

СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ ФОТООКИСЛЕНИЕ ТРОЙНОГО
СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА, ПРОПИЛЕНА
И ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Иванов В. Б., Овчинников В. Н., Пестов С. С.

Тройные сополимеры этилена, пропилена и диенов нашли широкое применение в качестве основы резин, отличающихся высокой устойчивостью к действию света, тепла и других внешних факторов. В связи с этим вопрос о кинетических закономерностях окисления полимеров этого класса имеет важное практическое значение как с точки зрения возможности дальнейшего повышения устойчивости полимерных материалов, так и с точки зрения направленной их модификации, например с целью улучшения адгезионных свойств. С теоретической точки зрения, полимеры этого класса представляют собой благоприятный объект для изучения роли двойных связей при окислении, и в частности при фотоокислении ряда карбоцепочных полимеров, поскольку принято считать, что двойные связи, образующиеся при синтезе, переработке и фотоокислении играют важную роль в этом процессе [1].

Так как изучение автоускоренного процесса, обычно протекающего при действии света на полимер, затруднено вследствие отсутствия сведений о природе и свойствах продуктов окисления, выступающих в качестве фотоинициаторов, более целесообразно исследовать сенсибилизированное окисление в условиях контролируемого поглощения света. В соответствии с этим цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей сенсибилизированного фотоокисления промышленного каучука типа СКЭПТ и определение кинетических параметров и констант стадий продолжения и обрыва кинетической цепи. Для более четкого выявления роли двойных связей проведено сравнение окисления СКЭПТ и СКЭП в одинаковых и тех же условиях.

Промышленные каучуки — тройной полимер этилена, пропилена и дициклопентадиена марки СКЭПТ-40 и сополимер этилена и пропилена марки СКЭП-50 НТ с приблизительно эквимольными соотношениями звеньев этилена и пропилена и с $M \approx (1-2) \cdot 10^5$ очищали трехкратным переосаждением ацетоном из раствора в бензоле. Концентрация звеньев диена в СКЭПТ, определяемая по ИК-спектрам, составила 0,42 моль/кг. Бензофенон квалификации ч. дважды перекристаллизовывали из этанола, 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксиперидил-1-оксил — из гептана. Бензол квалификации ч. использовали без дополнительной очистки. Растворы каучуков в бензоле наносили на подложку из целлофана. После испарения растворителя подложку отслаивали водой и получали пленки толщиной 50—100 мкм. Необходимые добавки вводили в раствор полимера. За кинетикой окисления следили по поглощению кислорода, определяемому манометрическим методом, и по накоплению гидроксильных и карбонильных групп при 3450 и 1720 см^{-1} соответственно методом ИК-спектроскопии. Скорость расходования нитроксильного радикала определяли по уменьшению интенсивности сигналов ЭПР. Образцы облучали лампой ДРШ-1000, из общего излучения которой с помощью светофильтров ВС-4, СС-1 и УФС-6 выделяли свет с $\lambda = 365$ нм. Интенсивность света изменяли нейтральными светофильтрами марки НС. Прерывистое облучение проводили при соотношении длительности темнового и светового периодов 3:1.

На рис. 1 приведены зависимости скорости окисления w от интенсивности падающего на образец света I . Видно, что в одном и том же диапазоне интенсивностей зависимости для СКЭП и СКЭПТ существенно различаются: для СКЭП $w \sim I$, а для СКЭПТ — $w \sim \sqrt{I}$. Однако в диапазоне более высоких скоростей инициирования, достигаемых при больших концентрациях сенсибилизатора и интенсивностях света, и для СКЭПТ зависимость w от I становится линейной (рис. 1, прямая 4). Полученные результаты свидетельствуют о том, что при данных условиях окисление СКЭП протекает как нецепной, а СКЭПТ — как цепной процесс в области

относительно небольших скоростей инициирования и как нецепной при более высоких скоростях.

Значения скорости инициирования w_i при окислении СКЭПТ были найдены ингибиторным методом. На рис. 2 приведена зависимость скорости расходования нитроксильного радикала, используемого в качестве ингибитора, от его концентрации. Измеряемая по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, скорость расходования радикалов соответствует условиям, когда все образующиеся в системе активные радикалы перехватываются ингибиторами, и поэтому ее величина должна совпадать со значением скорости инициирования.

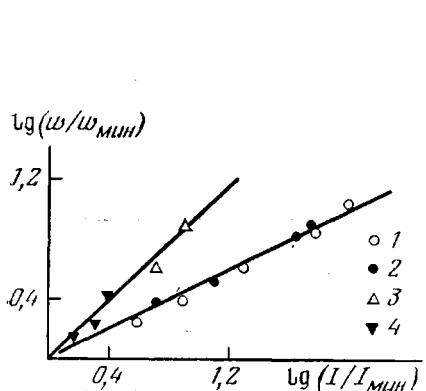


Рис. 1

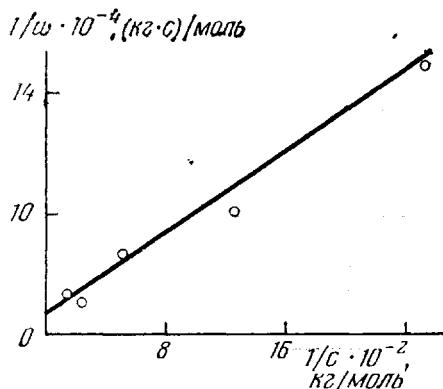


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости поглощения кислорода (1, 3) и образования гидропероксидных и гидроксильных групп (2, 4) от интенсивности света при облучении СКЭПТ (1, 2, 4) и СКЭП (3). Концентрация бензофенона 0,1 (1-3) и 0,4 моль/кг (4); максимальная интенсивность света $4,5 \cdot 10^{-6}$ (1-3) и $1,1 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн/(см²·мин) (4)

