

**О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ  
К ИССЛЕДОВАНИЮ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

*Марголин А. Л., Македонов Ю. В.*

Проведено сравнение экспериментальных кинетических кривых поглощения кислорода в постэффекте фотоокисления при окислении ПС, СКД и сополимера изопрена со стиролом с теоретическими кинетическими кривыми при жидкофазном окислении. Экспериментальные кривые удовлетворительно описываются теоретическими уравнениями. Постэффект фотоокисления изученных полимеров определяется реакциями продолжения и обрыва цепей окисления, что позволяет использовать постэффект для определения соответствующих кинетических констант. Обнаружено увеличение отношения этих констант при увеличении степени окисления СКД и сополимера изопрена со стиролом, свидетельствующее об участии в реакции обрыва цепей окисления низкомолекулярных радикалов.

Метод фотохимического последействия применяют для исследования стадий продолжения и обрыва цепей окисления в реакциях жидкофазного окисления [1]. Однако для определения кинетических констант при окислении твердых полимеров этот метод ранее не применялся. Качественные данные о постэффекте фотоокисления ряда полимеров имеются в работах [2–4]. Применение метода фотохимического последействия при окислении полимеров затрудняется тем, что кинетика твердофазного окисления может отличаться от кинетики жидкофазного окисления. Данные о кинетике постэффекта и о влиянии продуктов окисления на постэффект при окислении твердых полимеров в литературе отсутствуют. Поэтому в данной работе с целью применения метода фотохимического последействия для определения констант скорости реакций продолжения и обрыва цепей окисления полимеров изучена кинетика поглощения кислорода в постэффекте фотоокисления. В качестве объектов исследования выбраны каучуки и ПС, при окислении которых наблюдали соответственно квадратичный [5] и линейный [6] обрывы цепей окисления.

Блочный ПС производства Кусковского завода полимерных материалов с  $M_w \sim 3 \cdot 10^6$  (получен термической полимеризацией в токе азота, содержащего 1%  $O_2$ ) очищали однократным переосаждением из 10%-ного бензольного раствора избыtkом метанола и сушили при комнатной температуре. Пленки ПС толщиной 35 мкм получали методом полива 10%-ного раствора ПС в хлороформе. Каучук СКД-ЛПР (промышленный образец полибутиданена с  $M = 2,5 \cdot 10^5$ ) очищали экстракцией смесью этанола, изопропанола и метилэтилкетона с последующим переосаждением этанолом из раствора в толуоле. Термоэластопласт марки ИСТ-30 опытного завода Воронежского филиала ВНИИСК с  $M \sim 10^5$  (получен сополимеризацией изопрена и стирола на литийорганических катализаторах) очищали трехкратным переосаждением изопропанолом из раствора в бензоле. Пленки каучуков толщиной 150–200 мкм готовили методом полива 5%-ного раствора полимера в хлороформе. Толщину пленок  $L$  выбирали из условия  $L^2/D \ll \tau$ , где  $D$  – коэффициент диффузии  $O_2$  в полимере,  $\tau$  – характерное время постэффекта. Пленки облучали фильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-1000 в кварцевых цилиндрических кюветах со свободным объемом 4–8 см<sup>3</sup> и поверхностью для облучения 100 см<sup>2</sup> в атмосфере  $O_2$  при комнатной температуре. С помощью стеклянных светофильтров выбирали спектральную область действующего света таким образом, чтобы оптическая плотность образца в этой области не превышала 0,1, и можно было считать, что свет поглощается равномерно по толщине образца ( $\lambda > 270$  нм в случае каучуков,  $\lambda > 330$  нм в случае ПС). Для определения поглощения  $O_2$  использовали статическую манометрическую установку с капиллярным манометром. Замеры изменения давления проводили с помощью катетометра. Перед облучением манометрическую установку с кюветой и образцом откачивали до давления 0,1 Па. Степень откачки образца контролировали по газовыделению, измерявшемуся по вакууметру, после погружения кюветы с полимером в горячую воду (~100°). Манометрическую установку затем терmostатировали, наполнили кислородом и оставляли в темноте для измерения темновой скорости окисления полимера. После кратковременного (3–60 с) облучения продолжали измерение поглощения  $O_2$ . Погрешность измерений составляла 20%.

Темновое окисление необлученных образцов ПС обнаружено не было. В облученных образцах ПС после выключения света также не было обнаружено поглощение кислорода за времена наблюдений до 5 ч, хотя при облучении наблюдали идущее с постоянной скоростью  $w_0 = 6 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·с фотоокисление. Отсутствие постэффекта в ПС можно объяснить линейным обрывом цепей окисления. При линейном обрыве время жизни радикалов не зависит от их концентрации и, как правило, слишком мало по сравнению со временем измерений, которое в данной работе составляло 1–3 мин.

