ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVIII 1976 № 7

УДК 541(64+127)

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ В ТОНКОМ СЛОЕ РАСПЛАВА ПОЛИСТИРОЛА

В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин

Изучено накопление продуктов термоокисления ПС и изменение средней молекулярной массы с кинетикой окисления. Кинетика поглощения кислорода, накопления карбонильных соединений и окрашивание оксидата в видимой области количественно совпадают и показывают, что термоокисление ПС проходит по автоускоряющемуся режиму. Скорость разрывов макромолекул, наоборот, уменьшается в ходе окисления. Обнаружены гидроперекиси ПС при окислении в атмосфере кислорода при 200° и изучена кинетика их накопления. Установлено, что скорость накопления продуктов окисления ПС в кинетической области зависит от способа получения тонкого слоя полимера. В условиях, когда затруднено удаление легколетучих продуктов окисления, скорость реакции существенно уменьшается.

Реакции деструкции ПС при участии кислорода изучены достаточно подробно [1—4]. Особенно широко исследованы процессы, проходящие при достаточно низких температурах — фотоокисление, инициированное окисление в растворах. Было отмечено, что в этих условиях, так же как и в низкомолекулярных углеводородах, в качестве первичного продукта окисления образуется гидроперекись [5—7], основным конечным продуктом являются карбонильные соединения [8]. Гидроперекись ПС весьма нестойка — уже при 140° константа ее брутто-распада составляет величину $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$, поэтому получение гидроперекиси ПС в достаточно больших концентрациях возможно лишь при относительно низких температурах (<60°) с использованием специального низкотемпературного инициатора [9].

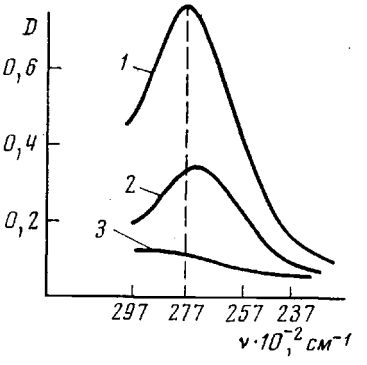


Рис. 1. Спектры поглощения растворов при определении гидроперекисей в реакционной среде (метиленхлорид, уксусная кислота, изопропиловый спирт): *1* — ПС, KI; *2* — KI; *3* — ПС

Изучено также термическое окисление ПС при высоких температурах, при этом были идентифицированы некоторые летучие продукты (фенол, бензальдегид) и установлено строение основного кислородсодержащего соединения — высокомолекулярного кетона типа ацетофенона [8]. Однако кинетика накопления продуктов высокотемпературного окисления практически не исследована. До настоящего времени в продуктах окисления ПС в расплаве не обнаружены гидроперекиси. Экспериментальный материал, имеющийся в литературе по высокотемпературному окислению, явно недостаточен для построения на его основе механизма термического окисления ПС. Решение этой проблемы

кроме очевидного научного интереса представляет большую практическую важность. Процессы, происходящие при высокотемпературной переработке ПС или его сополимеров, могут оказывать существенное влияние на свойства соответствующих изделий и их стабильность по отношению к воздействиям внешней среды.

В настоящей работе изучена кинетика накопления некоторых продуктов термоокисления расплава ПС, полученного различными способами — в виде пленки на дне реакционного сосуда и в виде пленки, нанесенной на слое стеклянных шариков (инертной подложке).

ПС получали инициированной (перекись бензоила) полимеризацией в блоке, переосаждение проводили метанолом из 10%-ного раствора в бензоле.

При анализе продуктов окисления ПС возникают существенные экспериментальные трудности. Одна из них состоит в том, что при разумных скоростях окисления имеются диффузионные затруднения реакции. Вследствие этого толщина слоя полимера, в котором происходит окисление, ограничивается несколькими микронами (при давлении кислорода 150–600 *тор* и при 200°), абсолютное количество продуктов мало и количественный их анализ затруднителен [10]. В тех случаях, когда необходимо было сравнительно большое количество оксидата для определения свойств летучих продуктов, анализа разрывов макромолекул и гидроперекиси ПС, окисление проводили в пленке полимера, высаженной на инертной подложке – стеклянных шарах диаметром 0,2 *мм* с поверхностью 10^{-2} *м*^{2}/*г*.

