

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 11

УДК 541.64:542.943

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ

*Опейда И. А., Залевская Н. М., Замащиков В. В.,
Рыбаченко В. И., Чотий К. Ю.*

Изучено инициированное окисление полистирола в растворе хлорбензола при 85°. Установлено, что в ходе окисления образуются гидроперекисные и кетонные соединения. Переосаждением в гексане окисленный полистирол разделен на две фракции: высокомолекулярную, нерастворимую в гексане, и низкомолекулярную, растворимую в нем. Показано, что основное количество кислородсодержащих групп содержится в растворимой фракции, т. е. в низкомолекулярных фрагментах, отделяющихся при окислении от основной полимерной цепи. Предложен механизм окислительной деструкции полистирола.

Инициированное окисление ПС в растворе исследовано в ряде работ [1–8]. Установлено, что этот процесс протекает по схеме короткоцепочного механизма, т. е. при участии перекисных радикалов инициатора в стадии продолжения и обрыва цепи [5, 7]. Уже на начальных стадиях окисления наблюдали заметную деструкцию полимера [1, 2, 7, 8]. В ходе как катализитического [1], так и инициированного [2] окисления ПС в растворе наблюдали образование гидроперекисных, гидроксильных и карбонильных групп, а в продуктах распада обнаружены фенол, бензальдегид и ацетофенон.

Цель настоящей работы — более детальное исследование кинетики накопления различных кислородсодержащих групп при низкотемпературном (358К) инициированном азодизобутиронитрилом (АИБН) окислении ПС в хлорбензоле, а также попытка выяснения механизма их образования.

Методики очистки веществ, окисления и измерения молекулярных масс ПС описаны в работе [7].

Накопление гидроперекисных групп контролировали иодометрически. Для определения суммарного количества гидроперекиси ПС и 2-циано-2-пропилгидроперекиси, получающейся при окислении инициатора, к 1 мл окисленного раствора приливали 15 мл бензола, 2 мл уксусной кислоты, 1 мл насыщенного раствора иодистого натрия в изопропиловом спирте. Смесь выдерживали 15 мин на водяной бане с обратным холодильником, затем добавляли 10 мл дистilledированной воды и титровали 0,08 н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

Для определения только гидроперекисных групп, накапливающихся в полимере, 1 мл пробы вакуумировали до полного удаления легколетучих продуктов окисления инициатора, дважды растворяя пробу в четыреххлористом углероде с последующим вакуумированием досуха. Контроль за полным удалением низкокипящей гидроперекиси был проведен в опытах с гидроперекисью трет-бутила и 2-циано-2-пропилгидроперекисью.

Накопление карбонильных групп определяли методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Perkin-Elmer-180». Использовали кюветы 0,044 мм из NaCl , растворитель — четыреххлористый углерод. Точность в определении частот $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. Окисленную пробу вакуумировали до полного удаления хлорбензола и затем растворяли в четыреххлористом углероде.

Концентрацию карбонильных групп C=O вычисляли по формуле [9]

$$\left[\text{C=O}\right] = [\text{Ph}] \frac{D_{1695} \epsilon_{\text{C=O}}}{D_{1602} \epsilon_{\text{C=O}}},$$

где D_{1695} и D_{1602} – оптическая плотность валентных колебаний C=O при 1695 см^{-1} и C=C при 1602 см^{-1} соответственно; $[\text{Ph}] = 0,769 \text{ моль/л}$ – содержание бензольных колец (мол. звеньев/л) в исходном растворе ПС, $\epsilon_{\text{C=O}} = 420$ – коэффициент экстинкции группы C=O в пропиофеноне [9], $\epsilon_{\text{C=C}} = 21$ – коэффициент экстинкции группы C=C в бензольном кольце, определяли экспериментально для растворов ПС в четыреххлористом углероде.

Степень ненасыщенности полимера определяли двумя методами.

