

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХХII.

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 4

УДК 541.64:678.674

### РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ РАСПАДЕ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА В ТВЕРДОМ ПОЛИКАРБОНАТЕ

Ю. А. Михеев, О. А. Леднева, Д. Я. Топтыгин

Химические реакции, протекающие при разложении перекиси бензоила (ПБ) в твердых полимерах, хорошо изучены для карбоцепных полимеров с относительно низкими температурами плавления или стеклования: полистирила, полизобутилена, атактического полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата и др. [1]. Превращения этих полимеров по свободно-радикальному пути, сопровождающие разложение ПБ, приводят к сшиванию и деструкции макромолекул. Изучение закономерностей протекания этих процессов необходимо для выявления свойств макрорадикалов, выяснения процессов старения в твердых полимерах и, в конечном счете, для придания полимерам выгодных технических свойств. Вместе с тем, радикальные процессы, сопровождающие разложение ПБ в твердых гетероцепных полимерах с высокой температурой стеклования  $T_c$ , таких, например, как поликарбонаты (ПК), пока не изучались.

Настоящая работа посвящена изучению механизма распада ПБ и превращений свободных радикалов в твердом ПК с  $T_c \sim 150^\circ$ .

#### Экспериментальная часть

Для работы был использован поликарбонат на основе 2,2'-(4,4'-оксифенил)шпропана с мол. весом  $\sim 90\,000$  и характеристической вязкостью в метиленхлориде при  $20^\circ - 1,3$ . ПБ очищали двукратной перекристаллизацией из этанольного раствора. Образцы поликарбоната, содержащие ПБ, готовили в виде пленок толщиной до  $100 \mu\text{m}$  из совместного раствора ПК и ПБ в метиленхлориде при медленном испарении растворителя на стеклянной подложке. Концентрация ПБ в пленках менялась в пределах 0,2—0,95 моль/кг. При этом в пленках визуально не наблюдалось выделения ПБ из полимера в виде отдельной фазы.

Кинетику разложения измеряли иодометрическим титрованием перекиси, остающейся после прогрева образцов в терmostатированных условиях [2]. Образующуюся в ходе прогрева бензойную кислоту определяли алкалиметрическим титрованием после удаления полимера из метиленхлоридного раствора этанольно-водной смесью. Разложение ПБ проводили в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

Изменение характеристической вязкости ПК в ходе разложения ПБ определяли на полумикровискозиметре типа Бишофса при  $20^\circ$ , используя растворы полимера в метиленхлориде с начальными концентрациями 0,5—0,75 г/100 мл.

#### Обсуждение результатов

Известно, что распад ПБ в карбоцепных полимерах в инертной атмосфере представляет собой цепную реакцию, скорость которой описывается уравнением

$$-\frac{(ПБ)}{dt} = k_1(ПБ) + k_n(ПБ)^2, \quad (I)$$

где  $k_1$  и  $k_n$  — константы скорости мономолекулярного и цепного распада соответственно. При этом показатель степени у второго слагаемого, опи-

сывающего индуцированный распад, зависит от возможных комбинаций элементарных актов индуцированного распада и рекомбинации радикалов и равен двум. Это связано с тем, что в случае твердых карбоцепных полимеров отсутствует акт индуцирования распада ПБ радикалами полимерного растворителя и наблюдается лишь индуцирование самими бензоатными радикалами, которые не декарбоксилируются в этих условиях [1]. В качестве актов обрыва, согласно расчету методом стационарных