Количество выделяющегося при анализе гидроперекиси иода определяли спектрофотометрически. Для повышения точности анализа из спектра в видимой области вычитали спектры двух холостых растворов – обычного, т. е. самопроизвольное выделение I_2 из KI, и раствора полимера, подвергнутого окислению в тех же условиях, что и анализируемый, с добавленными к нему всеми реагентами анализа, кроме KI. Использование последнего раствора позволяло учитывать окраску в видимой области поглощения, которая возникает в полимере в процессе окисления. На рис. 1 приведены спектры поглощения соответствующих растворов (спектрофотометр «Спекорд») с характерным для I_2 максимумом поглощения. Положение максимума раствора практически совпадает с литературными данными работы [11]; из этой работы был взят мольный коэффициент экстинкции $\varepsilon = 2{,}7 \cdot 10^4$ *л/моль*. Такой метод анализа позволяет определять количество гидроперекисей до $1 \cdot 10^{-9}$ молей в пробе.

Определение монокарбонильных соединений проводили по ИК-спектрам поглощения пленок ПС. Оптическую плотность D_{1690} полосы валентных колебаний $\rangle C{=}O$ при 1690 *см*$^{-1}$ относили к значению оптической плотности D_{1603} полосы колебаний связи $\rangle C{=}{-}C\langle$ в бензольном кольце (Ph). Концентрацию карбонильных групп $C{=}O$ вычисляли по формуле

$$\left[\rangle C{=}O\right] = [Ph] \cdot \frac{D_{1690} \cdot \varepsilon_{C=C}}{D_{1603} \cdot \varepsilon_{C=O}},$$

где [Ph] – концентрация бензольных колец (10 *моль/кг*); $\varepsilon_{C=O} = 420$ – коэффициент экстинкции группы C=O в пропиофеноне [12], $\varepsilon_{C=O} = 17$ – коэффициент экстинкции групп C=O в бензоле [13].

Определение α-дикарбонильных соединений в продуктах деструкции проводили с помощью цветной реакции конденсации [14]. Окрашенное соединение получается в результате реакции дикетона с 2,4-динитрофенилгидразином с последующей обработкой образующегося гидразона раствором диэтаноламина в пиридине. Интенсивность окраски, пропорциональной концентрации дикетона, определяли спектрофотометрически (максимум поглощения ~580 *нм*).

Кинетику поглощения кислорода измеряли на статической манометрической установке [15]. M_n определяли на мембранном осмометре в толуольном растворе и методом температурного осаждения из раствора [16].

Кинетические кривые поглощения кислорода для пленок одинаковой толщины (5 *мкм*), полученных на стеклянных шариках и на дне реакционного сосуда, как это видно из рис. 2, *а*, имеют различную форму. В обычной пленке окисление протекает практически без автоускорения и идет с самого начала реакции со скоростью, близкой к максимальной. Пленка, высаженная на стеклянных шарах, окисляется по четко выраженному автоускоренному режиму. Время автоускорения t_0 составляет в данном случае несколько часов. С увеличением давления t_0 увеличивается от 1 часа при 10 *тор* кислорода до 10 час. при 600 *тор*.

