

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 3

УДК 678.01:54+678.55

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРА 3,3-бис-(ХЛОРИМЕТИЛ) ОКСАЦИКЛОБУТАНА

C. C. Хинькис, T. B. Крейцер, E. N. Матвеева

Новый термоупроченный материал пентапласт — полимер 3,3-бис-(хлорметил) оксациклоалканы — представляет большой интерес благодаря высокой химической стойкости, механической прочности, высокой температуре плавления, отсутствию усадки в изделиях, негорючести и др. [1—3]. Однако в процессе переработки и эксплуатации под воздействием высоких температур, кислорода воздуха и света в пентапласте происходят глубокие физико-химические изменения, вследствие чего теряются его ценные свойства. В настоящее время в литературе [4] имеется мало данных о механизме старения пентапласта, в связи с этим возникла необходимость в изучении термо- и светодеструкции пентапласта.

Экспериментальная часть

Изучение термической деструкции пентапласта в среде азота или кислорода проводили на замкнутой циркуляционной установке [5], позволяющей автоматически учитывать расход кислорода и улавливать летучие продукты окисления (при -160°). Исследование проводили на переосажденном полимере, который помещали в реакционный сосуд в виде пленок толщиной 100 μ . Прогрев пентапласта в вакууме (10^{-3} мм) проводили в статических условиях [6], при этом выделение летучих продуктов термической деструкции наблюдалось по изменению давления. Деструкцию пентапласта в среде воздуха осуществляли в воздушном термостате, а также на дивергографе. Для изучения механизма светоокислительной деструкции пленки пентапласта помещали в кварцевую кювету, облучаемую с двух сторон лампами ПРК-4, расположенным на расстоянии 200 мм от кюветы. Опыты проводили как в замкнутой системе, так и в токе кислорода (скорость 2,5 л/час). Температура в реакционном сосуде не превышала 30° .

Изменения состава и структуры полимера, происходящие в процессе термо- и светодеструкции, изучали химическими методами (определение перекисных групп, элементарного состава, приведенной вязкости и веса) и наблюдали по ИК-спектрам поглощения (на пленках толщиной 20 и 100 μ). Спектры получены на спектрометре «Хильгер» с призмами из NaCl или из кварца, на спектрометрах ИКС-14 и UR-10 с призмой из LiF. В конденсировавшихся жидких летучих продуктах окисления определяли содержание воды (на электрометрической установке, при помощи реактива Фишера [7]) и хлора (потенциометрическим методом). В продуктах окисления, находящихся в газовой фазе, определяли водород и окись углерода методом газоадсорбционной хроматографии.

Результаты исследований и их обсуждение

Изучение термической деструкции пентапласта в среде кислорода, воздуха и азота (таблица) показывает, что в отсутствие кислорода полимер более термостабилен. Заметное разрушение пентапласта в вакууме начинается с 260° и происходит в результате разрыва полимерных цепей, поскольку не наблюдается изменений в ИК-спектрах, связанных

Влияние среды на термическую деструкцию пентапласта

Среда	Темпера- тура, °С	Время, часы	Потеря ве- са, %	Приведенная вязкость		Увеличе- ние содер- жания кислорода, %	Уменьшение содержания хлора, %
				исходная	конечная		
Кислород	150	4	30—40	1,8	0,14—0,2	5—6,6	4,9—5,2
Воздух	150	4	15	1,8	1,4	4,9	3,6
Азот	150	4	0,1	1,8	1,8	0	0
То же	200	0,5	0,2	1,8	1,8	0	0

ных с возникновением новых функциональных групп, и элементарный состав полимера не изменяется.

ИК-спектры продуктов распада пентапласта при 320° в вакууме соответствуют спектру пентапласта и также указывают на отрыв больших осколков полимерных цепей.

