 суток, а затем переосаждали этанолом из раствора в толуоле. Бензил ($C_6H_5COOC_6H_5$) и стабильный нитроксильный радикал – 2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиридилиловый эфир бензойной кислоты – были дважды перекристаллизованы из этанола и гептана

соответственно. Хлороформ марки ч.д.а. и эталонный изооктан использовали без дополнительной очистки.

Пленки толщиной 100–150 мкм формировали медленным испарением 5%-ных растворов полимера в хлороформе на подложке из полипропилена толщиной около 40 мкм, предварительно очищенного от возможных примесей многократной экстракцией хлороформом. Добавки в необходимой концентрации вводили в раствор полимера. В некоторых опытах с блок-сополимером добавки вводили путем набухания пленок в изооктане, растворяющем только полибутадиеновую часть сополимера. Было показано, что кинетика окисления таких пленок не отличается от кинетики окисления образцов, полученных испарением растворов полимера и сенсибилизатора в хлороформе. Для изучения изменения физико-механических свойств образцов в процессе облучения использовали свободные пленки из блок-сополимера толщиной около 200 мкм, полученные на подложках из целлофана с последующим отслаиванием их водой. Облучение пленок и определение скоростей окисления и инициирования проводили по методике, описанной в работе [4]. Коэффициент экстинкции гидроперекисных групп в области 3450 см⁻¹ был принят равным 70 л/моль·см [4]. Опыты проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ$).

При облучении пленок сополимеров, содержащих 0,13 моль/л бензила, светом с $\lambda=405$ нм основным продуктом окисления, как и в случае СКД, являются гидроперекисные группы, поглощающие в области 3450 см⁻¹ (рис. 1). Небольшой период индукции, наблюдаемый при окислении сополимеров (рис. 2), как и при окислении СКД, связан, вероятно, с наличием в полимере ингибирующих структур. Зная скорость инициирования и величину индукционного периода, можно оценить концентрацию таких структур. Оказалось, что в используемых нами образцах полимеров она составляет $(2\text{--}4) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для того чтобы изучать окисление при постоянных условиях, образцы полимера предварительно облучали в течение 15 мин. светом максимальной интенсивности. Эта стадия процесса представляет значительный практический интерес, так как именно после окончания периода индукции происходит резкое изменение физико-механических свойств материала (рис. 2).

Специальными опытами было показано, что скорость инициирования, определяемая по расходованию нитроксильного радикала, пропорциональна интенсивности падающего на образец света, не зависит от концентрации радикала и практически не зависит от строения полимера.

На рис. 3 в логарифмических координатах приведена зависимость между определяемыми экспериментально величинами относительной скорости окисления полимера и относительной скоростью инициирования (образования макрорадикалов при облучении сенсибилизатора). Видно, что для сополимеров бутадиена и стирола в отличие от полибутадиена наблюдается два четких участка: при малых интенсивностях света скорость окисления w пропорциональна интенсивности I , а при больших — $w \sim I^{0.5}$. Это означает, что при малых интенсивностях (малых значениях скорости инициирования w_i) окисление протекает как процесс с линейным, а при больших — с квадратичным обрывом цепи. Такой сложный характер зависимости w от w_i связан, по-видимому, с одновременным протеканием в полимере двух процессов гибели макрорадикалов: рекомбинации и превращения в радикалы другого вида, которые не могут участвовать в продолжении цепи окисления. Наиболее вероятным путем такого превращения нам кажется их распад с образованием низкомолекулярных радикалов, которые затем рекомбинируют с макрорадикалами.

Отметим, что величина области, в которой окисление протекает как процесс с формально линейным обрывом цепи, зависит от строения сополимера. В блок-сополимере ДСТ-30 отклонение зависимости w от w_i от линейной наблюдается при меньших значениях w_i , чем в статистическом, несмотря на то, что содержание стирольных звеньев в них одинаково. Это становится качественно понятным, если учесть распределение стирольных звеньев в сополимерах. В блок-сополимере блоки полистирола находятся в доменах с диаметром около 100 Å, расположенных в полибутадиеновой фазе на расстоянии ~ 200 Å друг от друга [5]. В статистическом сополимере

микроблоки полистирола равномерно распределены по всему объему полимера. Поэтому можно предположить, что в статистическом сополимере влияние стирольных звеньев на окисление более значительное и будет проявляться, следовательно, при больших значениях скорости инициирования.

В таблице приведены значения кинетических параметров окисления сополимеров бутадиена стирола и указаны области w_{ii} , в которых они определены. Из полученных данных следует, что величина $k_{pp}[\text{РН}]^{1/2}k_{ob}$, характеризующая окисляемость сополимеров при относительно больших