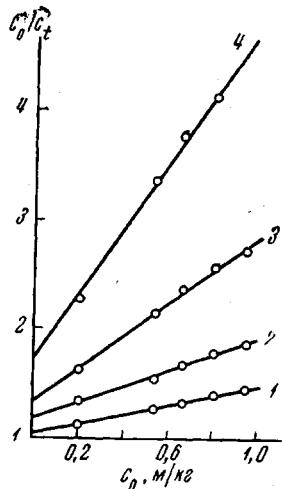


Рис. 1

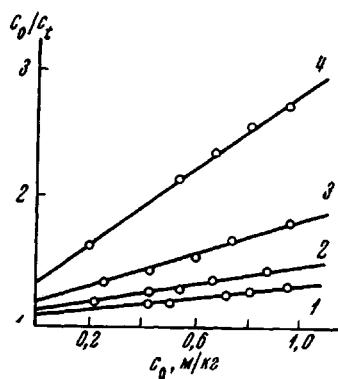
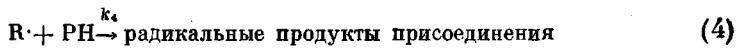
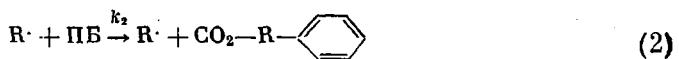


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость расхода перекиси бензоила в ПК при 100,2° в координатах  $c_0 / c_t$  от  $c_0$ . Время, мин.: 1 — 15, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 90

Рис. 2. Зависимость расхода перекиси бензоила в ПК за 60 мин. в координатах  $c_0 / c_t$  от  $c_0$ . Температура, °С: 1 — 86,4, 2 — 90,3, 3 — 94,8, 4 — 100,2

концентраций, могут выступать рекомбинация бензоатного и полимерного радикалов и рекомбинация (диспропорционирование) двух макрорадикалов. Схема превращений может быть записана в общем виде следующим образом:



где РН — макромолекула.

В целях выяснения возможности аналогичных превращений в ПК была изучена кинетика распада ПБ при температурах 86,4; 90,3; 94,6; 100,2° ( $\pm 0,1^\circ$ ) для ряда различных исходных концентраций ПБ.

Обработка кинетических кривых расхода ПБ в соответствии с интегральным выражением уравнения (I)

$$(\text{ПБ})_0 / (\text{ПБ})_t = e^{k_1 t} + (e^{k_1 t} - 1) \cdot k_4 / k_1 (\text{ПБ})_0$$

показала, что для каждой температуры можно получить произвольное количество веерных прямых в координатах  $(\text{ПБ})_0 / (\text{ПБ})_t$  —  $(\text{ПБ})_0$  в соответствии с желаемым фиксированным значением времени распада.

На рис. 1 изображен типичный вид серии прямых, полученных обработкой кинетических кривых разложения при 100,2°. На рис. 2 приведены аналогичные результаты для всех изученных температур при фиксированном времени разложения, равном 60 мин. Полученные данные свидетельствуют о том, что в случае разложения ПБ и ПК в инертной атмосфере в температурной области 86—100,2°, далекой от  $T_c$  (150°), самопроизвольный распад сопровождается цепной реакцией второго порядка, которую инициирует первичный бензоатный радикал, в соответствии со схемой распада ПБ в карбоцепных полимерах.

По величинам отрезков, отсекаемых экспериментальными прямыми на оси ординат, и по наклонам прямых были вычислены кинетические константы распада ПБ, которые приведены в таблице. С учетом полученного значения предэкспоненциального множителя выражения для констант скоростей реакций имеют вид

$$k_1 = 5,5 \cdot 10^{13} \exp(30000 / RT) \text{ сек}^{-1}$$

$$k_{\text{д}} = 1,05 \cdot 10^{17} \exp(34000 / RT) \text{ кг / моль \cdot сек}$$