Деструкция пентапласта в среде кислорода и воздуха начинает развиваться уже при 100—120°. Изучение свойств пентапласта после испытания на воздухе при температурах 150—190° (близких к режимам эксплуатации и переработки соответственно), как и сказанное выше, показало, что именно окислительный процесс обуславливает снижение термостабильности пентапласта. Поэтому основное внимание было обращено на выяснение механиз-

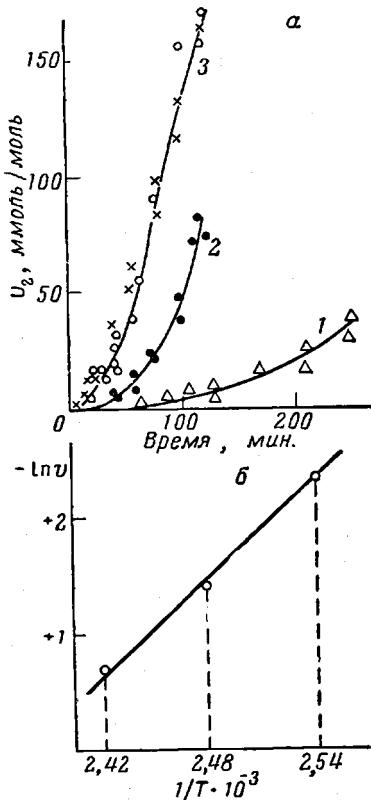


Рис. 1

Рис. 1. а — Поглощение кислорода пентапластом при 120° (1), 130° (2) и 140° (3). б — Зависимость скорости поглощения кислорода от температуры

Рис. 2. Изменение вязкости (1), накопление активного кислорода (2), изменение элементарного состава по кислороду (3) и хлору (4), а также веса (5) пленки пентапласта, окисленного при 140°

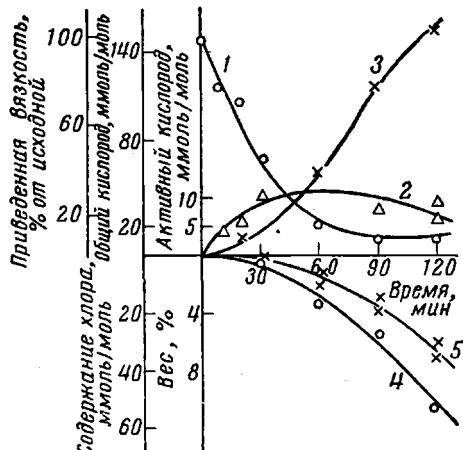


Рис. 2

ма окисления. Кинетические кривые поглощения кислорода пентапластом при 120—140° (рис. 1) указывают на автокатализитический характер процесса. Рассчитанная по ним энергия активации процесса окисления равна 26,1 ккал/моль.

Изменение состава и свойств окисленной пленки пентапласта при 140° представлено на рис. 2. Процесс характеризуется деструкцией (кривая 1), структурирования же во всех случаях термического воздействия не наблю-

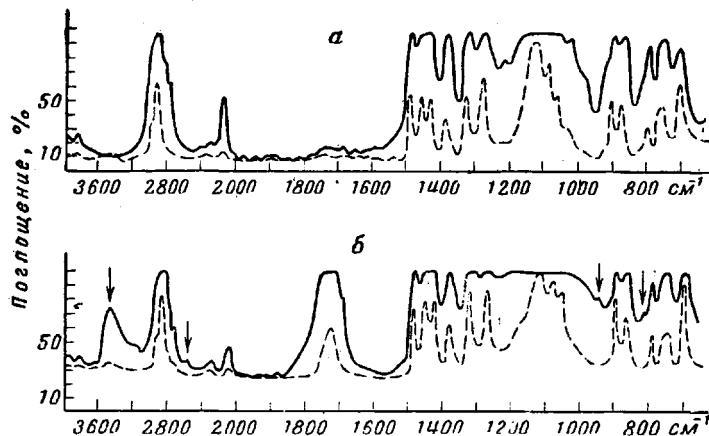


Рис. 3. ИК-спектр поглощения пентапласта:
а — исходный, б — окисленный при 150° на воздухе в течение 4 час.
(толщина пленки 20 и 100μ)

