

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 678.01:54

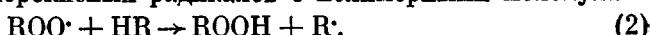
О ПЕРВИЧНЫХ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ СТАДИЯХ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ*П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, А. М. Дубинская,
М. У. Кислюк*

Простейшей моделью для исследования низкотемпературного окисления полимеров является процесс гибели радикалов в присутствии кислорода. В этом случае окислительные реакции отделены от стадии иницирования радикалов. При низких температурах радикалы в полимерах возникают в результате радиационных, механических, фотолитических и других нетепловых воздействий. При дальнейшем окислении основную роль играют следующие процессы:

1. Присоединение кислорода к алкильным полимерным радикалам



2. Взаимодействие перекисных радикалов с полимерными молекулами



3. Миграция свободной валентности и рекомбинация радикалов.

Кинетика реакции (1) в твердых полимерах исследована в работах [1—4]. Реакция протекает с измеримой скоростью при температурах -130° и выше, эффективная энергия активации ее $2-4$ ккал/моль; скорость присоединения может лимитироваться диффузией кислорода. Реакция (2) в твердых полимерах почти не изучена; в работах [1, 4—6] упоминается о регистрации ее методом ЭПР, но ни константы скорости, ни энергия активации не измерены. Данные о кинетике гибели перекисных радикалов (процесс 3) в полиметилметакрилате (ПММА), полистироле (ПС) и поливинилацетате (ПВА) даны в табл. 1.

При температурах ниже -50° константа скорости гибели ничтожно мала ($k \approx 10^{-8 \pm 1} \exp\left(-\frac{17000}{2 \cdot 220}\right) \approx 10^{-25 \pm 1}$ см³/молекул·сек), и радика-

лы могут сохраняться месяцами (время жизни $\tau = \frac{1}{K[R]} > 10^7$ сек); следовательно, ниже -50° окисление ограничивается стадией образования перекисных радикалов.

При повышении температуры реакционные центры становятся подвижными, появляется возможность дальнейшего развития различных реакций, приводящих в конце концов к гибели радикалов. Наиболее вероятны три механизма миграции свободной валентности.

1. Диффузия полимерных радикалов [3, 7, 8]. Диффузионный путь $X = \sqrt{2D\tau}$ см (D — коэффициент диффузии, τ — время); в реальных условиях необходимо, чтобы свободная валентность в течение часов или десятков часов перемещалась минимум на $10^{-6} - 10^{-7}$ см. Отсюда следует, что при $X = 10^{-6} - 10^{-7}$ см и $\tau = 10^4 - 10^5$ сек диффузионный механизм может играть существенную роль только при $D > 10^{-16} - 10^{-18}$ см² сек⁻¹, т. е. в линейных полимерах при температурах выше температуры стеклования [9—10].

Таблица 1

Константы скорости гибели перекисных радикалов

Полимер	Диапазон температур, °C	Константа скорости, см ³ /молекул·сек ⁻¹	Литература
ПММА	0—19	$k = 5 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{17000}{RT}\right)$	[16]
То же	20	$k_{20^\circ} = 6 \cdot 10^{-22}$	[7]
» »	5—37	$k = 10^{-9} \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right)$	[6] *
ПВА	-17—+37	$k = 10^{-8} \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right)$	[6] *
ПС	-25—+140	$k = 10^{-7} \exp\left(-\frac{18000}{RT}\right)$	[6] *

* Значения k_0 и E получены обработкой экспериментальных данных рис. 3 работы [6].

2. Эстафетная передача свободной валентности путем многократного чередования реакций (1) и (2) [1, 6, 11—13]. Анализ кинетики гибели по этому механизму приведен в работах [13—15]. По-видимому, эстафетный механизм нельзя будет принять или отвергнуть до тех пор, пока не появятся надежные данные о скоростях элементарных реакций передачи атома водорода в твердых полимерах.

3. Распад полимерных радикалов с выделением мономера или выбросом низкомолекулярных радикалов, способных диффундировать в глубь полимера. Этот механизм рассмотрен в работе [16]. Образование низкомолекулярных радикалов было недавно обнаружено при термодеструкции полиолефинов [17].

Природа процессов миграции свободной валентности и окисления полимеров тесно связаны друг с другом: при диффузионном механизме миграции глубина окисления будет мала, а эстафетная передача свободной валентности приведет к цепному окислению и интенсивному образованию кислородсодержащих продуктов.

В настоящей работе исследованы элементарные реакции окисления и механизм миграции свободной валентности в некоторых полимерах винилового ряда. Превращения радикалов и изменения их концентрации изучали методом ЭПР; кроме того, кинетику рекомбинации регистрировали по возникновению хемилюминесценции; летучие продукты, выделяющиеся при окислении, анализировали хроматографическим методом, длину цепи окисления оценивали по поглощению кислорода и образованию гидроперекисей. Обсуждение результатов измерений разбито на четыре части в соответствии с методами исследования.

Экспериментальная часть

Свободные радикалы инициировали методом механического диспергирования полимеров в вибрационной мельнице. Метод диспергирования дает возможность накопить большие концентрации радикалов без ионизации вещества. Кроме того, после измельчения полимер имеет высокую удельную поверхность (до 10 м²/г) [18], что значительно облегчает доступ кислорода к радикалам. Полимеры диспергировали в стальной [19] или стеклянной [20] вибрационных мельницах в вакууме при температурах -196 и -78°.

Радикалы, возникающие при диспергировании, окисляли дозированным количеством кислорода при -78°; в этих условиях алкильные радикалы количественно превращаются в перекисные (реакция (1)). Гибель перекисных радикалов, как правило, исследовали при температурах выше -30° в вакууме или в атмосфере кислорода при давлениях его от 10⁻¹ мм рт. ст. до 10 атм.