Бромирование [10]. Отличие методики от описанной в работе [10] заключалось только в том, что использовали не сухой образец полимера, а 4 мл раствора ПС в хлорбензоле ($[\text{ПС}] = 0,769 \text{ моль/л}$), что соответствует рекомендуемой навеске, равной $0,2\text{--}0,3 \text{ г}$ сухого полимера.

Озонирование [11]. Поглощение озона изучали в проточном встраиваемом реакторе типа каталитической «утки» при интенсивном перемешивании (500 об/мин). Концентрация озона на входе и выходе из реактора определяли спектрофотометрическим методом при $\lambda = 254 \text{ нм}$, длина кюветы 7 см. В результате измерений оптической плотности вносили поправку на фоновое поглощение насыщенных паров хлорбензола.

В ходе окисления ПС определяли образование различных кислородсодержащих функциональных групп.

По результатам иодометрического титрования установлено, что идет накопление гидроперекисных групп. В ИК-спектрах окисленного ПС в области валентных колебаний О – Н наблюдали полосы при 3365 и 3440 см^{-1} . Появление полосы при 3440 см^{-1} , по данным работы [2], связано с образованием дигидроперекисных соединений.

Возрастание интенсивности полосы при 1695 см^{-1} свидетельствует об образовании карбонильных соединений только кетонного типа. Такой вывод основан на том, что в ИК-спектре окисленного ПС отсутствуют характерные для альдегидов полосы, в то время как у модельного соединения – бензальдегида при концентрации, сравнимой с содержанием карбонильных групп в ПС и равной $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$, отчетливо проявляются полосы при 2715 и 2808 см^{-1} . Не подтвердила наличие альдегидной группы и реакция «серебряного зеркала».

Принципиально важным было выявить наличие или отсутствие непредельных соединений как возможных продуктов деструкции полимеров по механизму внутримолекулярной изомеризации перекисного радикала [12, 13]. Метод озонирования показал, что при переходе от хлорбензола к системе хлорбензол – ПС поглощение озона падает (рис. 1, кривые 3 и 1 соответственно), по-видимому, за счет ухудшения массопереноса озона из газовой фазы в жидкость. Следует отметить, что в последней системе выходу процесса на стационарный режим предшествует более интенсивное поглощение озона, связанное, вероятно, с озонированием остаточных двойных связей в полимере. Окисление ПС приводит к резкому увеличению скорости озонирования (рис. 1, кривая 7), и поглощение озона этой системой значительно выше, чем окисленным растворителем – хлорбензолом (рис. 1, кривая 4).

Эти факты свидетельствуют о том, что в окисленном ПС накапливаются продукты, хорошо взаимодействующие с озоном. Для оценки нижнего предела возможных концентраций ненасыщенных соединений было изучено поглощение озона растворами стирола. Поглощение озона становится заметным и практически совпадает с поглощением озона окисленным ПС при концентрации стирола 10^{-3} моль/л (рис. 1, кривые 5 и 7). Бромирование раствора стирола приводит к снижению поглощения озона до уровня поглощения чистого хлорбензола, в то время как обработка даже большим избытком брома, отвечающим концентрации двойных связей

10^{-2} моль/л, раствора, окисленного ПС, практически не влияет на его скорость озонирования (ср. кривые 2 и 5, 6 и 7 соответственно). Это дает основание полагать, что высокая скорость поглощения озона продуктами окисления ПС не связана с накоплением в системе непредельных соединений, а определяется наличием других легко озонируемых продуктов, в частности гидроперекисей и спиртов [14, 15].

