

УДК 536.4:678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
НЕКОТОРЫХ МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. А. Глаголева, Г. П. Фраткина

Согласно современным представлениям о термоокислительной деструкции полистирола (ПС), кислород взаимодействует преимущественно с α -водородом полистирольной цепи, и начальным продуктом окисления является гидроперекись [1]. Исследование структуры окисленного ПС с помощью методов ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопии подтвердило эту схему, так как в окисленном полимере были обнаружены ароматические кетоны типа ацетофенона, образующиеся при распаде гидроперекиси [2, 3]. При изучении метилзамещенного ПС, в котором один из водородов бензольного кольца замещен метильной группой (поливинилтолуол-(ПВТ)), обнаружено, что наряду со значительными изменениями свойств полимера [4, 5] происходит существенное изменение его поведения при термоокислительной деструкции [6]. Так, помимо взаимодействия кислорода с α -водородом винильной цепи происходит структурирование ПВТ, однако механизм этого явления в настоящее время еще недостаточно изучен. Целью данного исследования являлось более глубокое изучение механизма процессов термоокислительной деструкции и структурирования ПВТ, а также некоторых других метилзамещенных стирольных полимеров.

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись следующие полимеры: ПС, поли- α -метилстирол (П- α -МС), ПВТ с разным изомерным составом (ПВТ-1 — 73% пара и 27% ортоизомера и ПВТ-2 — 95% пара и 5% ортоизомера), поли-2,4-диметилстирол (П-2,4-ДМС) — полимер с двумя метильными группами в бензольном кольце, сополимер стирола с α -метилстиролом (САМ), полученный сополимеризацией 70% стирола и 30% α -метилстирола. П- α -МС получен анионной полимеризацией на катализаторе нафталиннатрия в растворе тетрагидрофурана при -78° ; САМ получен методом эмульсионной полимеризации; остальные полимеры получены блочной полимеризацией по свободно-радикальному механизму. Термоокисление полимеров проводилось в воздушном термостате при температурах до 240° на образцах в виде тонких пленок, полученных из бензольных растворов указанных полимеров.

Для изучения растворимости полимеров и оценки количества летучих продуктов распада в процессе термоокислительной деструкции и структурирования определяли: количество гель-фракции в остатке образца путем длительного экстрагирования растворимой фракции и многократной промывки геля; характеристическую вязкость растворимой фракции с помощью вискозиметра Уббелоде и потерю веса образца при деструкции с применением пружинных кварцевых весов.

Для определения содержания карбонильных групп в окисленных полимерах снимали ИК-спектры поглощения на двухлучевом инфракрасном спектрометре Н-800 с призмой NaCl в области спектра от 4000 до 700 cm^{-1} . Для оценки термостабильности полимеров использовали величину ΔK — оптическую плотность в максимумах полос поглощения карбонильных групп при 1720, 1700 и 1685 cm^{-1} , рассчитанную на единицу толщины пленки. Прогрев пленок проводили на пластинах из NaCl. Специальными опытами было установлено, что изменение оптической плотности указанных полос поглощения в процессе нагрева образца не зависит от толщины исследуемой пленки только для ПС и зависит от толщины пленок полимеров, содержащих метильные группы в бензольном кольце. Приведенные на рис. 1 кривые

накопления кислородсодержащих групп иллюстрируют этот факт на примере ПВТ-1. Пленки имели одинаковую толщину порядка 10–12 мк, контролируемую спектрально по полосам поглощения 1890 см⁻¹ (для ПВТ и П-2,4-ДМС) и 1875 см⁻¹ (для ПС). С целью получения информации об изменениях в структуре полимеров в результате термоокислительной деструкции, окисленные полимеры подвергали пиролизу. Летучие продукты распада полимеров при пиролизе изучали методом масс-спектрометрии. Образцы ПВТ-1, ПВТ-2 и П-2,4-ДМС в виде тонких пленок, нанесенных на внутренний цилиндр термодеструктора, сначала окисляли в воздушном термостате при 200° в течение 3 час. Затем окисленные пленки подвергали пиролизу до 340°