Спектры ЭПР полимерных радикалов регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ при температуре кипения азота. Для измерения хемилюминесценции образцы полимера загружали в плоский прозрачный термостатируемый (от -60 до 100°) сосуд, соединенный с вакуумной установкой. Рабочий сосуд помещали в камеру установки СНК-7 ИХФ [21] перед катодом фотоумножителя ФЭУ-29 (более подробную методику см. в [22]).

Перед измерениями количества и состава летучих продуктов высокодисперсный порошок полимера откачивали несколько суток до равновесного давления паров 10^{-4} мм рт. ст. при 50 — 100° , затем диспергировали в герметичной стеклянной ампуле. После измерения концентрации радикалов методом ЭПР, ампулу присоединяли к вакуумной установке, погружали в охладительную смесь (-78 ; -20° и т. д.) и вымораживали низкомолекулярные продукты жидким азотом. Состав их анализировали на приборе Хромасс-2, где датчиком хроматографа является масс-спектрометр [23]. Условия разделения: колонка из нержавеющей стали длиной 40 м, диаметром 3 мм; неподвижная фаза — полиэтиленгликоль-400; температура 115° , газ-носитель — воздух.

Расход кислорода измеряли по падению давления в статических условиях в вакуумной установке или в установке, состоящей из стеклянной микромельницы и вакуумной измерительной системы, герметично соединенных между собой [18].

Основные опыты выполнены с ПММА; кроме того, исследовано окисление ПС, ПВА, поликарбоната (ПКА) и полиакрилонитрила (ПНАК).

Результаты и их обсуждение

Изучение гибели перекисных полимерных радикалов методом ЭПР. Гибель перекисных радикалов в вакууме. Результаты опытов по изучению гибели перекисных радикалов в ПММА в вакууме при $-20,0$ и $+10^\circ$ приведены на рис. 1—3. Во время хранения образца ПММА в вакууме (рис. 1, а) перекисные радикалы частично превращаются в концевые алкильные радикалы $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ (сигнал ЭПР из 9-ти компонент), а частично гибнут. Кривая 1 на рис. 1, б характеризует падение суммарной концентрации радикалов $([\text{ROO}^\cdot] + [\text{R}^\cdot])$ в вакууме при 0° , кривая 2 — гибель перекисных, а кривая 3 — рост концентрации алкильных радикалов. Аналогичные данные были получены при -20° и $+10^\circ$. На рис. 2, а, б кинетические кривые изменения концентрации радикалов при различных температурах совмещены друг с другом путем изменения масштаба по оси абсцисс. При 10° масштабный множитель α равен 1,0, при 0° — $0,5$ и -20° — $0,067$. Температурная зависимость скорости гибели перекисных радикалов в вакууме показана на рис. 2, в. Наклону прямой формально соответствует значение энергии активации $E = 13 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

На рис. 3 показаны изменения формы спектров ЭПР свободных радикалов при окислении и выдерживании в вакууме образцов ПКА, ПС и ПНАК.

В ПКА спектр ЭПР свободных радикалов, возникающих после диспергирования в вакууме (рис. 3, спектр 1, а), представляет собой триплет (радикалы $-\text{CONH}-\text{CH}_2^\cdot$ [24]; после окисления при -78° образуются перекисные радикалы (спектр 1, б), и, наконец, в процессе вакуумирования при -20° сигнал перекисных радикалов постепенно превращается в спектр из 5 компонент СТС (вероятно, радикалы $-\text{CONH}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$ [24]). При первом переходе ($\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^\cdot$) концентрация радикалов сохраняется постоянной, а при втором ($\text{ROO}^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot$) падает примерно на 70%.

В ПС и ПНАК при 0° в вакууме перекисные радикалы превращаются в концевые алкилзамещенные (рис. 3, спектры II, г и III, г). Во всех полимерах переход $\text{ROO}^\cdot \rightarrow \text{R}^\cdot$ сопровождается падением суммарной концентрации радикалов. Доля погибших радикалов

$$\omega = \frac{[\text{ROO}^\cdot]_0 - [\text{R}^\cdot]}{[\text{ROO}^\cdot]_0}$$

зависит от природы полимера и, в меньшей степени, от исходной концентрации перекисных радикалов $[\text{ROO}^\cdot]_0$. В табл. 2 приведены значения ω для пяти полимеров ($[\text{ROO}^\cdot]_0 \approx 10^{17}$ — 10^{18} г^{-1}). Всюду превращение

