

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1982

УДК 541(64+515)

НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОДУКТЫ РАСПАДА ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИСТИРОЛЕ И ПОЛИВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Бутягин Г. П., Бутягин П. Ю., Шляпинтох В. Я.

Измерены масс-спектры низкомолекулярных продуктов, образующихся в реакциях гибели перекисных макрорадикалов полистирола и поливинилциклогексана. В полистироле обнаружены вода, бензальдегид и ацетофеноон, в поливинилциклогексане — вода, циклогексанон, циклогексан и циклогексен. Состав продуктов объясняется реакциями внутримолекуларной перегруппировки перекисных радикалов с образованием радикалов OH (и далее H₂O), двойных связей и карбонильных соединений.

Превращение перекисных радикалов в полимерах — одна из ключевых реакций, определяющих состав продуктов и скорость окисления. Особенность окисления твердых полимеров при температуре ниже температуры стеклования состоит в том, что молекулярная подвижность недостаточна для обеспечения измеримой скорости рекомбинации макрорадикалов по механизму тепловой диффузии и перемещение свободной валентности в объеме полимера обусловлено химической миграцией радикальных состояний.

Химическая миграция в присутствии кислорода может быть связана с эстафетной передачей свободной валентности [1] или с возникновением низкомолекулярных радикалов, легко диффундирующих в полимерной матрице [2]. Предположение о переносе свободной валентности низкомолекулярными подвижными радикалами было подтверждено [2—4], но конкретные механизмы реакций их образования в этих работах не рассмотрены. Низкомолекулярные радикалы — переносчики свободной валентности — могут возникать в результате распада макрорадикалов в присутствии кислорода, однако не исключено, что их источником могут быть реакции передачи цепи на неконтролируемые низкомолекулярные примеси, обычно содержащиеся в полимере.

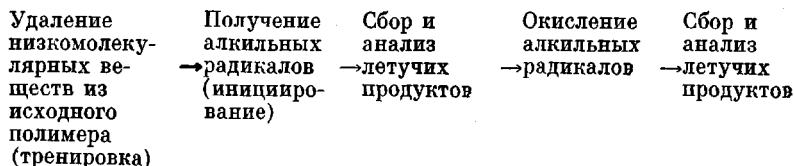
В нашей работе для выяснения судьбы перекисных макрорадикалов исследован состав низкомолекулярных продуктов, выделяющихся в газовую фазу во время их гибели при комнатной температуре. Опыты выполнены с ПС (в работе [2] состав продуктов не был до конца расшифрован) и поливинилциклогексаном (ПВЦГ).

. Исходные вещества. Порошок и пленки готовили из блочного ПС производства Кусковского завода с $M=300\ 000$. Для контрольных опытов полимер переосаждали метанолом из раствора в толуоле. Пленки ПС толщиной 20 мкм, содержащие фотосенсибилизатор — 9-хлорметилантрацен, готовили по методике [5]. Кристаллический ПВЦГ с т. пл. 590К очищали от низкомолекулярных фракций экстракцией толуолом.

Установка. Принципиальная схема установки показана на рис. 1. Рабочая часть состоит из стеклянного сосуда с образцом полимера 1, мембранных манометров 2, термопарного и ионизационного манометров (на схеме не показаны), колбы для хранения кислорода 3, моноциркулярного анализатора парциальных давлений АПДМ-1 с системой натекания паров 4, рабочей ловушкой 5, стеклянных соединительных трубок, разделятельных кранов и вакуумных насосов. Чувствительность мембранных манометров конструкции Кузнецова ~0,66 Па/мм шкалы, запись показаний автоматическая.

Для удаления адсорбированных на стенках паров воды и органических веществ вакуумную систему прогревали до 500К. Измерения количества и состава низкомолекулярных соединений, образующихся при гибели перекисных макрорадикалов

в ПС и ПВЦГ, выполнены в вакуумной установке по следующей схеме:



Перед каждым опытом полимер обезгаживали в течение длительного времени в сосуде 1; выделяющиеся пары конденсировали в ловушке 5, охлаждаемой жидким азотом (рис. 1), и периодически анализировали. На рис. 2 показана кинетическая кривая выделения низкомолекулярных примесей из исходного ПС при ступенчатом повышении температуры. Как видно из графика, при длительной выдержке в вакууме при постоянной температуре выделение паров прекращается, однако после повышения температуры появляется новая значительная порция примесей и т. д. Выход примесей при заданной температуре резко увеличивается после кратковре-