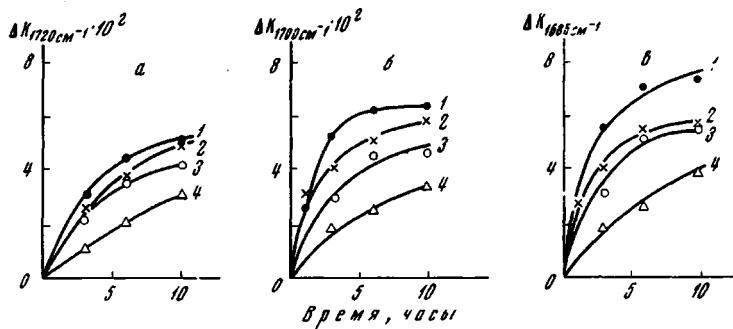


Рис. 1. Зависимости изменения оптической плотности карбонильных полос поглощения (а — 1720; б — 1700; в — 1685 см⁻¹ (по оси ординат вместо ΔK следует читать $\Delta K \cdot 10^2$) от времени термоокислительной деструкции при 200° для пленок ПВТ-1 разных толщин: 1 — 7; 2 — 22; 3 — 50; 4 — 60 мк

в том же термодеструкторе, присоединенном к усовершенствованному масс-спектрометру типа МИ-1305. Нагрев образцов осуществляли с помощью никромового нагревателя ступенчатым способом, как в работе [7]. Для сравнения пиролизу подвергали также неокисленные образцы указанных полимеров.

На каждой температурной ступени регистрировали масс-спектр летучих продуктов распада и определяли изменение интенсивностей пиков с массовыми числами, соответствующими ионизованным молекулам мономеров, в зависимости от температуры испытуемого образца.

Результаты исследования

Изучение растворимости исследуемых полимеров, подвергнутых термоокислительной деструкции, позволило разделить их на две группы. К первой группе относятся полимеры, для которых превалирующим при термоокислении является процесс разрыва макромолекул, сопровождающийся уменьшением характеристической вязкости полимера, т. е. процесс деструкции (ПС, САМ). Ко второй группе относятся полимеры, способные к структурированию в процессе термоокисления (ПВТ-1, ПВТ-2, П-2,4-ДМС). П- α -МС при температурах от 160 до 200° склонен к деструктивным процессам, однако при температуре выше 200° в нем наблюдается образование спиральных структур. На рис. 2 представлены зависимости изменения характеристической вязкости ПС, САМ и П- α -МС от температуры термоокислительной деструкции. Видно, что молекулы ПС, имеющие подвижный третичный атом углерода, проявляют меньшую стойкость к окислению, чем молекулы П- α -МС, хотя известно [8], что при термической деструкции в вакууме П- α -МС является менее стойким полимером. На рис. 3 приведены зависимости изменения суммарного количества летучих продуктов, выделяющихся при окислении исследуемых полимеров при 240°, от времени окисления. Из рис. 3 следует, что наибольшее количество летучих продуктов образуется при термоокислении ПС, значительно меньше — при термоокислении САМ и П- α -МС и только 3–5% летучих продуктов образуется при окислении полимеров второй группы. Для этих полимеров характерно образование гель-фракции в процессе термоокисле-

ния, что наглядно иллюстрируется рис. 4. Наибольшая скорость образования геля наблюдается в начальный период окисления.

Анализ ИК-спектров поглощения показал, что окисление исследуемых полимеров приводит к появлению в их спектрах полос поглощения при $1685, 1700$ и 1720 см^{-1} , характерных для колебаний С=О-групп различного типа. При этом было установлено, что основным продуктом окисления

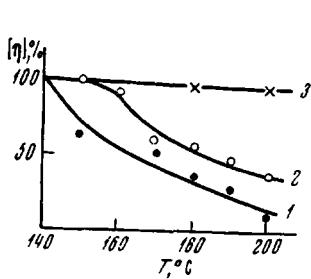


Рис. 2

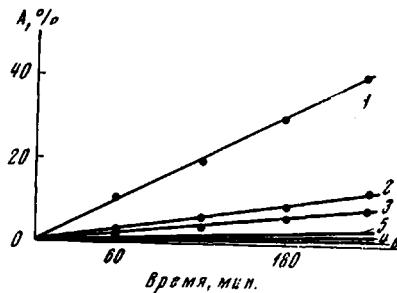


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость изменения характеристической вязкости $[\eta]$ от температуры за 6 час. термоокисления для полимеров первой группы: 1 — ПС; 2 — САМ; 3 — П- α -МС

Рис. 3. Зависимость летучих продуктов распада (A) от времени старения при 240° : 1 — ПС; 2 — САМ; 3 — П- α -МС; 4 — ПВТ-1; 5 — ПВТ-2; 6 — П-2,4-ДМС

ПС и САМ являются ароматические кетоны (полоса поглощения при 1685 см^{-1}), в то время как для ПВТ-1, ПВТ-2 и П-2,4-ДМС характерной полосой поглощения является также полоса при 1700 см^{-1} , приписываемая колебанию С=О-групп в ароматических альдегидах типа бензальдегида.