Типичная кинетическая кривая постэффекта фотоокисления «неокисленного» каучука приведена на рис. 1 (степень окисления до момента наблюдения постэффекта не превышала  $10^{-4}$  моль/кг). Анализ кинетических кривых показал, что экс-

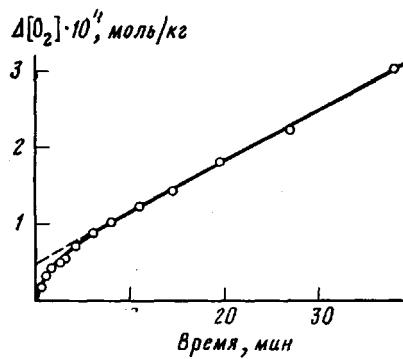


Рис. 1

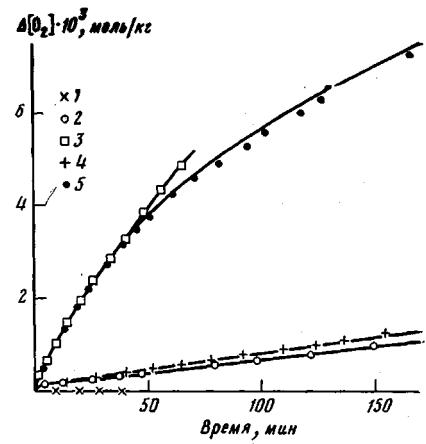


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения кислорода пленкой неокисленного полибутадиена после выключения света при комнатной температуре и давлении кислорода 12 кПа

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода пленками различных образцов каучуков после выключения света при комнатной температуре и давлении кислорода 100 кПа: 1 – неокисленный полибутадиен в присутствии 0,002 моль/кг ионола, 2 – полибутадиен, подвергнутый фотоокислению до полного израсходования ионола и последующему прогреванию при 100° в вакууме для разрушения нестойких продуктов окисления, 3 – полибутадиен со степенью окисления 0,1 моль/кг, 4 – образец 3 после прогревания в вакууме при 100°, 5 – сополимер изопрена и стирола со степенью окисления 0,1 моль/кг

экспериментальная зависимость  $\Delta(O_2)$  от  $t$  описывается следующим уравнением, применимым для жидкофазного цепного окисления с квадратичным обрывом

$$\Delta(O_2) = (k_n[RH]/k_o) \ln\{[1 + \xi \operatorname{th}(t/\tau_{ct})]/[1 + \operatorname{th}(t/\tau_{ct})]\} + w_{ct}t, \quad (1)$$

где  $k_n$  и  $k_o$  – константы скорости продолжения и обрыва цепей окисления соответственно,  $[RH]$  – концентрация реакционноспособных мономерных звеньев полимера,  $\xi = w_o/w_{ct}$  – отношение скоростей окисления в начальный момент времени  $t=0$  и в стационарном режиме окисления,  $\tau_{ct}$  – время жизни радикалов в стационарном режиме окисления.

Из рис. 1 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретической зависимостью (сплошная линия), рассчитанной по уравнению (1) при значениях параметров:  $\xi = 9$ ,  $w_{ct} = 1,1 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·с,  $\tau_{ct} = 4,7$  мин. Отсюда можно определить значение  $k_n[RH]/k_o = w_{ct}\tau_{ct} = 0,3 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Среднее значение  $k_n(RH)/k_o$ , определенное таким образом для неокисленных образцов полибутадиена, оказалось равным  $(0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$  моль/кг при давлениях кислорода 12 и 100 кПа.

В присутствии 0,002 моль/кг ионола ни темнового окисления полибутадиена, ни постэффекта не обнаружено (рис. 2, прямая 1), что подтверждает радикально-цепной характер фотохимического последействия и сходство механизмов постэффекта в жидкой и твердой фазе. Вместе с тем было обнаружено, что уже небольшие (~0,1 моль/кг) степени окисления весьма значительно увеличивают постэффект фотоокисления твердого полимера. Такое явление не наблюдается при жидкофазном окислении. На рис. 2 приведены кинетические кривые поглощения  $O_2$  окисленными образцами полибутадиена (кривая 3) (степень окисления 0,1 моль/кг) и сополимера изопрена и стирола (кривая 5). Экспериментальные данные в этом случае описываются уравнением (1) с  $k_n[RH]/k_o = 7 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и  $\tau_{ct} = 900$  мин для ПБ (кривая 3) и с  $k_n[RH]/k_o = 3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/кг и  $\tau_{ct} = 260$  мин для сополимера изопрена и стирола (кривая 5). Это явление носит обратимый характер: после прогревания окисленного каучука при 100° в вакууме в течение нескольких часов кинетическая кривая поглощения  $O_2$  в постэффекте (рис. 2, кривая 4) становится такой же, как и для неокисленных образцов (рис. 2, кривая 2), а определение  $k_n(RH)/k_o$  приводит к значению  $0,2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг.