Примечательно, что несмотря на значительно более низкие температуры разложения ПБ по сравнению с температурой перехода ПК в вязкотекучее состояние, а также на очень высокую вязкость использовавшегося в работе ПК с мол. весом 90 000 [3], энергия активации самопроизвольного распада ПБ в поликарбонате (30,0 ккал/моль) значительно ниже, чем в полиэтилене (50 ккал/моль) [1], и практически совпадает с величиной, известной для реакции ПБ в жидкостях [4]. Вместе с тем, для энергии активации индуцированного распада получено довольно высокое значение. Это может быть связано с определенным вкладом в акт индуцированного распада затрудненной диффузии бензоатного радикала в полимерной среде, тогда как диффузионные затруднения самопроизвольного распада ПБ в поликарбонате в стеклообразном состоянии не превышают таковых в жидких растворах. В сравнении с величиной энергии активации, полученной для полиэтилена, результат для ПК выглядит несколько неожиданным, так как для ПК и полиэтилена имеется соответствие в вязкостных свойствах, которое вытекает, например, из одинаковости пределов величины индекса расплава при их переработке экструзией и литьем [3]. Вместе с тем именно высокой вязкостью полиэтилена объясняют сильное возрастание энергии активации самопроизвольного распада ПБ [1].

Отличие влияния ПК от влияния полиэтилена на распад ПБ может быть связано с достаточной объемистостью мономерных звеньев ПК, входящих в стенки «клетки» распадающейся молекулы ПБ. При этом активные центры возникающих бензоатных радикалов наряду с диффузией приобретают дополнительную возможность разойтись путем поворота в клетке, допускающей определенную свободу такого вращения.

Напротив, в случае полиэтилена из-за малых размеров мономерных звеньев, малой разветвленности, линейности строения цепи и значительной склонности к кристаллизации молекулы ПБ оказываются пастолько сильно сжатыми, что возможно лишь поступательное диффузионное разделение радикалов при отсутствии дополнительных степеней свободы движения радикальных фрагментов ПБ в момент их образования. Это

Кинетические константы распада перекиси бензоила в поликарбонате

| $T, ^\circ\text{C}$ | $k_1 \cdot 10^5, \text{ сек}^{-1}$ | $k_{\text{д}} \cdot 10^5$<br>$\text{кг/моль} \cdot \text{сек}^{**}$ |
|---------------------|------------------------------------|---|
| 86,4                | 1,8                                | 6,1   |
| 90,3                | 2,66                               | 8,7   |
| 94,6                | 5,11                               | 14,6  |
| 100,2               | 8,1                                | 36  |

\*  $E_a = 30,5 \text{ ккал/моль}$ .

\*\*  $E_a = 34 \text{ ккал/моль}$ .

При мечание. Погрешности экспериментальных значений констант составляют ~10%.

множителя выражения для констант скоростей реакций имеют вид

ввиду затрудненности процесса диффузии и приводит к повышению энергии активации разрыва перекисной связи ПБ в полиэтилене на 20 ккал/моль [1].

Возвращаясь к обсуждению схемы превращений свободных радикалов, следует сказать, что в общем случае для дезактивации возникающих в системе свободных радикалов можно допустить наличие обеих реакций

(5) и (6), из которых реакция (6) должна приводить к спшиванию ПК. Известно, в частности, что у ПК на основе ди-(4-оксифенил)алканов происходит спшивание при термоокислении, идущем также по радикальному механизму, при длительном выдерживании в атмосфере кислорода при температуре около 250° или кратковременном нагревании до 400° [5], хотя не исключено, что спшивание при этом в определенной степени обусловлено протеканием реакций конденсации, наблюдающихся при термической деструкции ПК [6].

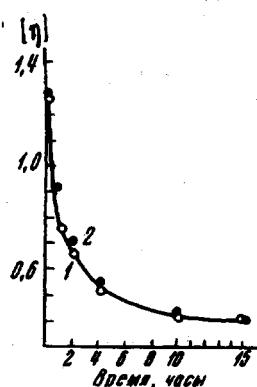
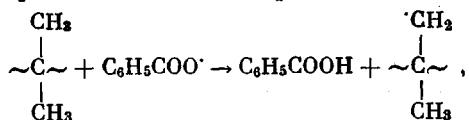