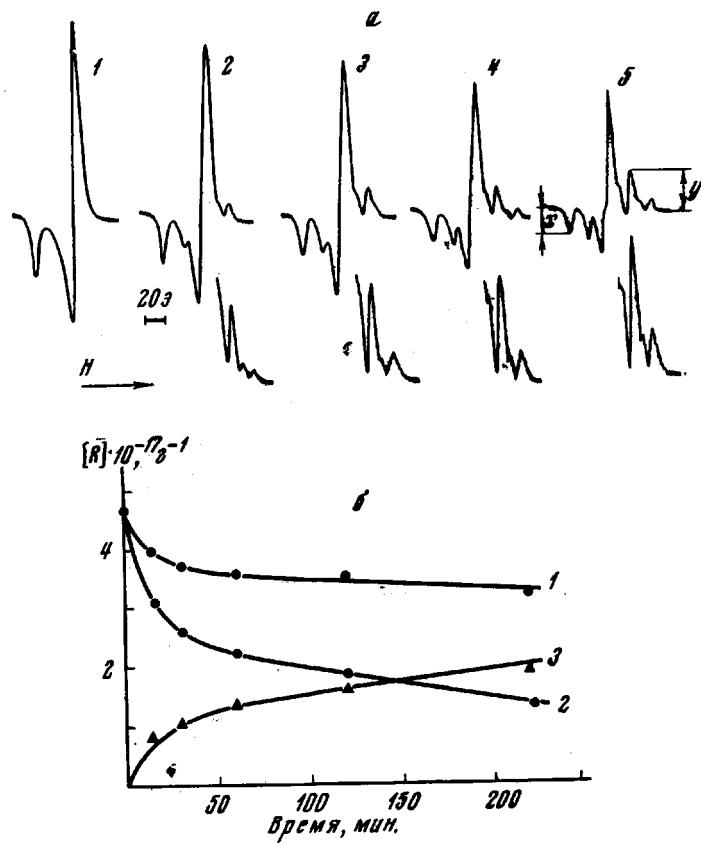


Рис. 1. Гибель перекисных радикалов в ПММА (вакуум, 0°):
 а — спектры ЭПР: 1 — исходный образец; 2 — 30; 3 — 60; 4 — 120;
 5 — 225 мин. термостатирования при 0°. Масштаб (по ординате) для
 спектров 2—5 в 1,5 раза больше, чем для спектра 1. Внизу показана
 правая часть спектра в увеличенном масштабе; б — изменение кон-
 центрации радикалов во времени: 1 — $[\text{ROO}^\cdot] + [\text{R}^\cdot]$; 2 — $[\text{ROO}^\cdot]$;
 3 — $[\text{R}^\cdot]$.

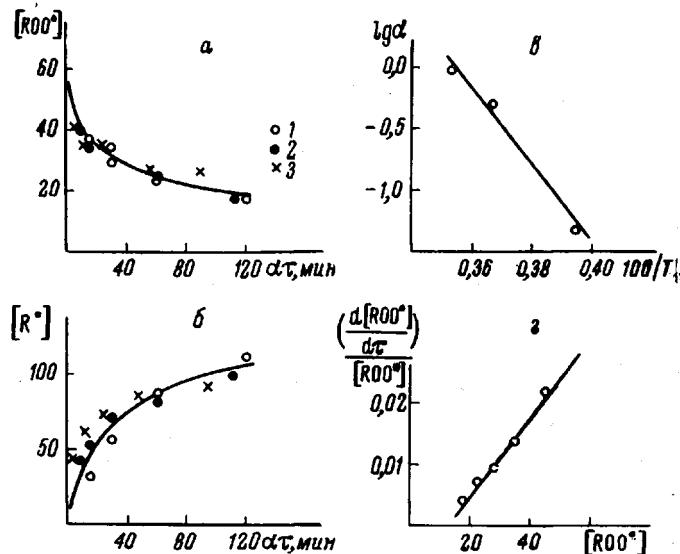


Рис. 2. Кинетика реакции $\text{ROO}^\cdot + \text{HR} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$ для
 ПММА:

Падение концентрации $[\text{ROO}^\cdot]$ (а); рост концентрации $[\text{R}^\cdot]$ (б); тем-
 пературная зависимость скорости реакции (с), расчет константы
 скорости реакции (см. текст) (с);
 1 — 10, 2 — 0, 3 — -20° . ($[\text{R}^\cdot]$ и $[\text{ROO}^\cdot]$ выражены в условных едини-
 цах). α — масштабный множитель (см. текст).

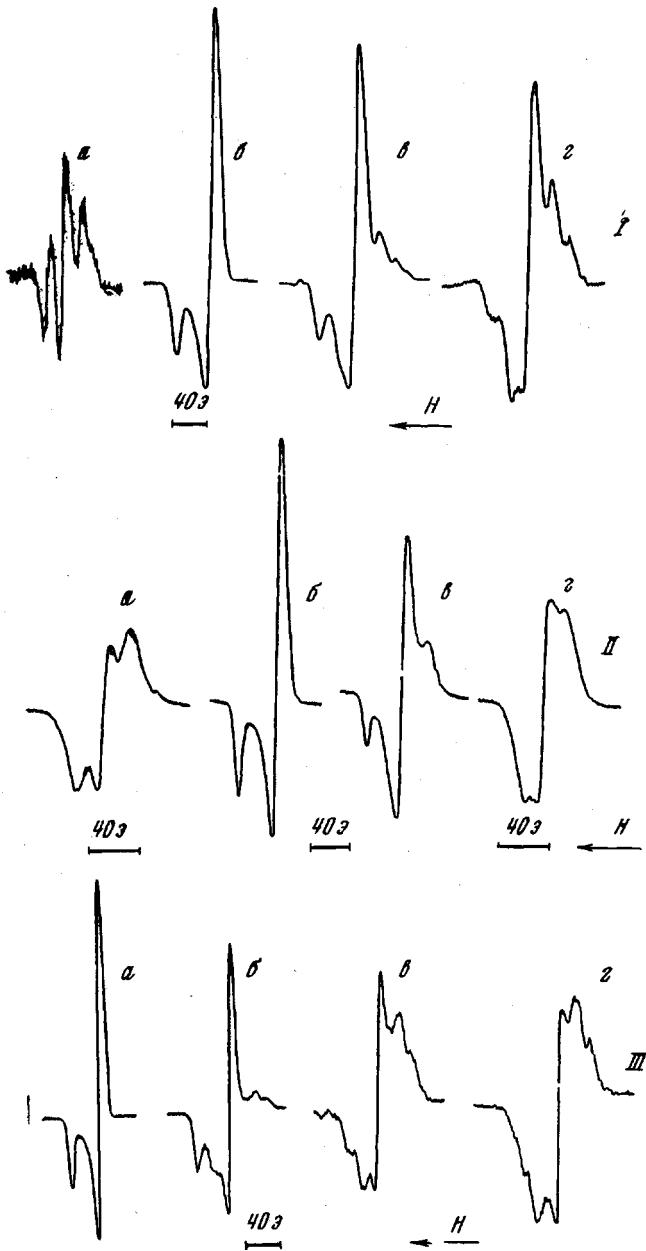


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов в ПКА (I), ПС (II) и ПНАК (III):

I, а и II, а — до окисления; I, б, II, б и III, а — после окисления при -78° ; I, в и г — после выдерживания образцов при -20° в вакууме 5 и 60 мин. соответственно; II, в и г — то же при 0° 10 и 180 мин. соответственно; III, б, в и г — то же при 0° 10, 120 и 180 мин.