Таким образом, методический прием, использованный для простого увеличения массы окисленного полимера, приводит к существенному изменению кинетики и, возможно, механизма окисления. На рис. 2, *б* показано изменение максимальной скорости окисления ПС в зависимости от толщины слоя стеклянных шариков. Толщина слоя расплава полимера оставалась постоянной. При увеличении толщины слоя шаров скорость окисления заметно падает. Однако необходимо было проверить, не связано ли это явление с образованием в верхнем слое шариков своеобразной мембраны из расплавленного полимера, которая затрудняет доступ кислорода к более глубоким слоям. В этом случае падение давления O_2 вне слоя шаров

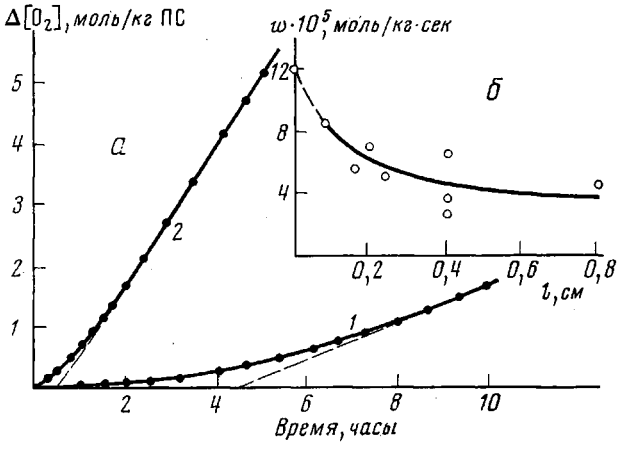


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода (P= =150 *тор*, 200°, толщина пленки – 5 *мкм*) для пленок ПС на инертной подложке (*1*) и на дне реакционной ампулы (*2*) (*а*) и зависимость скорости поглощения кислорода от толщины l стеклянных шаров (P=10 *тор*) (*б*)

будет задерживаться по сравнению с истинным расходованием O_2 (внутри слоя шаров), так как диффузия через мембрану происходит в течение некоторого времени. Оценка количества O_2, находящегося в свободном объеме между шарами, показала, что этого кислорода хватило бы для окисления значительной части полимера.

Это предположение проверено сопоставлением кинетики поглощения O_2 с кинетикой накопления окрашенных соединений и карбонильных групп. Как видно из рис. 3, соответствующие экспериментальные точки хорошо аппроксимируются одной кинетической кривой. Если бы существовали значительные перепады давления между областью над шарами и пространством между ними, то кинетика изменения давления O_2 отличалась бы от кинетики накопления продуктов окисления.

Следует отметить, что количество карбонильных групп в оксидате полимера примерно на порядок меньше количества поглощенного кислорода. Карбонилсодержащие продукты при термоокислении имеют, по-видимому, совершенно другую природу, чем аналогичные продукты при фотоокислении. Об этом свидетельствует существенная разница в полосах поглощения в ИК-спектрах: 1690 и 1720 $см^{-1}$. Как показано в работе [17], карбонильная группа при термоокислении соответствует продуктам типа ацетофенона. При фотоокислении, вероятно, образуются эфирные карбонильные группы.

На рис. 4 показана кинетика накопления разрывов макромолекул (кривая *1*), которая существенно отличается от изменения во времени концентрации остальных продуктов. Кинетику разрывов макромолекул можно охарактеризовать скорее как замедляющуюся, чем как автоускоренную. Причина этого явления заключается, вероятно, в существовании так называемых

«слабых» связей в ПС, которые наблюдались многими авторами при изучении термической и термоокислительной деструкции полимеров [18, 19]. Ранее предполагалось, что их возникновение связано с нарушениями механизма полимеризации и образованием структур с хиноидной группировкой в основной цепи. В последнее время существует представление, что наличие «слабых» связей вызвано включением кислорода (от следов которого очень трудно избавиться) в полимерную цепь [20, 21]. Приведенные на рис. 4 зависимости служат определенным аргументом в пользу это-