далось. Окисление связано с накоплением перекисных групп (рис. 2, кривая 2), количество которых уже через полчаса при 140° достигает максимума — 10 миллимоля на моль (одна гидроперекисная группа на 100 мономерных звеньев). Разложение гидроперекиси обусловливает автокаталитическое развитие процесса и становится источником образования низкомолекулярных летучих продуктов окисления [9]. Уменьшение содержания хлора в пленке (рис. 2, кривая 4) после получаса окисления при 140° составляет всего 3 атома на 1000 мономерных звеньев. По-видимому, следует сделать вывод, что окисление полимера не связано с отщеплением хлора или отрывом хлорметильной группы.

Указанные изменения подтверждаются ИК-спектрами окисленных пленок пентапласта (рис. 3, а, б). Появление полос поглощения 1730 , 2720 и 945 cm^{-1} , по-видимому, следует приписать образованию альдегидных групп [10, 11]. Карбонильная полоса поглощения сложноэфирной группы 1740 cm^{-1} в спектре окисленной пленки пентапласта непосредственно не наблюдается. Однако, поскольку в спектре летучих продуктов окисления эта полоса отчетливо проявляется (как будет показано ниже), то можно предполагать, что заметная асимметрия интенсивной полосы 1730 cm^{-1} связана с наличием слабого карбонильного поглощения сложноэфирных групп. Из этих же соображений «плечо» около 1710 cm^{-1} у альдегидной полосы поглощения можно связать с наличием карбонила карбоксильной группы. Широкая слабая полоса поглощения около 3480 cm^{-1} , вероятно, относится к валентным колебаниям группы OH гидроперекиси [12], так как, с одной стороны, одновременно появляется полоса поглощения 845 cm^{-1} (колебание связи O—O гидроперекисной группы) и, с другой стороны, полоса 3480 cm^{-1} исчезает после прогрева окисленного образца в азоте при 170° , т. е. в условиях разложения гидроперекисных групп. Полоса поглощения 1730 cm^{-1} была выбрана для количественной характеристики процесса окисления пентапласта. Полученные кинетические зависимости представлены на рис. 4.

Состав низкомолекулярных летучих продуктов окисления изучали на поздних стадиях процесса деструкции. Было установлено наличие хлорорганических кислот и альдегидов, сложных эфиров, воды, окиси и двуокиси углерода и водорода. Спектр раствора летучих продуктов окисления

в четыреххлористом углероде в области карбонильного поглощения представлен на рис. 5. Полосы поглощения 1740, 1730 и 1710 см^{-1} связаны с наличием сложноэфирных, альдегидных и кислотных групп соответственно. Кинетические кривые образования воды, окиси и двуокиси углерода и водорода (рис. 6) показывают, что уже через два часа окисления при 140° процесс проходит очень глубоко. К этому времени 49% поглощенного кислорода приходится на долю воды, окиси и двуокиси углерода (при этом 42% поглощенного кислорода связано в пленке). Общее количество хлора в летучих продуктах окисления составляет в этих условиях 60 миллимоль на моль мономерного звена и соответствует уменьшению содержания хлора в пленке (см. рис. 2).

Полученные данные согласуются с экспериментальными результатами, приведенными в работе [4]. Вместе с тем предположение, высказанное в указанной работе о том, что процесс деструкции начинается с окисления концевых гидроксильных

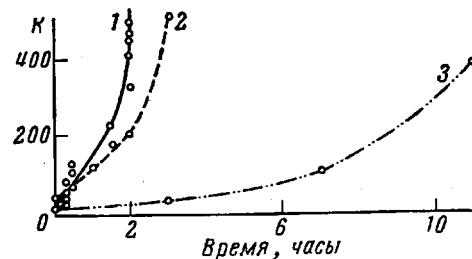


Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы поглощения 1730 см^{-1} от продолжительности окисления:

1 — в кислороде при 140°, 2 — на воздухе при 150°, 3 — на воздухе при 130°.
(K — оптическая плотность, рассчитанная на единицу толщины пленки)

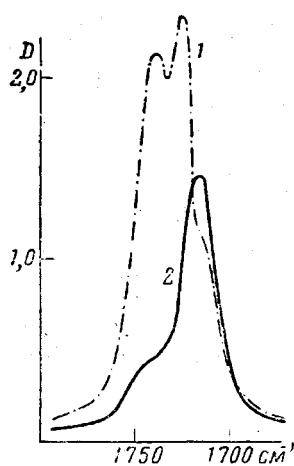


Рис. 5

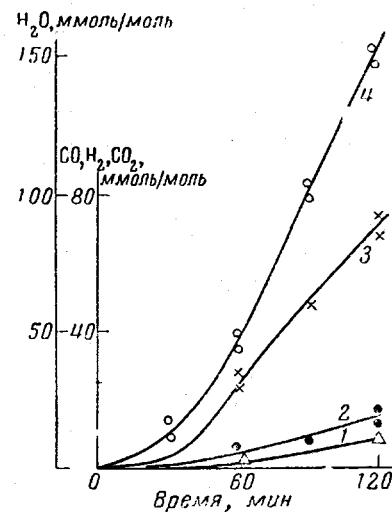


Рис. 6

Рис. 5. Спектр летучих продуктов окисления пентапласта (раствор в четыреххлористом углероде): 1 — кристаллическая, 2 — жидкость конденсата

Рис. 6. Кинетические кривые образования летучих продуктов окисления пентапласта при 140°:

1 — двуокись углерода, 2 — водород, 3 — окись углерода, 4 — вода

групп, представляется недостаточно обоснованным. По нашим данным, потеря веса происходит значительно медленнее, чем уменьшение вязкости (см. рис. 2) и, следовательно, можно предполагать, что окислигельная деструкция не развивается с концов цепи, а осуществляется по закону случая.

Свето старение пентапласта под лампой ПРК-4 характеризуется одновременно деструкцией и структурированием. Уже после

25 час. облучения на воздухе наблюдается сильное уменьшение вязкости (75%), появление интенсивной окраски, а также образование нерастворимой фракции (1—3%). С учетом вероятных условий эксплуатации наиболее подробно исследована светодеструкция пентапласта в кислородсодержащей среде (воздухе или кислороде).

Изменения в ИК-спектрах пленок, подвергнутых УФ-облучению в кислороде или на воздухе, практически аналогичны изменениям, наблюдавшимся при термоокислительной деструкции. Отличаясь актом инициирования, развитие процесса светоокислительной деструкции связано также

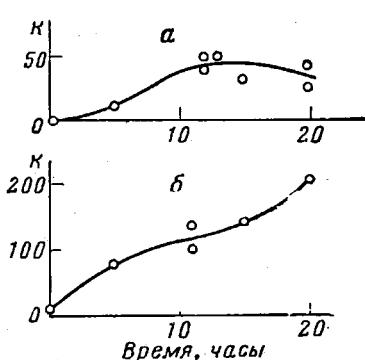


Рис. 7

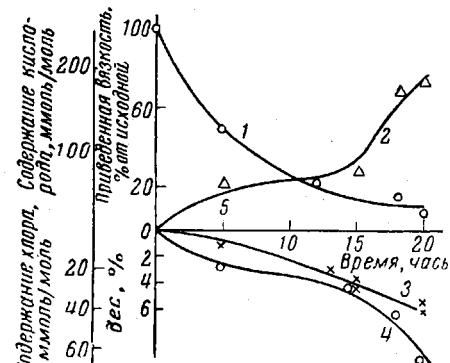


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость интенсивности полосы поглощения гидроперекисных групп (3480 см^{-1}) (а) и полосы поглощения альдегидных групп (1730 см^{-1}) (б) от времени облучения пентапласта лампой ПРК-4 в кислороде (K — см. рис. 4)

Рис. 8. Изменение вязкости (1), элементарного состава по кислороду (2) и хлору (3), а также веса (4) пленки пентапласта в процессе старения при облучении лампой ПРК-4 в среде кислорода

с накоплением гидроперекисных групп (полоса 3480 см^{-1} , рис. 7, а) и альдегидных групп (полоса 1730 см^{-1} , рис. 7, б). Спектральные образования около 1740 и 1710 см^{-1} можно также связать с наличием карбонильного поглощения сложноэфирных и кислотных групп соответственно.