$\text{ROO}^{\cdot} \rightarrow \text{R}^{\cdot}$ происходит примерно в одном и том же диапазоне температур (-30 — $+20^{\circ}$), а значения ω колеблются от 35 до 95 %.

Гибель перекисных радикалов в присутствии кислорода. Результаты опытов по измерению скорости гибели перекисных радикалов в ПММА при различных температурах и давлениях кислорода показаны на рис. 4. При 0° давление кислорода варьировали в широких пределах от 10 ми рт. ст. до 10 атм. Результаты опытов хорошо воспроиз-

водятся и описываются общей кривой, т. е. в пределах точности измерений скорость гибели практически не зависит от давления кислорода в диапазоне от 10 до 10^4 мм рт. ст. Аналогичные результаты, но в менее широком диапазоне изменений давления O_2 , получены при -22° и $+15^\circ$ (рис. 4, а и в).

Таблица 2

Значения $\omega = \frac{[R_{OO'}] - [R]}{[R_{OO'}]}$ для разных полимеров

Полимер	$T, ^\circ C$	Метод измерения	$\omega, \%$
ПКА	-20	ЭПР	70
ПС	0	ЭПР	40
ПНАК	0	ЭПР	75
Полиэтилен		ЭПР	96
ПММА	0	ЭПР	40
То же	-22	Расход O_2	60—40
Радикалы $\begin{array}{c} -C-SH-C- \\ \quad \end{array}$ в ПММА	-10	ЭПР	40 *

* По данным работы [16].

Скорость гибели перекисных радикалов в ПММА подчиняется всюду уравнению реакции второго порядка (рис. 4) и исключение составляет лишь очень короткий начальный участок, где скорость больше ожидаемой. Объяснение этого следует искать, по-видимому, в особенностях протекания реакций в твердой фазе [14, 15]; зависимость константы скорости от тем-

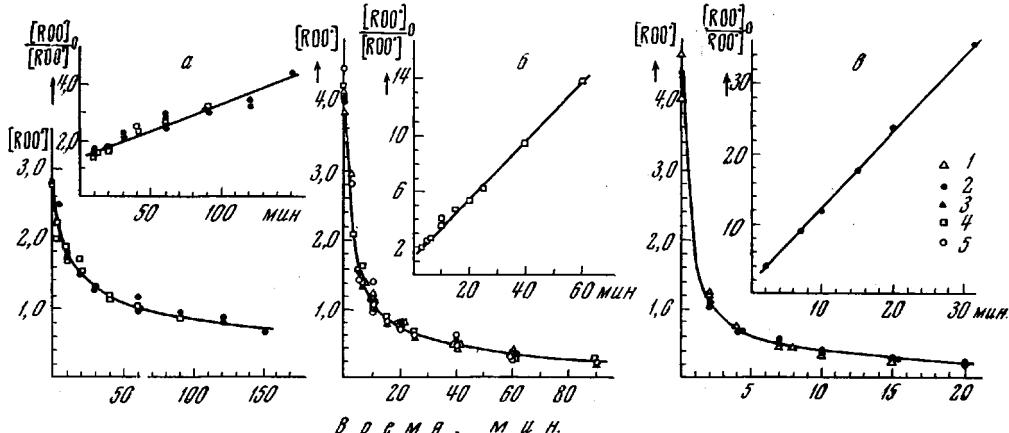


Рис. 4. Скорость гибели перекисных радикалов в ПММА в присутствии кислорода при температурах -22 (а), 0 (б) и 15° (в)

Давление кислорода: 1 — 10 мм; 2 — на воздухе; 3 — 3; 4 — 5 и 5 — 10 атм

пературы можно описать формулой:

$$k = 2,5 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{17000 \pm 1000}{RT}\right) \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Измерения хемилюминесценции. На рис. 5, а показана вспышка свечения, возникающего при комнатной температуре после впуска кислорода в рабочий сосуд с порошком ПММА, содержащим алкилзамещенные радикалы. В присутствии кислорода алкильные радикалы превращаются в перекисные, которые неустойчивы при комнатной температуре; появление люминесценции можно объяснить рекомбинацией перекисных радикалов [21].

При повышении температуры до 70 — 90° на воздухе свечение возникает вновь. После включения термостата (рис. 5, б, 94°), интенсивность свечения резко увеличивается, а затем спадает до постоянного стационарного

уровня, характерного для данной температуры. Люминесценция при температурах выше 70° вызвана, по-видимому, рекомбинацией радикалов, образующихся в результате термического распада перекисей (перекиси накапливаются в полимере при гибели перекисных радикалов).

В стационарных условиях скорости трех процессов: 1) образования гидроперекисей по реакции (2); 2) образования радикалов в результате распада гидроперекисей и 3) гибели радикалов — должны быть равны. Тогда

$$I = \frac{K_2^2}{K_{\text{гибели}}} [\text{RH}]. \quad (3)$$

Для начального нестационарного участка:

$$\begin{aligned} & \sqrt{[\text{ROOH}]} - \sqrt{[\text{ROOH}]_{\text{стаци}}} = \\ & = (\sqrt{[\text{ROOH}_0]} - \sqrt{[\text{ROOH}]_{\text{стаци}}}) \cdot \exp\left(-\frac{k_{\text{распада}}}{2} \tau\right) \\ & \ln(\sqrt{I} - \sqrt{I_{\text{стаци}}}) = \text{const} + \frac{k_{\text{распада}}}{2} \tau \end{aligned} \quad (4)$$

(более подробно кинетика хемилюминесценции при распаде гидроперекисей рассмотрена в [21, 25]).