Полосу поглощения при 1720 см^{-1} , которая образуется при окислении всех полимеров, трудно идентифицировать [3], однако можно предположить, что она относится к колебанию С=О-групп альдегидов типа фенилацетальдегида.

Было установлено, что для полимеров второй группы характерно накопление кислородсодержащих групп в образующейся при термоокислении гель-фракции. Для этих полимеров, а также для ПС на рис. 5 приведены зависимости оптических плотностей полос поглощения кислородсодержащих групп от времени старения при 220° . Из этого рисунка следует, что полимеры второй группы, способные к структурированию и незначительно теряющие в весе в процессе термоокислительной деструкции, значительно больше обогащены кислородсодержащими группами, чем ПС. Кроме того, данные рис. 4 и 5 свидетельствуют о том, что имеющееся различие в изомерном составе ПВТ-1 и ПВТ-2 практически не влияет на количество образующихся гель-фракций и кислородсодержащих групп, хотя можно предположить, что при окислении поли-*o*-винилтолуола и поли-*n*-винилтолуола различие в их поведении проявилось бы существенным образом.

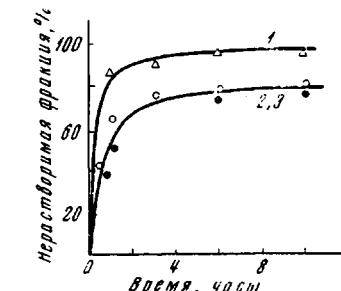


Рис. 4. Изменение количества гель-фракции в зависимости от времени прогревания при 200° : 1 — П-2,4-ДМС; 2 — ПВТ-1; 3 — ПВТ-2

Изомерные теряющие в весе в процессе термоокислительной деструкции, значительно больше обогащены кислородсодержащими группами, чем ПС. Кроме того, данные рис. 4 и 5 свидетельствуют о том, что имеющееся различие в изомерном составе ПВТ-1 и ПВТ-2 практически не влияет на количество образующихся гель-фракций и кислородсодержащих групп, хотя можно предположить, что при окислении поли-*o*-винилтолуола и поли-*n*-винилтолуола различие в их поведении проявилось бы существенным образом.

Исследование масс-спектров летучих продуктов разложения, выделяющихся из полимеров второй группы при температуре пиролиза выше 220° , показало, что летучие продукты пиролиза как для окисленных, так и для неокисленных образцов ПВТ состоят из мономерной и олигомерной

фракций, а для П-2,4-ДМС — почти полностью из мономера. При температуре пиролиза ниже 220° наблюдаются некоторые различия в масс-спектрах окисленных и неокисленных образцов, которые, по-видимому, объясняются наличием кислородсодержащих групп в образцах, подвергнутых термоокислительной деструкции. Кроме того, для неокисленных образцов ПВТ отношение скорости выхода мономерной фракции к олиго-

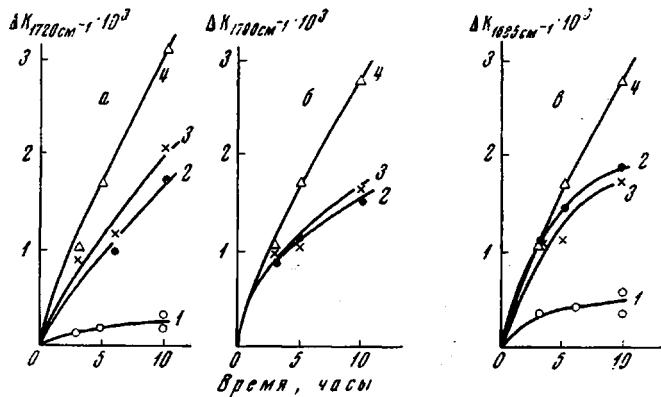


Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности карбонильных полос поглощения ($\text{a} = 1720$; $\text{b} = 1700$; $\text{в} = 1685 \text{ см}^{-1}$) от времени старения при 220°: 1 — ПС; 2 — ПВТ-2; 3 — ПВТ-1; 4 — П-2,4-ДМС

мерной линейно увеличивается с ростом температуры пиролиза [9]. Для окисленных полимеров это отношение остается постоянным, что, вероятно, свидетельствует о том, что поперечные связи, образующиеся в процессе термоокисления образцов, частично препятствуют деполимеризации полимера.