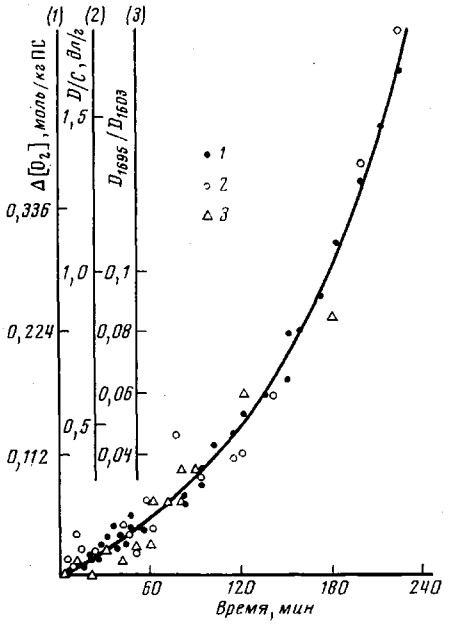


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость количества поглощенного кислорода (*1*), накопления окрашенных продуктов (*2*) и карбонильных соединений (*3*) от времени окисления ПС

Рис. 4. Зависимость числа разрывов $n=[1/(M_n)_t-1/(M_n)_0]$ (*1*) и накопления карбонильных соединений *Z* (*2*) от времени окисления ПС

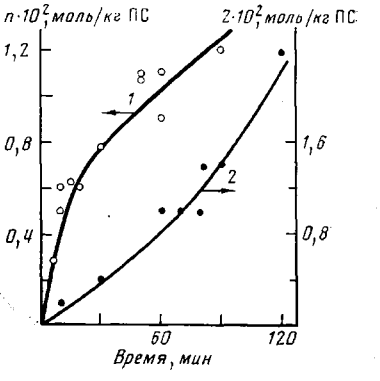
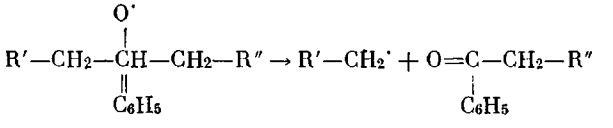


Рис. 4

го предположения. Разрыв макромолекулы при распаде алкоксильного радикала должен сопровождаться образованием кетона типа пропиофенона в соответствии с реакцией



Действительно, скорости накопления разрывов и карбонильных соединений близки в условиях развившейся реакции окисления, но в начальный период времени сильно различаются — скорость накопления разрывов имеет максимальное значение, а карбонильных соединений — минимальное (рис. 4, кривая *2*). Вероятно, при разрыве полимерной цепи по связи О—О в качестве стабильного продукта этого процесса карбонильные соединения не образуются.

Таким образом, образование различных кислородсодержащих функциональных групп и поглощение кислорода при окислении ПС не коррелирует с разрывами макромолекул, во всяком случае на начальных стадиях процесса.

Кинетические кривые накопления гидроперекиси ПС при его автоокислении в расплаве получены в настоящей работе впервые. В работе [6], например, даже качественно гидроперекиси не были обнаружены в продуктах автоокисления ПС при 200°. Кинетика накопления гидроперекиси ПС зависит от того, находится ли ПС в виде пленки, нанесенной на дно ампу-

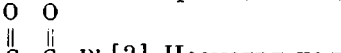
лы (рис. 5, кривые *1*, *2*) или полученной на слое стеклянных шариков (рис. 5, кривая *3*). В первом случае концентрация перекиси увеличивается до стационарной сравнительно быстро. Во втором случае скорость накопления существенно меньше. Литературные данные по кинетике распада гидроперекиси весьма противоречивы. В работе [18] приводится уравнение Аррениуса в виде $k_3=4{,}3\cdot10^{14}\exp\left(-\frac{32500}{RT}\right)$ для распада в интервале температур 80—98° (твердая фаза, вакуум). С другой стороны, в растворе этилуксусного эфира при удалении кислорода [9] получены результаты, которые аппроксимируются уравнением $k_3=2{,}5\cdot10^{6}\exp\left(-\frac{18800}{RT}\right)$ в интервале температур 80—140°. Из этих уравнений при 200° получаются $k_3=0{,}38$ и $5{,}5\cdot10^{-3}$ *сек*$^{-1}$ соответственно, т. е. различаются более чем на два порядка. Кинетика накопления гидроперекиси в процессе автоокисления и $[ROOH]_{макс}$ дают возможность примерно определить k_3. Как известно, кинетика накопления гидроперекиси должна подчиняться уравнению

$$[ROOH]=[ROOH]_{макс}(1-e^{-\frac{k_3}{2}t})^2, \quad \text{а} \quad w_{макс}=2k_3[ROOH]_{макс}, \quad \text{при } \delta=1 \tag{3}$$