Результаты анализа кривой высвечивания в соответствии с уравнением (2) показаны на рис. 5, в. Из данных для нестационарного участка вычислена энергия активации распада перекисей. Для ПММА $E_{\text{распада}} = 26 \text{ ккал/моль}$, что совпадает со значением энергии активации распада перекисей в полипропилене [26, 27].

Интенсивность свечения на стационарном участке кривых на рис. 5, б увеличивается с ростом температуры по закону Аррениуса. В этом случае $E_{\text{ст}} = 2E_2 - E_{\text{гибели}}$ (уравнение 1). Для ПММА $E_{\text{ст}} = 4 \text{ ккал} \pm 1$ (рис. 5, г), $E_{\text{гибели}} = 17 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ (табл. 1). Отсюда $E_2 \approx 11 \pm 1 \text{ ккал/моль}$.

Поглощение кислорода при окислении. Поглощение кислорода в процессе гибели перекисных радикалов измеряли при давлениях от 5 до 600 мм рт. ст. В одном из опытов образец ПММА был измельчен в вакууме, окислен при -78° (рис. 6, а, кривая 1), затем выдержан в вакууме при -20° 8 час., снова окислен при -78° (рис. 6, а, кривая 2) и т. д. Кислород расходуется главным образом на реакцию $\text{R}' + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}'$ и общее количество поглощенных молекул O_2 ориентировано характеризует концентрацию радикалов на каждой ступени процесса. При первом окислении, сразу после измельчения в вакууме, израсходовано $9 \cdot 10^{18}$ молекул O_2 на г полимера; при втором — $3,6 \cdot 10^{18}$, при третьем $2,1 \cdot 10^{18}$ и четвертом — $1,3 \cdot 10^{18}$ (рис. 6, а, кривые 1—4). Снижение расходо-

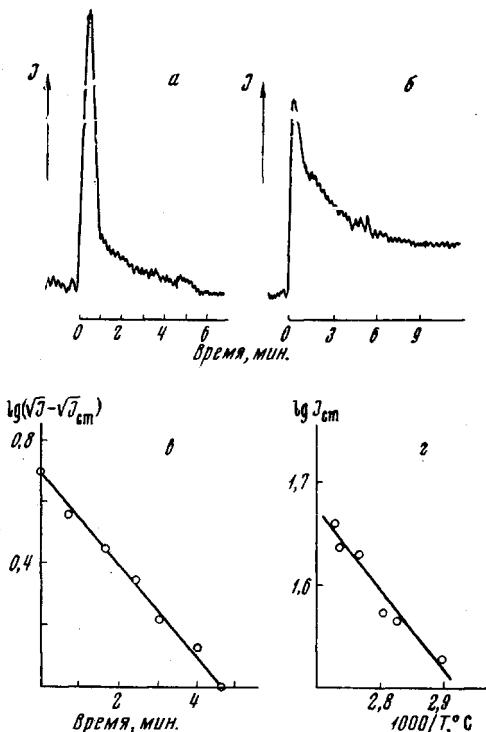


Рис. 5. Хемилюминесценция в образцах ПММА:

а — вспышка свечения при впуске O_2 при 20° ; б — свечение на воздухе при 94° ; в — спад интенсивности свечения по уравнению (2); г — зависимость интенсивности свечения от температуры

2271

да кислорода от опыта к опыту связано с частичной гибелью радикалов во время выдержки образца в вакууме при -20° . Доля погибших радикалов по мере снижения $[ROO^\cdot]$ уменьшается от 60 до 40 %. Последнее значение хорошо согласуется с данными, полученными методом ЭПР (табл. 2).

Зная величину ω , можно оценить минимальное количество кислорода, необходимое для исчезновения всех перекисных радикалов при ступенчатом проведении процесса (длина цепи):

$$\frac{\text{Расход } O_2}{[ROO]} = (1 - \omega) + (1 - \omega)^2 + (1 - \omega)^3 + \dots = \frac{1 - \omega}{\omega}$$

(здесь ω выражено в долях единицы). В ПММА $\omega = 0,4$, и минимальный расход кислорода составляет 3 молекулы на каждую пару погибших радикалов. На рис. 6, б показана кривая поглощения кислорода в процессе ги-

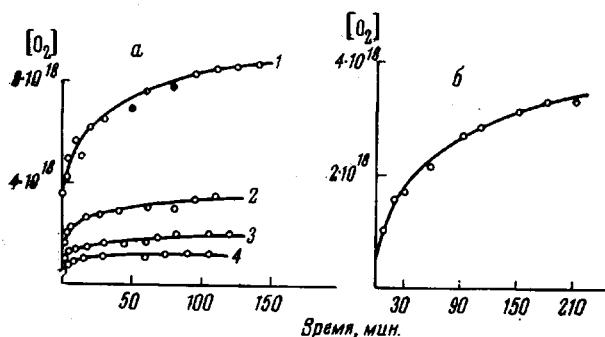


Рис. 6

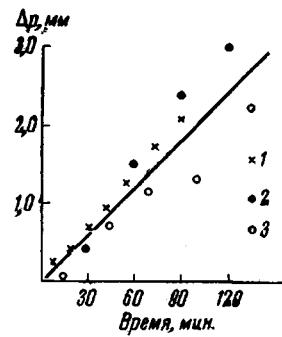


Рис. 7

Рис. 6. Поглощение кислорода при окислении и гибели радикалов ПММА: а — окисление при -78° , гибель в вакууме (см. текст); б — гибель в атмосфере кислорода при $10^\circ \text{ мм рт. ст.}$ и -20°

Рис. 7. Поглощение кислорода в процессе диспергирования ПММА при комнатной температуре

Давление кислорода: 1 — 5,0; 2 — 56 и 3 — 625 мм рт. ст.