Однозначный ответ о содержании непредельных связей не получили и в опытах по бромированию ПС по методу работы [10], так как погло-

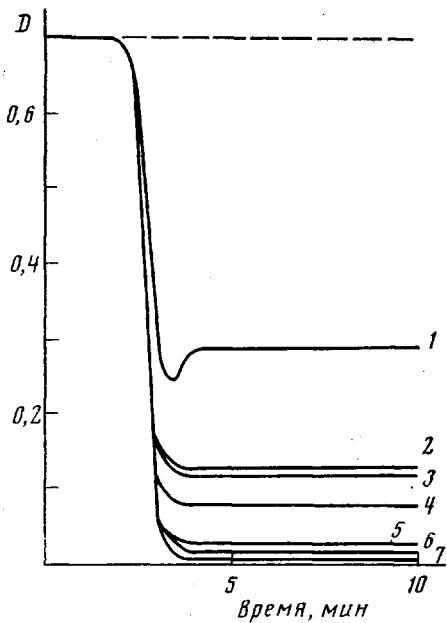


Рис. 1

Рис. 1. Кривые поглощения озона (изменения оптической плотности D), соответствующие озонированию при 25° , $\lambda=254$ нм на выходе из реактора систем: хлорбензол+ПС (1), стирол+хлорбензол+бром (2), хлорбензол (3), окисленный хлорбензол (4), стирол+хлорбензол (5), окисленный ПС+хлорбензол+бром (6), окисленный ПС+хлорбензол (7). Объем озонируемой смеси 20 мл, удельная скорость подачи озона окислородной смеси $0,1 \text{ с}^{-1}$; предварительное окисление хлорбензола и ПС проводили 1,5 ч при 85° ; $[\text{АИБН}]_0=0,08$ моль/л; $[\text{ПС}]=0,769$ мол. звеньев/л; $[\text{стирол}] = 1,67 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Накопление карбонильных групп в окисляющемся ПС от концентрации разложившегося инициатора; $[\text{ПС}]=0,769$ мол. звеньев/л, растворитель — хлорбензол, 85°

щение брома было одинаковым и окисленным раствором ПС, и контрольной пробой — окисленным хлорбензолом в присутствии АИБН при тех же условиях.

Таким образом, в ходе эксперимента по окислению ПС в хлорбензоле было показано, что этот процесс сопровождается образованием соединений гидроперекисного и кетонного строения. Кроме того, идет, вероятно, и образование гидроксильных групп (полоса при 3365 см^{-1} в ИК-спектрах).

Данные по накоплению гидроперекисных и карбонильных групп при окислении ПС приведены в таблице. По мере расходования инициатора скорость образования продуктов реакции заметно снижается. Концентрация как суммарной гидроперекиси, так и гидроперекиси ПС после 1,5 ч окисления становится постоянной.

Накопление карбонильных групп пропорционально расходованию инициатора (рис. 2). Это свидетельствует об образовании кетонов в бимолекулярных реакциях перекисных радикалов.

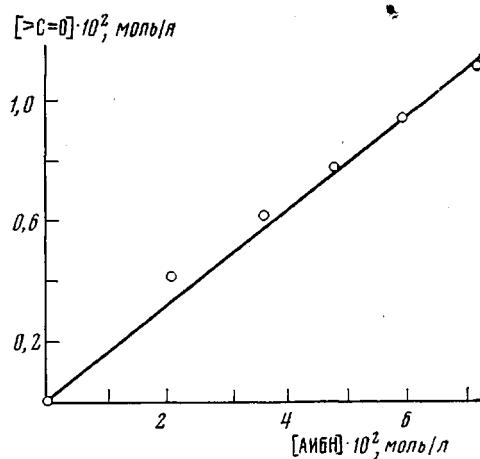


Рис. 2

Вискозиметрическое определение молекулярной массы показало, что окисление ПС сопровождается деструкцией макромолекул, и за 1,5 ч реакции молекулярная масса изменяется от $3 \cdot 10^5$ до $3 \cdot 10^4$, т. е. на каждую полимерную цепь приходится 10 разрывов.

После переосаждения окисленного ПС в гексане основное количество гидроперекисных и карбонильных групп концентрируется в низкомолекулярной растворимой в гексане фракции (таблица, образцы 6 и 7), молекулярная масса которой составляет $(4-6) \cdot 10^2$ (по данным термоэлектрических измерений).