Согласно этим уравнениям, время достижения максимальной концентрации гидроперекиси, с одной стороны, и $[ROOH]_{макс}$ — с другой, могут быть использованы для независимого определения брутто-константы распада ROOH. Но соответствующие величины, полученные из имеющихся экспериментальных данных, значительно отличаются друг от друга. Оценка из кинетической кривой накопления дает $k_3=(2{,}5-4)\cdot10^{-3}$ *сек*$^{-1}$. Непосредственное измерение k_3 по скорости распада ROOH в вакууме приводит к значению $k_3=5\cdot10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, а по $w_{макс}/2[ROOH]_{макс}=5\cdot10^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что истинная брутто-константа распада гидроперекиси в пленке на дне реакционного сосуда, по-видимому, близка к $4\cdot10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, но либо $[ROOH]_{макс}$ примерно на порядок меньше, либо $w_{макс}$ на порядок больше, чем это должно следовать из исходной кинетической схемы автоокисления углеводородов. В данном случае расхождение значительно превышает возможные экспериментальные ошибки. Причины этого явления пока неясны. Одним из возможных объяснений может служить накопление в ходе реакции легколетучего слабого ингибитора InH — фенола [17], который уменьшает скорость окисления и затормаживает достижение стационарной концентрации перекиси. Однако диффузия из зоны реакции приводит к тому, что в процессе окисления стационарная концентрация InH невелика и его влияние незаметно. Если же испарение продуктов затруднено, то их концентрация в полимере может быть значительной. Такие затруднения могут создаваться слоем стеклянных шариков. Большие времена автоускорения при окислении пленки ПС, нанесенной на слое стеклянных шаров, можно объяснить различными условиями испарения фенольных соединений, получающихся в качестве продуктов реакции. Увеличение давления, так же как и слоя шаров, замедляет испарение и приводит к увеличению автоускорения, что и наблюдается экспериментально. Однако даже на качественном уровне не удается до конца понять, к каким возможным изменениям кинетики реакции может привести окисление на инертной подложке.

Оказалось, что кроме ингибиторов в окисляющемся ПС могут образовываться и легколетучие инициаторы типа α-дикетонов, которые, как известно [22], распадаются с образованием радикалов по связи С—С, находящейся между двумя карбонильными соединениями. Специфическая цветная реакция на α-дикетоны [14] была проведена с продуктом окисления ПС, который конденсируется в холодной части реактора в виде желто-оранже-

вой смолообразной массы. Действительно, после реакции этого вещества с 2,4-динитрофенилгидразином в пиридиновом растворе возникает характерное малиновое окрашивание. На рис. 6 приведен спектр поглощения продукта цветной реакции в видимой области [1] по сравнению со спектром продукта такой же реакции с модельным соединением — бензилом



—Ph—C—C—Ph [2]. Несмотря на визуальное сходство соответствующей окраски, спектры существенно различаются — на кривой *1* отсутствует характерный максимум. Можно было предположить, что это искажение вызвано наложением спектра 2,4-динитрофенилгидразона монокетонов, присутствующих в исследуемом веществе. Действительно, спектр 2,4-динитрофенилгидразонов смеси бензила и ацетофенона аналогичен спектру гидразона анализируемого вещества (кривая *3*). Если же вычесть из спектра исследуемого вещества спектр гидразона ацетофенона, то появляется максимум, характерный для α-дикарбонильных соединений (кривая *4*).