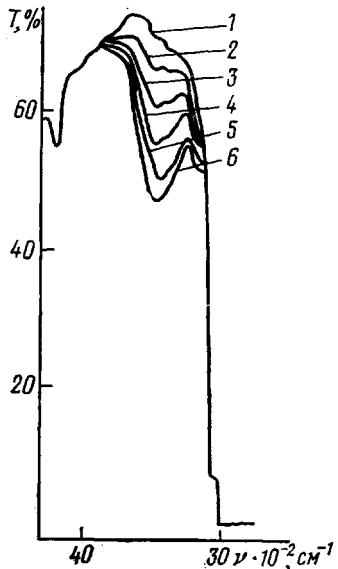


Рис. 1

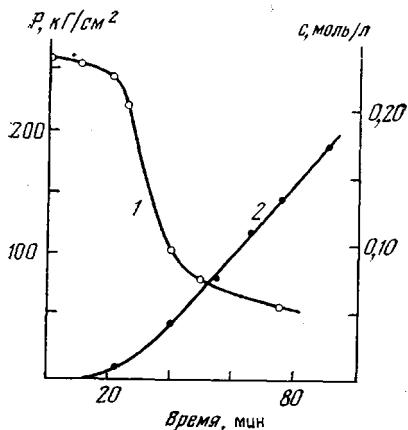


Рис. 2

Рис. 1. Изменение поглощения пленки ДСТ-30 толщиной 120 мкм, содержащей 0,13 моль/л бензила, при облучении светом с $\lambda=405 \text{ нм}$ в течение 0 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4), 80 (5) и 100 мин. (6)

Рис. 2. Кинетические кривые изменения разрывной прочности (1) и накопления гидроперекисных групп (2) при сенсибилизированном окислении пленки ДСТ-30

Рис. 3. Зависимость между величинами $\lg \frac{w}{w_{\min}}$

и $\lg \frac{I}{I_{\min}}$ при сенсибилизированном бензилом

окислении СКД (1, 1'), ДСТ-30 (2) и ДССК-30 (3); I' — по данным работы [4]; I_{\min} и w_{\min} — минимальные значения интенсивностей света и соответствующих им скоростей окисления

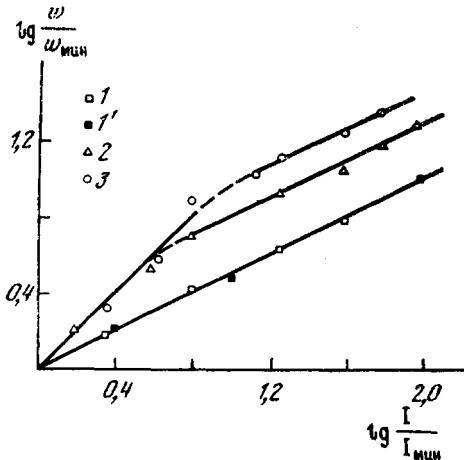


Рис. 3

w_{ii} , мало отличается от величины этого параметра для полибутадиена. Учитывая, что в условиях эксперимента длина цепи окисления составляет около 10^2 звеньев, это свидетельствует о том, что окисление полибутадиена и сополимеров бутадиена протекает как процесс с межмолекулярной передачей цепи. В этом отношении окисление полидиенов существенно отличается от низкотемпературного окисления полипропилена [6]. По-видимому, это обусловлено тем, что даже в *чис-1,4*-полибутадиене слишком велико расстояние между атомами углерода в положении 1 и 4, а также тем, что в полидиенах выше молекулярная подвижность.

Кинетические параметры окисления сополимеров бутадиена и стирола при 20°

Полимер	Область изменения скоростей инициирования и окисления, моль/л·сек		$\frac{k_{\text{пр}}[\text{РН}]}{k_{\text{об}}} \cdot 10^{-2}$	$\frac{k_{\text{пр}}[\text{РН}]}{\sqrt{2k_{\text{об}}}} \cdot 10^2, (\text{моль/л}\cdot\text{сек})^{1/2}$
	$w_{\text{И}} \cdot 10^8$	$w \cdot 10^5$		
ДССК-30	0,78–4,5	0,11–0,80	1,2	—
	8,6–48,0	1,10–2,30	—	3,2
ДСТ-30	0,78–2,9	0,29–0,92	3,1	—
	4,5–75,0	1,40–5,00	—	5,8
СКД	0,78–75,0	0,90–8,60	—	9,9

В заключение отметим, что полученные данные свидетельствуют о том, что фотоокисление сополимеров бутадиена и стирола протекает как цепная реакция с очень большой длиной цепи, поэтому эффективными светостабилизаторами в них, как и в других полидиенах [4], должны быть антиоксиданты. Изменение закономерностей окисления при изменении скорости инициирования указывает на необходимость правильного выбора условий модельных ускоренных испытаний для надежного предсказания поведения материалов из этих полимеров в условиях эксплуатации.

Авторы выражают признательность Т. В. Артамоновой за помощь в проведении экспериментов.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию
13 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Sato, K. Sakoto, M. Egami, K. Shirano, T. Okaya, J. Appl. Polymer Sci., 21, 981, 1977.
2. E. I. Kirillova, G. P. Fratkina, Mater. plast. ed elast., 1976, 469.
3. В. В. Мусеев, Ю. С. Ковшов, А. К. Резова, А. Б. Романова, Ю. М. Романова, Стабилизация термоэластопластов, ЦНИИТЭНефтехим., 1974.
4. В. Б. Иванов, М. Н. Кузнецова, Л. Г. Ангерт, В. Я. Шляпингох, Высокомолек. соед., A20, 465, 1978.
5. С. Г. Буркова, Ю. Л. Морозов, Р. А. Сембаева, Т. Б. Агатова, Каучук и резина, 1973, № 5, 26.
6. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.

УДК 541.64.543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ИХ ВУЛКАНИЗАТОВ

**Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Нефедьев Е. С.,
Шляхтер Р. А., Насонова Т. П., Роцкина Н. А.**

Согласно литературным данным [1], в промышленных полисульфидных олигомерах с концевыми меркаптановыми группами содержится до 5% циклических структур; их количество зависит от условий проведения процесса химической деструкции высокомолекулярного полидисульфида по ди-