**Накопление кислородсодержащих групп при окислении ПС
в хлорбензоле**
([ПС]=0,769 мол. звеньев/л, [ДАК]₀=0,08 моль/л, 358К)

Опыт, №	Время, мин	[ГП]*** общ. · 10 ² , моль/л	[ГППС] ****. · 10 ² , моль/л	[C=O] · 10 ² , моль/л (в ПС)
1	20	2,1	1,8	0,4
2	40	3,4	2,3	0,6
3	60	3,9	2,9	0,8
4	90	4,2	2,7	0,9
5	150	4,4	2,7	1,1
6 *	150	—	0,8	—
7 **	150	—	1,6	10,7

* Окисленный переосажденный ПС.

** Низкомолекулярная, растворимая в гексане фракция окисленного ПС.

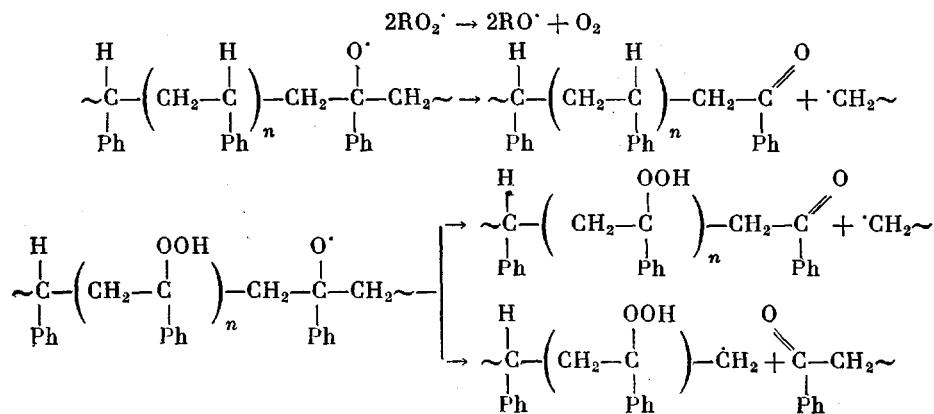
*** Суммарная концентрация гидроперекиси 2-циано-2-пропила и гидроперекиси полистирола в окисленном растворе полимера, моль/л.

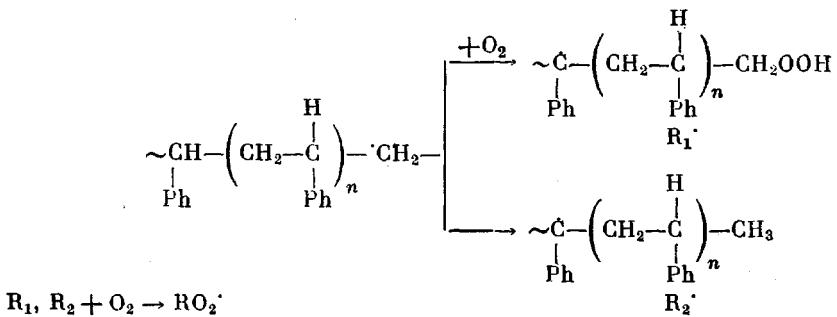
**** Концентрация гидроперекиси полистирола в окисленном растворе полимера, моль/л.

По соотношению оптической плотности полос валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ при 1695 см^{-1} и $\text{C}\cdots\text{C}$ в бензольном кольце при 1602 см^{-1} было рассчитано, что в низкомолекулярной фракции окисленного ПС в среднем на 7 бензольных колец (или 7 мономерных звеньев) приходится одна карбонильная группа.

Таким образом, образующиеся низкомолекулярные фрагменты, по-видимому, состоят в среднем из 4–7 звеньев, содержащих одну кетонную группу, а также гидроперекисные группы.