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости ПК при разложении ПБ с  $c_0 = 0,9$  моль/кг при 90° в зависимости от времени: 1 — в инертной атмосфере, 2 — на воздухе

Изучение изменения характеристической вязкости ПК в ходе разложения ПБ при 90° указало на отсутствие спшивания макромолекул. Данные вискозиметрических измерений, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о наличии весьма эффективного разрыва макромолекул, протекающего в относительно мягких условиях: в твердой фазе и при температуре, далекой от  $T_c$ . Эти результаты представляют определенный интерес, так как известно, что ПК на основе ди-(4-оксифенил)-пропана очень устойчив к низкотемпературному окислению и в ходе прогрева на воздухе при 150° сохраняет исходные свойства в течение многих месяцев [5, 7]. В согласии с этим, наши контрольные опыты по прогреву ПК на воздухе в отсутствие ПБ при температурах ее разложения показали, что характеристическая вязкость (а следовательно, и молекулярный вес) полимера не изменяется за время, соответствующее полному разложению ПБ. В аналогичных условиях было установлено отсутствие влияния на МВ полимера и бензойной кислоты, образующейся при разложении ПБ. Для проведения контрольных опытов в пленки ПК при этом специально вводили 5 вес. % бензойной кислоты.

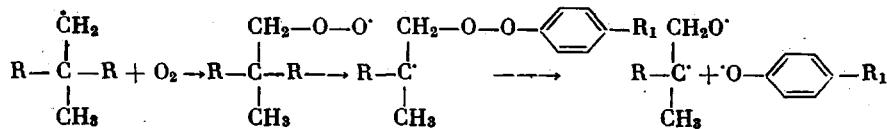
Полученные данные свидетельствуют о том, что разрывы макромолекул протекают при их взаимодействии с бензоатными радикалами. При этом оказалось, что присутствие воздуха в ходе разложения ПБ никак не сказывается на падении характеристической вязкости (а следовательно и молекулярном весе) ПК (рис. 3). В то же время, в присутствии воздуха механизм распада ПБ в ПК существенно изменяется так, что разложение протекает только по первому порядку. Такое влияние кислорода воздуха, приводящее к устраниению индуцированного пути распада ПБ, уже давно известно как для жидких, так и для твердых полимерных растворов [1].

Относительно путей разрыва макроцепей можно сказать, что, по всей видимости, деструкцию претерпевают не макрорадикалы, образующиеся при отрыве атома водорода из метильных групп



а макрорадикалы другого строения, природа которых в настоящий момент не установлена. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что макрорадикалы с боковыми метиленовыми группами, легко образующиеся в ходе термического окисления, способны лишь окисляться с образованием гидроперекисных радикалов [8], либо, с некоторой вероятностью, приводить к сшиванию макромолекул при небольших степенях окисления полимера [5].

Другой путь распада макромолекул, предложенный в [8]



в условиях разложения ПБ в ПК в инертной атмосфере не имеет места, ввиду отсутствия кислорода, а возможно, и вообще не имеет места, так как присутствие кислорода воздуха не влияет на индуцированную деструкцию макромолекул при  $90^\circ$  (рис. 3).

На основании приведенных рассуждений можно констатировать, что хотя конкретное строение распадающегося макрорадикала пока не установлено, схема радикальных превращений в данной системе, по-видимому, включает в себя стадию (4) с образованием макрорадикала присоединения  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot$  к цепи. В качестве места присоединения в общем случае могут выступать как бензольные кольца, так и карбонильные группы цепи.

Высказанному предположению соответствуют данные, полученные при сопоставлении количества бензоатных радикалов, возникших в ходе самопроизвольного распада ПБ с количеством образовавшейся бензойной кислоты (в условиях практически полного разложения ПБ за 12 час. при  $90^\circ$ ). Количество самопроизвольно распавшейся перекиси бензоила было вычислено по методике [1] и для начальной концентрации ПБ, равной 0,38 моль/кг, оно составило 0,195 моль/кг (остальное количество ПБ распалось индуцированным путем).