Можно было бы предположить, что столь значительное (на три порядка) увеличение постэффекта в присутствии продуктов окисления обусловлено инициированием в результате их распада. Однако при дифференцировании полученных кинетических кривых было найдено, что между обратной величиной скорости окисления  $w$  и временем постэффекта имеется линейная связь при  $w \gg w_{ct}$ . Таким образом, и в этом случае уменьшение концентрации радикалов происходит согласно уравнению второго порядка, что противоречит сделанному предположению. Поэтому приходится сделать вывод, что явление значительного увеличения  $k_n(RH)/k_o$  при малых степенях окисления обусловлено уменьшением константы скорости гибели радика-

лов в окисленном полимере. Уменьшение  $k_o$  не удается объяснить ограничением молекулярной подвижности из-за сшивания, так как это явление исчезает после разрушения продуктов окисления. Более вероятно, что уменьшение  $k_o$  объясняется (как это предположено при наблюдении сходного явления при окислении твердого полипропилена [7]) реакцией взаимодействия низкомолекулярного радикала с высокомолекулярной гидроперекисью, в результате которого образуются малоподвижные высокомолекулярные радикалы.

В работе [5] методами прерывистого освещения и ЭПР были определены значения  $k_{\text{п}}[\text{РН}] = 4,9 \text{ с}^{-1}$  и  $k_o = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль}\cdot\text{с}$ . Отсюда получим значение  $k_{\text{п}}[\text{РН}]/k_o = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ , которое согласуется с нашими результатами для окисленного полибутадиена. Это связано с тем, что при проведении экспериментов методом прерывистого освещения велико время облучения (по сравнению с методом фотохимического последействия) и при этом происходит сильное окисление полимера [8]. Предположив, что при переходе от окисленного к неокисленному образцу значение  $k_{\text{п}}$  меняется слабо, значение  $k_o$  для неокисленного полибутадиена можно оценить величиной  $k_o = 2,5 \cdot 10^5 \text{ кг/моль}\cdot\text{с}$ . Столь высокое значение  $k_o$  служит дополнительным подтверждением участия низкомолекулярных радикалов в реакции обрыва цепей окисления в каучуках.

В заключение можно сделать вывод, что постэффект фотоокисления изученных полимеров при комнатной температуре определяется реакциями продолжения и обрыва цепей окисления, что позволяет использовать постэффект для определения соответствующих кинетических констант. Показано, что кинетические кривые поглощения  $O_2$  в постэффекте фотоокисления каучуков удовлетворительно описываются кинетическими уравнениями, использовавшимися ранее для жидкофазного окисления, однако в отличие от жидкофазного окисления наблюдается увеличение значения  $k_{\text{п}}[\text{РН}]/k_o$  при увеличении степени окисления каучуков. В связи с этим следует отметить, что благодаря высокой чувствительности метод фотохимического последействия является наиболее удобным среди имеющихся методов для исследования роли и влияния продуктов окисления на механизм твердофазного окисления полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 71.
2. Hart E. I., Matheson M. S. J. Amer. Chem. Soc., 1948, v. 70, № 2, p. 784.
3. Ford R. A. Nature, 1955, v. 176, N 4491, p. 1023.
4. Селиванов П. И., Максимов В. Л., Кириллова Е. И. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 5, с. 371.
5. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 5, с. 1330.
6. Поголок Т. В., Конькова О. Ф., Карпухин О. Н., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 5, с. 1024.
7. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 265.
8. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, N 338, p. 151.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.X.1981

#### ON THE POSSIBILITY TO APPLY THE METHOD OF THE PHOTOCHEMICAL POST-EFFECT TO STUDY THE OXIDATION OF POLYMERS

*Margolin A. L., Makedonov Yu. V.*

#### Summary

The experimental kinetic curves of the oxygen absorption in the post-effect of the photooxidation of polystyrene, polybutadiene and copolymer of isoprene with styrene have been compared with theoretical curves calculated for the liquid-phase oxidation. The satisfactory coincidence was found. The post-effect of the photooxidation of these polymers was concluded to be related with the reactions of the oxidation chains propagation and termination, and therefore could be used for the determination of corresponding kinetic constants. The increase of these constants ratio with increasing of the degree of oxidation of polybutadiene and copolymer of isoprene with styrene was found pointing out the participation of low-molecular radicals in the reaction of chain termination.