Тот факт, что кислородсодержащие группы содержатся в основном в низкомолекулярных соединениях, образующихся в ходе окислительной деструкции ПС, свидетельствует о большей вероятности двух или более последовательных актов разрыва в молекуле, в результате чего окисленный фрагмент отделяется от основной цепи полимера. Процесс деструкции можно представить следующей схемой:





При рекомбинации двух перекисных радикалов образуются алcoxильные радикалы, β -расщепление которых приводит к разрыву полимерной цепи. Образующиеся при этом алкильные или перекисные радикалы могут «внутримолекулярно отрывать» атом водорода, расположенный через несколько элементарных звеньев. При этом в молекуле образуется новый реакционный центр окисления на небольшом расстоянии от ее конца. Далее цепь окисления может внутримолекулярно развиваться до очередной рекомбинации перекисных радикалов, что приведет к новому разрыву полимерной цепи. Такой механизм разрыва макромолекулы можно рассматривать наряду с другими вариантами процессов деструкции [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Le-Khac-Bi, Kamiya Y. Autoxidation of Polystyrene Catalyzed by Cobalt Salt and Sodium Bromide in Chlorobenzene – Acetic Acid. – J. Polymer Sci., A-1, v. 7, № 4, p. 1131.
2. Dolog L., David K.-H. Zur Autoxydation von Polystyrol. – Makromolek. Chem., 1971, B, 145, S. 67.
3. Гук А. Ф., Ермилов С. П., Цепалов В. Ф. Исследование влияния полистирола на процесс окисления кумола, инициированный азодизобутиронитрилом. – Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 1, с. 86.
4. Гук А. Ф., Козлова З. Г., Цепалов В. Ф. Применение метода ЭПР для изучения элементарных реакций инициированного окисления полистирола в растворе. – Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 41.
5. Гук А. Ф., Цепалов В. Ф. Исследование кинетики и механизма инициированного окисления полистирола в растворе. – Кинетика и катализ, 1973, т. 14, вып. 2, с. 322.
6. Воскремян Г. П., Лебедев Я. С. Исследование фотоинициированного зарождения и гибели перекисных радикалов в растворах полистирола методом ЭПР. – Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 2, с. 310.
7. Онейда И. А., Залевская Н. М. Окислительная деструкция полистирола в растворах хлорбензола и кумола. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2270.
8. Залевская Н. М., Онейда И. А., Кучер Р. В. Влияние низкомолекулярных веществ на деструкцию полистирола в растворе. – Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 493.
9. Гольдберг В. М., Белицкий М. М., Красоткина И. А., Топтыгин Д. Я. Особенности кинетики термоокисления в тонком слое расплава полистирола. – Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1549.
10. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972, 416 с.
11. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974, 322 с.
12. Денисов Е. Т. О существовании радикальных реакций диссоциативного отрыва, изомеризации и замещения. – Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 615.
13. Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Реакция распада перекисных радикалов с разрывом C=C-связи. – Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 416.
14. Шерешовец В. В., Комиссаров В. Д., Денисов Е. Т. Кинетика, продукты и механизм реакции озона с гидроперекисью кумила. – Изв. АН СССР. Серия химич., 1978, № 11, с. 2482.
15. Герчиков А. Я., Кузнецова Е. П., Денисов Е. Т. Кинетика и константы скорости реакций озона с некоторыми спиртами в четыреххлористом углероде. – Кинетика и катализ, 1974, т. 15, вып. 2, с. 509.
16. Денисов Е. Т. Радикальные реакции в твердой фазе и механизм окисления карбоцепных полимеров. – Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
9.VII.1980

OXIDATION OF POLYSTYRENE IN SOLUTION

*Opetda I. A., Zalevskaya N. M., Zamashchikov V. V.,
Rybachenko V. I., Tchotii K. Yu.*

Summary

The initiated oxidation of polystyrene in chlorobenzene solution at 85° has been studied. The formation of hydroperoxide and ketone compounds was found. By the reprecipitation in hexane oxidized polystyrene was separated into two fraction: high-molecular being insoluble in hexane and low-molecular being soluble. It is shown that the majority of oxygen-containing groups is in the soluble fraction, i.e. in low-molecular fragments splitted out the main polymer chain at oxidation. The mechanism of oxidative degradation of polystyrene is proposed.