Путем измерения скорости выхода мономера при различных температурах пиролиза было обнаружено, что при нагреве неокисленных образцов до температуры 270° регистрируется сравнительно быстрый распад полимера с низким значением энергии активации процесса E_1 порядка 30 ккал/моль. После испарения некоторой доли образца (12% для ПВТ-1, 15% для ПВТ-2 и 2% для П-2,4-ДМС) скорость выхода мономера увеличивается, а энергия активации процесса достигает значений E_2 порядка 50—63 ккал/моль [9]. Существование двух стадий в процессе пиролиза связано, по-видимому, с наличием каких-то слабых связей в неокисленных образцах полимеров.

Для окисленных образцов характерно протекание процесса с постоянной энергией активации E порядка 30 ккал/моль независимо от потери веса образца. Полученное значение E коррелирует с энергией активации процесса пиролиза при разрыве слабых связей для неокисленных образцов. В качестве примера на рис. 6 представлены изменения логарифма скорости выхода мономера $\lg h_{111}$ от обратной температуры для окисленного и неокисленного ПВТ-1 при потере веса образца, равной примерно 30%. По наклонам прямых определены значения энергии активации процесса пиролиза с точностью ± 2 ккал/моль для окисленных и неокисленных образцов полимера. Эти значения приведены в таблице.

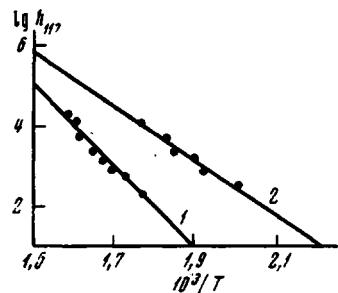
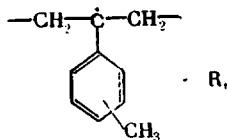


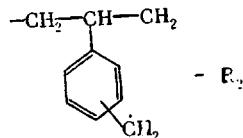
Рис. 6. Зависимость логарифма скорости образования мономера от обратной температуры для исходного ПВТ-1 (1) и ПВТ-1 после 3 час. нагревания при 200° (2)

Обсуждение результатов

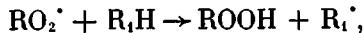
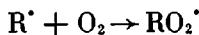
Исследования с помощью метода ИК-спектроскопии структуры метилзамещенных полимеров стирольного типа дали некоторую новую информацию о процессах, происходящих в этих полимерах при термоокислительной деструкции. У полимеров типа ПВТ, как в случае ПС, первичным актом окисления является, очевидно, образование радикала у третичного атома углерода.



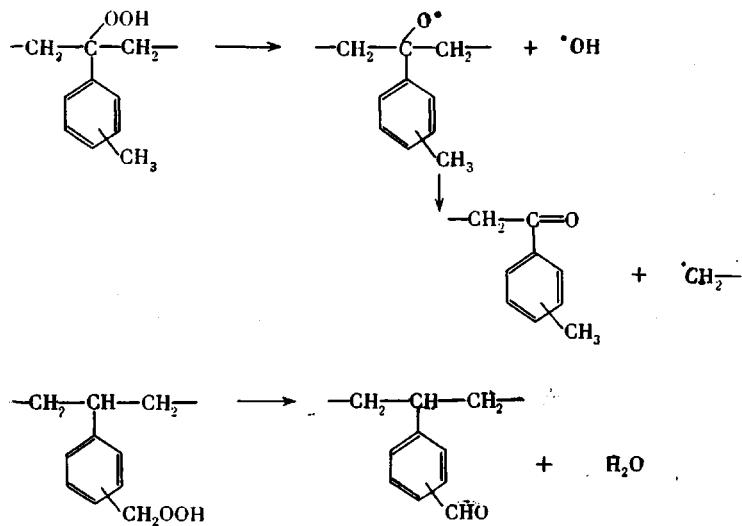
Кроме того, учитывая, что слабой связью в молекуле толуола является связь СН в метильной группе [10], можно предположить существование радикала типа



Образование гидроперекисей, происходящее в результате реакций



где R_1H — полимерная молекула, а R — обобщенный тип указанных выше радикалов R_1 и R_2 , и последующий распад их приводит к образованию либо кетонов, либо альдегидов по схеме