Количество бензойной кислоты, определенное алкалиметрическим титрованием, составило 0,09 моль/кг. Допуская, что наряду с образованием бензойной кислоты при отрыве бензоатным радикалом атома водорода от макромолекулы, такое же количество бензоатных радикалов расходуется за счет присоединения их к возникшим полимерным радикалам согласно реакции 5, можно считать, что всего их израсходовано вдвое больше, т. е. — 0,18 моль/кг. При этом в ходе полного самопроизвольного разложения ПБ в количестве 0,195 моль/кг, всего образуется 0,39 моль/кг бензоатных радикалов.

Дефицит баланса радикалов, составляющий 0,21 моль/кг, по-видимому, связан с тем, что они присоединяются к макромолекулам по реакции (4) и к радикальным продуктам разрыва макрорадикалов, образующихся вслед за реакцией (4). Учитывая результаты вискозиметрических измерений (рис. 3), можно оценить количество бензоатных радикалов, соответствующее наблюдаемому падению молекулярного веса полимера. Величину средневязкостного молекулярного веса рассчитывали согласно [5] по уравнению

$$[\eta] = 1,11 \cdot 10^{-4} M^{0.82}$$

Как оказалось, в ходе полного разложения ПБ молекулярный вес поликарбоната меняется от 90 000 до 22 000, что эквивалентно 0,05 моль/кг разрывов связей макромолекул. Таким образом, для наблюдаемого падения молекулярного веса полимера достаточно присоединения к реакционному центру, определяющему разрыв цепи, всего 0,05 моль/кг бензоатных радикалов, тогда как их количество, вообще присоединившееся к макромолекулам, составляет 0,21 моль/кг.

## Выводы

1. Самопроизвольный распад перекиси бензоила в поликарбонате на основе 2,2'-(4,4-оксифенил)пропана в инертной атмосфере, так же как и для карбоцепных полимеров, сопровождается распадом, индуцированным бензоатными радикалами. Присутствие кислорода воздуха устраниет индуцированный распад.
2. Определены кинетические параметры для распада перекиси бензоила в поликарбонате.
3. Обнаружена деструкция макромолекул поликарбоната, индуцированная свободными бензоатными радикалами, протекающая в твердой фазе в инертной атмосфере и в присутствии кислорода воздуха.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 XII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Radó, *Chemische listy*, **61**, 785, 1967.
2. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, В. А. Никитина и др.,  
Анализ полимеризационных пластмасс, Изд-во «Химия», 1967.
3. Н. Гольденберг, Пласт. массы, 1963, № 6, 29.
4. C. E. H. Wawn, S. F. Mellish, *Trans Faraday Soc.*, **47**, 1216, 1951.
5. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
6. A. Davis, I. H. Golden, *J. Macromolec. Sci.*, **C3**, 19, 1969.
7. P. G. Helleher, *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 843, 1966.
8. Б. М. Коварская, М. С. Акутина, А. И. Сиднев, М. П. Язикова,  
М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.

## REACTIONS OF RADICALS FORMED DURING THE DECAY OF BENZOYL PEROXIDE IN SOLID POLYCARBONATE

*Yu. A. Mikheev, O. A. Ledneva, D. Ya. Toptutgin*

### Summary

The mechanism of benzoyl peroxide decay in solid polycarbonate prepared from 2,2(4,4-oxyphenyl) propane was studied in the temperature range 85–100°. The rate constants and activation energies of monomolecular and initiated decay of benzoyl peroxide were determined. It was shown that oxygen in the air stops the initiated decay of benzoyl peroxide. Along with the migration of free valencies on macromolecules which leads to the formation of benzoic acid, it was shown that polycarbonate macromolecules when initiated by benzoate radicals undergo degradation even when exposed to the air.