бели перекисных радикалов при -20° и $P_0(O_2) = 10 \text{ мм рт. ст.}$ в одном из образцов ПММА. Расход O_2 — величина того же порядка, что и исходная концентрация перекисных радикалов.

В следующей серии опытов измеряли поглощение кислорода в процессе диспергирования при различных исходных давлениях O_2 (5,56 и 625 мм рт. ст. , комнатная температура). При увеличении давления более, чем в 100 раз, скорость поглощения O_2 осталась практически постоянной (рис. 7). Разброс точек на рис. 7 обусловлен тем, что высокие давления измеряли более грубым U -образным манометром.

Ниже приведены результаты сравнительных измерений скоростей поглощения NO , C_2H_4 и O_2 в процессе диспергирования ПММА при комнатной температуре, т. е. в условиях, когда перекисные радикалы гибнут с высокой скоростью (расход газа — $\text{молекул} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{час}^{-1} \cdot 10^{-18}$)

NO	O_2	C_2H_4
1,9—2,1	2,2—3,3	—
	1,6	0,8

NO и C_2H_4 присоединяются к возникающим первичным радикалам, и скорость поглощения этих газов, по-видимому, характеризует скорость разрыва связей. Расход кислорода всего в 1,5—2,0 раза превышает расход NO или C_2H_4 . Таким образом, и при гибели перекисных радикалов в процессе диспергирования, т. е. в механически деформируемом материале, когда диффузия газа внутри зерен сильно ускорена, расход кислорода сравнительно невысок и не зависит от давления.

При измерении поглощения кислорода трудно исключить или точно

учесть растворение O_2 в полимере, поэтому для контроля данных о длине цепи (чередование реакций (1) и (2)) были измерены концентрации перекисей в продуктах окисления ПММА (иодометрический метод). Концентрация перекисей в исходных образцах составляла обычно 0,2—0,3%, а после длительного диспергирования на воздухе, когда концентрация радикалов достигала 10^{19} г^{-1} , увеличивалась до 0,6—1,2%, что соответствует $3—6 \cdot 10^{19}$ молекул в 1 г полимера. Эта величина хорошо согласуется с результатами, полученными другими методами (ЭПР, измерения расхода O_2) и подтверждает вывод о малой длине цепи при низкотемпературном окислении полимеров.

Таблица 3

Хромато-масс-спектры летучих продуктов, выделяющихся при гибели перекисных радикалов в ПС, ПММА и ПВА

Поли- мер	Линия №	Время выхода	Высота пика, мм		Отно- шение 39/41	Эталон	Время выхода	Отно- шение 39/41
			линия 39, а.е.м.	линия 41, а.е.м.				
ПС	1	4 мин. 50 сек.	—	42	—	—	—	—
	2	5 мин. 10 сек.	—	20	—	—	—	—
	3	7 мин. 30 сек.	3	—	—	Бензол	7 мин. 30 сек.	—
	4	10 мин. 45 сек.	5	—	—	Толуол	10 мин. 50 сек.	—
	5	14 мин.	317	38	8,35	Этилбензол	14 мин.	8,45
	6	16 мин.	75	31	2,42	Кумол	16 мин. 25 сек.	2,45
	7	18 мин.	10	—	—	—	—	—
	8	22 мин.	4	—	—	Стирол	21 мин. 10 сек.	—
ПММА	1	3 мин. 10 сек.	75	24	3,12	—	—	—
	2	6 мин. 55 сек.	132	252	0,52	Метилметакрилат	6 мин. 55 сек.	0,52
ПВА	1	6 мин. 15 сек.	—	7	—	—	—	—
	2	7 мин. 15 сек.	—	39	—	—	—	—
	3	10 мин. 15 сек.	150	99	1,52	Ацетон	—	1,52

* а.е.м. — атомные единицы массы.

Образование низкомолекулярных продуктов. На рис. 8 показаны кинетические кривые выделения летучих продуктов в ПС и ПВА. Нижние кривые соответствуют выделению летучих веществ при гибели алкильных радикалов в вакууме*, а верхние — при гибели перекисных радикалов после кратковременной обработки тех же образцов кислородом.

Гибель перекисных радикалов сопровождается интенсивным образованием низкомолекулярных веществ в количестве, равном или превышающем концентрацию радикалов. Продолжительность выделения низкомолекулярных веществ примерно соответствует времени жизни перекисных радикалов в вакууме. Хроматограмма летучих продуктов в ПС приведена на рис. 9.

В табл. 3 приведены результаты анализа летучих продуктов, образующихся в ПММА, ПС и ПВА. Для каждого полимера состав летучих продуктов, образующихся при гибели алкильных и перекисных радикалов, в общих чертах оказывается одинаковым. В ПММА образуется метилметакрилат, в ПС — этилбензол и кумол, в ПВА — ацетон. Природа отдельных сопутствующих веществ пока не установлена.

* Летучие продукты могут образовываться также в процессе механического разрушения полимеров [28—30].