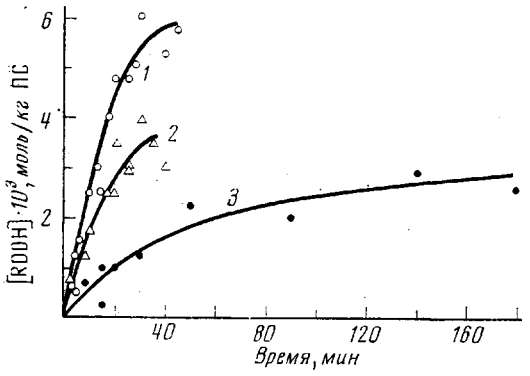


Рис. 5

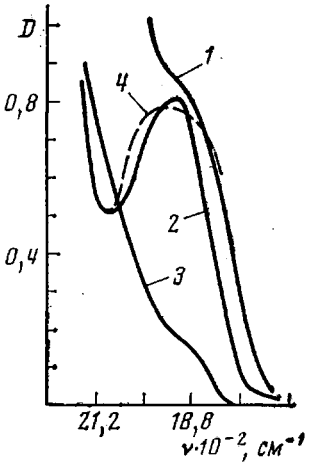


Рис. 6

Рис. 5. Кинетические кривые накопления гидроперекиси от времени окисления ПС (200°) для пленки на дне ампулы при P=150 (*1*) и 600 тор (*2*) и для пленки на стеклянных шарах при P=150 *тор* (*3*) в кинетической области реакции окисления

Рис. 6. Спектры поглощения в видимой области продукта цветной реакции летучего соединения (*1*), продукта цветной реакции с бензилом (*2*), смеси 2,4-динитрофенилгидразонов бензила и ацетофенона (*3*) и разность спектров *1* и *3*

Таким образом, диффузионные затруднения при испарении легколетучих ингибиторов и инициаторов — продуктов окисления ПС, по-видимому, приводят к наблюдающемуся влиянию инертной подложки на кинетику термоокисления ПС.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. B. Lawrence, N. A. Weir,* Chem. Communic., 257, 1966.
2. *J. Reich, S. S. Stivala,* Rev. Macromolec. Chem., *1*, 244, 1966.
3. *J. B. Lawrence, N. A. Weir,* J. Appl. Polymer Sci., *18*, 1821, 1974.
4. *А. К. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. Л. Максимов,* Высокомолек. соед., *8*, 1418, 1966.
5. *H. H. Jellinek,* J. Polymer Sci., *4*, 113, 1949.
6. *L. A. Wall, M. Tyron,* J. Phys. Chem., *62*, 697, 1958.
7. *W. Hahn, Leichtenbohmer,* Makromolek. Chem., *16*, 50, 1955.
8. *H. C. Beachel, L. K. Smiley,* J. Polymer Sci., *5, A-1*, 1635, 1967.

9. *L. Dulog, K. H. David,* Makromolek. Chem., *145,* 67, 1971.
10. *В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина,* Высокомолек. соед., *А17,* 2243, 1975.
11. *С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников,* Высокомолек. соед., *Б16,* 350, 1974.
12. *J. Morcillo, J. Herranz, M. J. DeLa Cruz,* Spectrochim. acta, *7,* 487, 1959.
13. *Л. Беллами,* Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
14. *D. P. Jonson, F. E. Critchfuld, J. E. Ruch,* Analyt. Chem., *34,* 389, 1962.
15. *В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин,* Высокомолек. соед., *А17,* 303, 1975.
16. *И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин,* Высокомолек. соед., *А13,* 666, 1971.
17. *L. Dulog, E. Radlman, W. Kern,* Makromolek. Chem., *97,* 272, 1967.
18. *G. G. Cameron, N. Grassie,* Makromolek. Chem., *53,* 72, 1962.
19. *О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок,* Высокомолек. соед., *А15,* 22, 1973.
20. *J. B. Lawrence, N. A. Weir,* J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., *11,* 105, 1973.
21. *J. N. Sbraw, M. C. Marshall,* J. Polymer Sci., *6, A-1,* 449, 1968.
22. *Г. Е. Заиков, З. К. Майзус,* Ж. физ. химии, *40,* 211, 1966.