Рис. 2. Соотношение между начальной скоростью расходования 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридили-1-оксила и его концентрацией при сенсибилизированном бензофеноном (0,1 моль/кг) окислении СКЭПТ под действием света с интенсивностью $4,5 \cdot 10^{-6}$ Эйнштейн/(см²·мин)

дать со значением скорости инициирования. О правильности полученного значения свидетельствуют результаты опытов, в которых скорость инициирования оценивали по величине индукционного периода фотоокисления СКЭПТ в присутствии бис-(2-окси-3-трет-бутил-5-метилфенил) метана. Кроме того, в соответствии с обнаруженными в работе закономерностями можно полагать, что скорости окисления СКЭП при всех значениях интенсивностей изученного диапазона, а СКЭПТ — при больших интенсивностях, совпадают со скоростями инициирования, так как в этих случаях окисление носит нецепной характер. Полученные таким образом значения w_i в пределах ошибок опытов совпадают с величинами, найденными ингибиторным методом.

Определяемая на основании данных о величинах скоростей инициирования и окисления по выражению

$$w = w_i + (k_{\text{пр}} [\text{PH}] / \sqrt{k_o}) \sqrt{w_i},$$

где $k_{\text{пр}}$ и k_o — константы скорости продолжения и обрыва кинетической цепи окисления, $[\text{PH}]$ — концентрация звеньев дициклопентадиена, величина параметра $k_{\text{пр}} [\text{PH}] / k_o$ для СКЭПТ составляет при 20° $0,015 \pm 0,003$ моль/(кг·с)^{1/2}.

Величину константы скорости обрыва цепи при окислении СКЭПТ определяли методом прерывисто облучения. Полученное значение, а также рассчитанное на основании этой величины значение константы скорости продолжения цепи окисления приведено в таблице. Сравнивая эти данные

с константами низкотемпературного окисления изотактического ПП [2], можно полагать, что окисление СКЭПТ в цепном режиме протекает практически без затрагивания звеньев пропилена.

Сравнение с имеющимися данными для полибутадиена [3], также приведенными в таблице, свидетельствует о том, что эффективные константы скорости реакций продолжения и обрыва цепи в СКЭПТ значительно выше, чем в полибутадиене. Именно высокая реакционная способность звеньев диена является причиной аномально быстрого окисления СКЭПТ. Этот результат представляется неожиданным, так как молекулярная подвижность в указанных полимерах одинаково высока. Однако не-

**Кинетические параметры и константы скорости обрыва
и продолжения цепи окисления СКЭПТ, СКД, ПП и СКЭП при 20°**

Полимер	$\frac{k_{\text{пр}} [\text{РН}]}{\sqrt{k_0}},$ $[\text{кг}/(\text{моль}\cdot\text{с})]^{1/2}$	$k_0,$ $\text{кг}/(\text{моль}\cdot\text{с})$	$k_{\text{пр}} [\text{РН}],$ $1/\text{с}$
СКЭПТ *	0,015	$5 \cdot 10^5$	11,0
СКД	0,099	$1,2 \cdot 10^3$	4,9
ПП **	$5,4 \cdot 10^{-3}$	2,1	$5,3 \cdot 10^{-3}$
СКЭП ***	$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,0	$2,0 \cdot 10^{-3}$

* Погрешности определения параметра и констант 30—50%.

** Данные относятся к изотактическому ПП со степенью окисления 0,1 моль/кг.

*** Оценка параметров для СКЭП проведена на основании данных о непрерывном характере окисления полимера; k_0 рассчитана в предположении, что $k_{\text{пр}}$ при окислении СКЭП не отличается от константы скорости при окислении ПП.

обходимо учитывать, что различие между этими полимерами состоит не только в том, что в СКЭПТ существенно меньше концентрация двойных связей, но и в том, что они находятся в объемных боковых группах, существенно отличающихся по структуре от сегментов главной цепи. Вследствие этого локальная концентрация двойных связей в СКЭПТ может оказаться существенно выше, чем средняя по объему, что и приведет к эффективному возрастанию реакционной способности двойных связей и макрорадикалов в СКЭПТ. К такому же эффекту должна приводить и более высокая молекулярная подвижность боковых групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott G. Developm. Polymer Stab., 1979, v. 1, p. 309.
2. Шанина Е. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978. 149 с.
3. Иванов В. Б., Буркова С. Г., Морозов Ю. Л., Шляпинтох В. Я. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1330.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.VII.1985