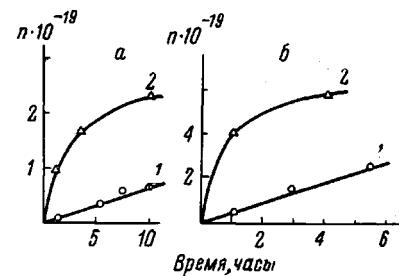


Рис. 8. Выделение низкомолекулярных продуктов при гибели алкильных (1) и перекисных (2) радикалов в ПВА (а) и ПС (б) при 20° (n — число молекул на грамм образца)

Образование низкомолекулярных веществ при гибели радикалов $R\cdot$ и $ROO\cdot$, превращение перекисных радикалов в алкильные, сопровождающееся частичной рекомбинацией, небольшую длину цепи при окислении и другие явления можно объяснить протеканием следующих элементарных реакций:

1. $R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$
2. $ROO\cdot + HR \rightarrow ROOH + R\cdot$

Вероятность встречи радикала $ROO\cdot$ со средними звенями соседней полимерной цепи в $10^2 - 10^4$ раз больше, чем с концевыми, и в результате реакции 2 можно ожидать появления радикалов со свободной валентностью в середине цепи: $R\cdot_c$. Эти радикалы удается, по-видимому, наблюдать в ПКА

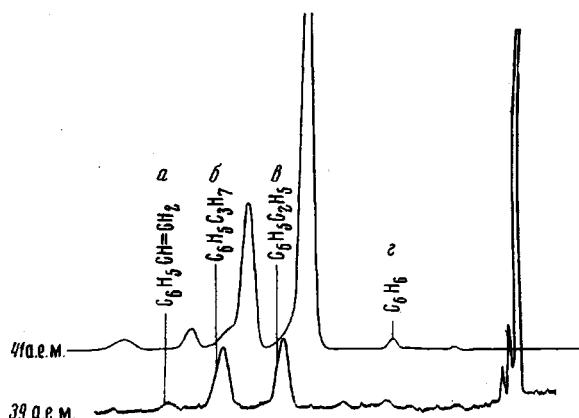
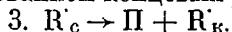


Рис. 9. Хромато-масс-спектр (линии 39 и 41 а.е.м.) летучих продуктов, выделяющихся при гибели перекисных радикалов в ПС (20°)

(рис. 3, ε) при гибели перекисных радикалов в вакууме. В остальных полимерах (ПММА, ПС, ПНАК, ПМА и др.) $R\cdot_c$ являются, вероятно, лишь промежуточными продуктами; при температурах выше -20° они неустойчивы и распадаются с образованием концевых радикалов:



Скорость реакции 3 больше скорости реакции 2, и поэтому в вакууме спектр ЭПР перекисных радикалов превращается в спектр концевых радикалов (рис. 1 и 3). В том случае, когда неустойчивы радикалы обоих типов ($R\cdot_c$ и $R\cdot_k$), перекисные радикалы гибнут в вакууме без изменения формы спектра ЭПР.

При распаде радикалов со свободной валентностью в середине цепи возможны следующие процессы: сокращение макромолекулы, выделение низкомолекулярных радикалов, дегидратация — все они приводят к перемещению свободной валентности и гибели части радикалов. Таким образом, реакция 2 вызывает за собой цепь дальнейших превращений.

Константу скорости реакции 2 можно оценить следующим образом. При стационарной концентрации промежуточных радикалов $R\cdot_c$

$$\frac{d[R\cdot_c]}{dt} = k_2[HR][ROO\cdot] - k_3[R\cdot_c] - k_{coed}[R\cdot_c][R\cdot_k] - k_{coed}[R\cdot_c][ROO\cdot] = 0.$$

Тогда

$$\frac{-d[ROO\cdot]}{dt} = k_2[HR][ROO\cdot] + \frac{k_2[RH][ROO\cdot] \cdot k_{coed}[ROO\cdot]}{k_2[R\cdot_c] + k_{coed}(R\cdot_k) + [ROO\cdot]}$$

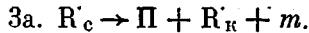
Следовательно, если опытные данные о гибели перекисных радикалов в вакууме построить в координатах $d[ROO\cdot]/dt/[ROO\cdot]$, $[ROO\cdot]$ и проэкстраполировать кривую до пересечения с осью ординат, то отрезок, отсекаемый на этой оси, будет равен $k_2[HR]$. Данные для ПММА показаны на рис. 2, ε . При 10° константа скорости реакции 2* составляет $\sim 10^{-3}$ л·моль $^{-1}$ ·сек $^{-1}$. Температурный коэффициент реакции (диапазон температур $-20 - +10^\circ$), измеренный методом ЭПР (рис. 2, ε), составляет 13 ккал/моль, а методом хемилюминесценции (диапазон температур

* В ПММА в результате реакции 2 образуются радикалы со свободной валентностью, локализованной на метиленовой группе $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -CH & -C- \end{array}$.

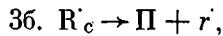
70–90°) — 11 ккал/моль. Отсюда, приблизительно:

$$k_2(\text{ПММА}) = 10^{6 \pm 1} \exp\left(-\frac{12000 \pm 2000}{RT}\right) \text{л. моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

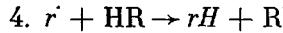
Направление реакции 3 зависит от строения полимера. В ПММА распад заканчивается образованием устойчивого концевого радикала $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ и выделением нескольких молекул мономера [16].



В ПС, помимо мономера, обнаружены этилбензол, кумол, толуол. По-видимому, при распаде отщепляются низкомолекулярные радикалы r' :



например, $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ или $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ из которых далее по реакции



образуются ароматические углеводороды $r\text{H}$. Низкомолекулярные радикалы r' способны диффундировать в глубь полимера и взаимодействовать с соседними радикалами или полимерными молекулами.

В присутствии кислорода как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные радикалы переходят в перекисную форму (реакция 1) и чередование реакций 1 и 2 должно было бы вызвать значительное увеличение глубины окисления и степени деструкции. Однако длина цепи оказывается малой и не превышает нескольких звеньев, что подтверждается результатами измерений спектров ЭПР, расхода кислорода и концентрации перекисей. Малая длина цепи при гибели перекисных радикалов в облученных полимерах отмечена также в работе [31]. Реакции распада перекисей при комнатной температуре также не играют существенной роли (энергия активации этой реакции в ПММА — 26 ккал/моль). Разветвление цепей нужно учитывать, по-видимому, при температурах 40–60° и выше.