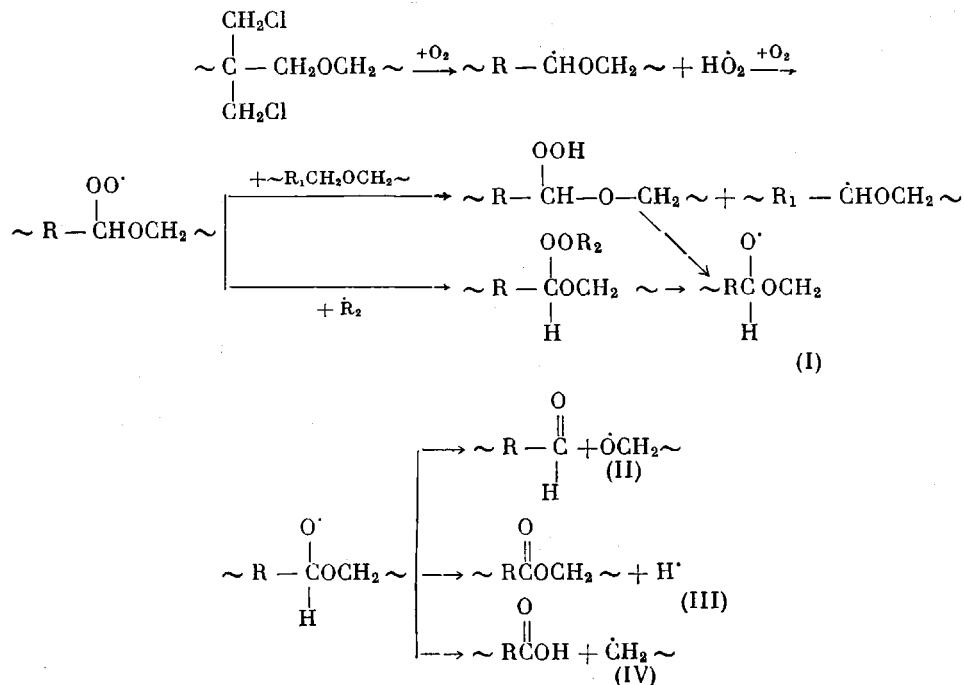
Изменение приведенной вязкости и элементарного состава, а также веса пентапласта при светоокислении представлено на рис. 8. Таким образом, светоокислительная деструкция пентапласта как под действием тепла, так и под действием УФ-облучения подчиняется общим закономерностям.

Вместе с тем определились некоторые особенности кинетики процесса светоокислительной деструкции. Кривая изменения элементарного состава по кислороду (рис. 8) при светоокислении указывает на замедление процесса в период приблизительно от 5 до 15 час. облучения. По истечении этого времени скорость накопления кислорода значительно возрастает. Аналогичная кинетическая кривая описывает и процесс накопления карбонильных групп (рис. 7, б).

Можно предполагать, что указанные кинетические особенности связаны с большим временем жизни гидроперекисных групп [13, 14] в случае светоокисления по сравнению с термоокислительной деструкцией при 120 — 140° . Наличие нерастворимой фракции полимера при светоокислении, вероятно, можно связать с рекомбинацией радикалов, менее склонных в этих условиях к изомеризации с разрывом цепи по простой эфирной связи.