Полученные из ИК-спектров поглощения данные об образовании ароматических кетонов и альдегидов свидетельствуют о параллельном про-

текании обоих типов реакций. Кроме того, исходя из такого представления об окислении метилзамещенных производных ПС, легко объяснить большую окисляемость полимера с двумя метильными группами. Возможные рекомбинации радикалов R_2 с R_1 и R_2 с R_2 приводят к образованию «сшитого» полимера. Молекулы полимера, содержащего две метильные группы в бензольном кольце, способны образовывать большее количество гель-фракций при термоокислении. Следует отметить, что при термической деструкции в вакууме не наблюдается структурирования ПВТ и П-2,4-ДМС; следовательно, ответственным за сшивку полимера при термоокислительной деструкции, по-видимому, является радикал R_2 , образующийся только в присутствии кислорода.

Наличие слабых связей в неподвергнутых термоокислению образцах объясняется присутствием небольшого количества кислорода в молекулах полимеров, а также, возможно, некоторой нерегулярностью присоединения мономерных звеньев в процессе полимеризации [11, 12]. В этих образцах количество слабых связей ограничено, и выход мономера при их разрыве составляет всего лишь 10—15 %.

Низкое значение энергии активации разрыва связей в образцах полимеров, подвергнутых термоокислению, может быть объяснено значительным количеством кислородсодержащих групп и образованием поперечных связей в этих полимерах. В связи с этим стадия разрыва связей с низким значением энергии активации процесса продолжается вплоть до разложения всего образца.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Р. Регелю за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

- На основании результатов исследования термоокислительной деструкции полимеры стирольного типа разделены на две группы: преимущественно деструктирующие полимеры (полистирол (ПС), сополимер стирола с α -метилстиролом (САМ)) и полимеры, способные к структурированию (поливинилтолуол (ПВТ), поли-2,4-диметилстирол (П-2,4-ДМС)).

- Установлено, что замещение водорода в бензольном кольце полимеров стирольного типа на одну или две метильные группы приводит к значительному увеличению содержания ароматических кетонов и ароматических альдегидов в окисленном образце.

- Показано, что окисление и образование поперечных связей в полимерах ПВТ, П-2,4-ДМС при их термоокислении снижают энергию активации разрыва связи с 50—60 до ~ 30 ккал / моль.

Научно-исследовательский институт
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию
23 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. B. G. Achhamer, M. J. Reiney, F. W. Reinhart, J. Res. Nat. Bur. Standards, 47, 116, 1951.
2. Э. И. Кириллова, Е. Н. Матвеева, Л. Д. Завитаева, Г. П. Фраткина, Н. А. Обольянинова, Пласт. массы, 1962, № 8, 3.
3. H. C. Beaschell, L. H. Smiley, J. Polymer Sci., 5, A-1, 7, 1635, 1967.

4. J. A. Melchore, *Mod. Plast.*, **33**, 163, 1956.
 5. J. K. Dixon, K. W. Saunders, *Industr. and Engng Chem.*, **46**, 652, 1954.
 6. Г. П. Фраткина, Э. И. Кириллова, Ю. А. Глаголева, К. А. Лейтман, *Пласт. массы*, 1965, № 9, 55.
 7. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Позднякова, В. Р. Регель, *Приборы и техника эксперимента*, 1968, № 4, 152.
 8. D. H. Richards, D. A. Salter, *Polymer*, **8**, 139, 1967.
 9. Ю. А. Глаголева, В. Р. Регель, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 948, 1970.
 10. M. Szwarc, *Chem. Revs.*, **47**, 75, 1950.
 11. N. Grassie, W. W. Kerr, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1050, 1959.
 12. G. G. Cameron, N. Grassie, *Makromolek. Chem.*, **53**, 72, 1962.
-

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF SOME METHYLSUBSTITUTED STYRENE POLYMERS

Yu. A. Glagoleva, G. P. Fratkina

Summary

On the basis of results of thermooxidative degradation the styrene polymers, they have been divided into two groups such as the polymers subjected to degradation (polystyrene, copolymer of styrene with α -methylstyrene) and the ones liable to structuration (polyvinyltoluene, poly-2,4-dimethylstyrene). Kinetics of thermodegradation of the oxidized and unoxidized polymers of the second group have been studied on the yield of monomeric fraction by means of mass-spectrometry. Oxidation and crosslinking in the polymers decreases activation energy from 50—60 to ~ 30 kcal/mole.