Следовательно, можно предполагать, что во многих полимерах винилового ряда механизм миграции свободной валентности один и тот же как в инертной атмосфере, так и в присутствии кислорода. Миграция определяется главным образом реакциями, следующими за распадом радикалов (За, 3б и др.), поэтому величина α (табл. 2), фактически характеризующая дальность перемещения свободной валентности, одинакова при гибели алкильных и перекисных радикалов.

Таким образом, при низкотемпературном окислении ряда полимеров вслед за реакцией 2 происходит распад радикалов, миграция и гибель значительной части реакционных центров. Основное отличие окисления при низких температурах состоит в том, что весь цикл этих процессов совершается быстрее присоединения следующей молекулы кислорода, поэтому длина цепи (чередование реакций 1 и 2) и выход продуктов окисления на каждый активный центр малы.

Авторы искренне признательны С. Т. Козлову за внимание и помощь при выполнении хромато-масс-спектрометрических анализов и В. Я. Шляпинтоху, который неоднократно принимал участие в обсуждении результатов измерений хемилюминесценции.

Выводы

1. Методами ЭПР, хемилюминесценций, волюметрии, химических анализов исследовано окисление полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС), поливинилацетата (ПВА) и других полимеров при низких температурах в условиях образования свободных радикалов за счет механической деструкции макромолекул.

2. Измерены скорости и температурные коэффициенты процессов гибели перекисных радикалов в присутствии кислорода и в вакууме (полиме-

тилметакрилат). В широком диапазоне давлений кислорода (10⁻³—10 атм) скорость гибели радикалов не зависит от давления кислорода. Из данных о гибели радикалов в вакууме вычислены значения константы скорости реакции ROO[·] + HR → ROOH + R[·]:

$$k_2 = 10^{6 \pm 1} \cdot \exp \left(-\frac{12000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

3. Установлено, что гибель алкильных и перекисных полимерных радикалов в ПММА, ПС, ПВА и некоторых других полимерах сопровождается выделением мономера или низкомолекулярных радикалов. Реакции распада радикалов и образования низкомолекулярных продуктов приводят к миграции свободной валентности и гибели радикалов.

4. Основное отличие низкотемпературного окисления полимеров состоит в том, что процессы распада, миграции и гибели радикалов протекают быстрее присоединения кислорода к радикалам, поэтому длина цепи мала и не превышает нескольких звеньев.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. R. Loy, J. Phys. Chem., **65**, 58, 1961.
2. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. А. Фомичев, Кинетика и катализ, **6**, 820, 1965.
3. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **1**, 496, 1960.
4. П. Ю. Бутягин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 236.
5. H. Fischer, K. H. Hellwege, R. Neudorff, J. Polymer Sci., A1, 2109, 1963.
6. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтек, Физика твердого тела, **5**, 675, 1963.
7. S. I. Ohnishi, I. Nitta, J. Polymer Sci., **38**, 134, 451, 1959.
8. H. Yoshida, T. Kodaira, K. Tsuji et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1531, 1964.
9. F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debue, J. Chem. Phys., **20**, 1956, 1952.
10. С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомолек. соед., **3**, 1072, 1961.
11. M. M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4304, 1954.
12. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. А. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **1**, 1182, 1959.
13. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
14. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **8**, 245, 1967.
15. Ал. Ал. Берлин, Диссертация, 1967.
16. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **165**, 103, 1965.
17. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, **41**, 2951, 1967.
18. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **5**, 1829, 1963.
19. М. И. Аронов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 153.
20. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, **9**, 180, 1964.
21. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1967.
22. М. У. Кислюк, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **B9**, 612, 1967.
23. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, В. А. Павленко, В. Д. Гришиц, Л. Н. Озеров, И. И. Кириллова, А. Э. Рафальсон, М. Д. Шутов, Приборы и техника эксперимента, 1965, № 6, 130.
24. В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, В. В. Баптизманский, Физика твердого тела, **9**, 1434, 1967.
25. И. В. Захаров, Диссертация, 1965.
26. З. Маняsek, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. П. Павлинец, Высокомолек. соед., **3**, 1104, 1961.
27. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, **2**, 918, 1962; Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1962, 932.
28. Н. А. Платов, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Париж, 1963.
29. В. Р. Регель, Т. М. Муинов, Высокомолек. соед., **8**, 841, 1966; Физика твердого тела, **8**, 2364, 1966.
30. П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., **A9**, 136, 1967.
31. E. I. Lawton, R. S. Powell, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., **32**, 277, 1958.

**ABOUT PRIMARY RADICAL STAGES
OF LOW TEMPERATURE OXIDATION OF POLYMERS**

**P. Yu. Butyagin, I. V. Kolbnev, A. M. Dubinskaya,
M. U. Kisluk**

Summary

Earlier free-radical stages of oxidation of polymethylmethacrylate (PMMA), polystyrene (PS), polyvinylacetate (PVA) etc. below room temperature have been studied by means of ESR, chemiluminiscence, chromato-mass-spectrometry, volumometry and chemical analysis. Free radicals have been initiated by mechanical rapture of macromolecule. The main reactions of low temperature oxidation (apart from initiation), are 1) $R' + O_2 \rightarrow ROO'$; 2) $ROO' + HR \rightarrow ROOH + R'$ (K_2 for PMMA is $10 \exp. (-12000 / RT)$ l·mol·sec $^{-1}$); 3) decomposition of radicals with free valency in the middle of the molecule accompanied by evolution of monomer (PMMA, PS) or low molecular radicals (PS, PVA). Decomposition of polymer radicals leading to volatile products results in migration of free valency and radicals decay. The main feature of low temperature oxidation consists in higher rates of decomposition, migration and decay processes than in oxygen addition. It means that chain length (alternation of 1 and 2 reaction) does not exceed several units.