Полученные экспериментальные результаты, а также литературные данные об окислении низкомолекулярных простых эфиров и углеводоро-

дов [15—20] дают возможность предложить механизм процесса окислительной деструкции пентапласта:



Акт инициирования осуществляется отрывом водорода от α -метиленовой группы, являющейся наиболее уязвимым звеном макромолекулы. После присоединения кислорода с образованием перекисного радикала процесс роста цепи идет через образование гидроперекиси (образование сложной перекиси менее вероятно вследствие пространственных затруднений). Разложение гидроперекиси определяет автокатализическое развитие процесса окисления и приводит к образованию наблюдаемых нами альдегидных, сложноэфирных и кислотных групп. Количественное соотношение этих групп определяется различной вероятностью разрыва связей в перекисном радикале I. При этом преобладает процесс образования альдегидных групп. Радикалы II, III и IV продолжают цепь окисления или рекомбинируют.

Таким образом, окислительная деструкция пентапласта развивается как цепной радикальный процесс с вырожденным разветвлением. В соответствии с этим эффективная энергия активации его сравнительно невелика; применение ингибиторов радикальных процессов позволило нам добиться значительного эффекта стабилизации исходных свойств полимера.

Выводы

- Изучена термическая деструкция пентапласта в среде кислорода, воздуха, азота и в вакууме. Показано, что основной причиной низкой термостабильности пентапласта является окислительная деструкция.
- Исследована светоокислительная деструкция пентапласта.
- Показано, что окислительная деструкция пентапласта при воздействии тепла и света подчиняется общим закономерностям. Предложен вероятный механизм окислительной деструкции пентапласта.

Научно-исследовательский
институт полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
18 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Cairnes, V. R. Grassie, Industr. Plast. mod., 11, 25, 1959.
2. R. W. Cairnes, V. R. Grassie, Chem. Engng., 66, 194, 1959.
3. E. W. Cronin, Mod. Plast., 34, 450, 1951.
4. М. Натано, С. Камбара, Корякагаку дзасси, 64, 788, 1961.
5. Е. Н. Матвеева, С. С. Хинькис, А. И. Цветкова, В. А. Баландина, Пласт. массы, 1963, № 1, 2.
6. М. Б. Нейман, Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова и др., Высокомолек. соед., 1, 1534, 1959.
7. Д. Б. Гуревич и др., Пласт. массы, 1961, № 11, 39.
8. М. И. Дементьева, Анализ углеводородных газов, Госхимиздат, 1959.
9. М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, Изд. Наука, 1964, стр. 8.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. ин. лит., 1963.
11. Применение спектроскопии в химии, под ред. Веста, Изд. ин. лит., 1959.
12. I. D. Bignett, R. G. Miller, J. Polymer Sci., 15, 592, 1955.
13. А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, Окисление каучуков и резин, Госхимиздат, 1957.
14. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Докл. АН СССР, 90, 209, 1953.
15. И. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., 1959.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.
17. A. M. Clover, J. Amer. Chem. Soc., 44, 1107, 1922.
18. A. M. Clover, J. Amer. Chem. Soc., 46, 419, 1924.
19. E. R. Bell, I. H. Raley, F. T. Rust, F. H. Seubald, Disc. Faraday Soc., 10, 242, 1951.
20. D. Bateman, H. Hughes, J. Chem. Soc., 1952, 4594.

OXIDATIVE DEGRADATION OF POLY-3,3-bis-(CHLOROMETHYL) OXACYCLOBUTANE

S. S. Khinkis, T. V. Kreitser, E. N. Matveeva

Summary

The thermooxidative degradation of 3,3-bis-(chloromethyl)oxacyclobutane polymer (pentaplast) has been investigated. The effective activation energy of the reaction was calculated to be 26.1 kcal/mole. The photo-oxidative degradation of pentaplast has also been studied. The process both on heating or by the action of light has been shown to obey same laws. At the same time the rates of development of the reactions differ for the two cases. Based on the study of the changes in the physicochemical properties of the polymer and the composition of the volatile oxidation products a probable mechanism of the oxidative degradation process has been proposed.