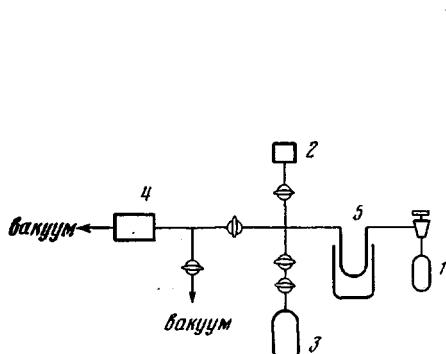


Рис. 1

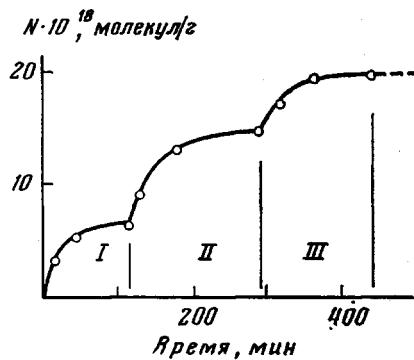


Рис. 2

Рис. 1. Принципиальная схема установки (объяснения в тексте)

Рис. 2. Выделение низкомолекулярных примесей из исходного ПС при ступенчатом повышении температуры: I – 293, II – 333, III – 353К

менного диспергирования порошка, сопровождающегося пластической деформацией частиц полимера. Можно полагать поэтому, что замедление десорбции в условиях постоянства температуры обусловлено структурной неоднородностью полимера (аналогичное явление наблюдали в работе [6]). Исходя из этих данных в дальнейших опытах образцы полимеров тщательно обезгаживали при высокой температуре (табл. 1) с промежуточным диспергированием.

Получение алкильных радикалов. Свободные алкильные макрорадикалы получали механохимическим и фотохимическим методами. При механохимическом инициировании 0,5–1,0 г порошка полимера механически диспергировали в стеклянной вибрационной микромельнице со стеклянными шарами при 100–120К в вакууме. Описание аппаратуры см. в работе [7]. При фотохимическом инициировании 0,2 г пленки ПС, содержащей фотосенсибилизатор, облучали светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250 в вакууме при комнатной температуре. Светофильтрами УФС-6 и БС-6 выделяли линию 365 нм, поглощаемую фотосенсибилизатором. Образование радикалов сопровождалось выделением низкомолекулярных соединений, поэтому перед окислением образец вновь тщательно обезгаживали, контролируя состав и количество выделяющихся продуктов.

Окисление алкильных радикалов. Исходный кислород $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$ очищали от паров воды и хранили в небольшой колбе, постоянно охлаждаемой жидким азотом. Состав газа контролировали масс-спектрометрическим методом. Кислород $^{18}\text{O}_2$ содержал 25% $^{18}\text{O}_2$. Образцы окисляли при 195К или иногда при 300К и давлении 10–100 Па. Расход кислорода определяли по падению давления газа в рабочем сосуде¹. После окисления остаточный газ анализировали и удаляли из системы; образец разогревали до комнатной температуры и начинали сбор низкомолекулярных продуктов. Ни в одном из опытов при разогревании и дальнейшей гибели перекисных радикалов образование измеримого количества кислорода ($2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг) не было зарегистрировано.

Сбор и анализ летучих продуктов. Низкомолекулярные соединения, выделяющиеся из полимера, конденсировали в ловушку 5, охлаждаемую жидким азотом

¹ Растворимость O_2 при низких давлениях пренебрежимо мала и можно полагать, что весь кислород расходуется на окисление алкильных радикалов.

(рис. 1). Их количество определяли по приросту давления в объеме 2, 5 во время размораживания пробы от 80 до 295К. Типичная кривая изменения давления показана на рис. 3. На участке роста давления видно несколько перегибов, соответствующих испарению различных компонентов смеси. Медленный спад давления после точки максимума связан с адсорбией паров анализируемых веществ на поверхности стекла. Объем ловушки 5 и манометра 2 составлял 80–150 см³ в разных опытах. Чувствительность методики ~1·10⁻⁵ моль/кг полимера.

На рис. 4 для примера показаны масс-спектры суммы продуктов окисления ПС и ПВЦГ. В спектре на рис. 4, а регистрируются линии молекулярных и осколочных ионов следующих соединений: H₂¹⁶O, H₂¹⁸O, C₆H₅CH¹⁸O, C₆H₅C¹⁸OCH₃, а в спектре на рис. 4, б – C₆H₁₀, C₆H₁₂, C₆H₁₀¹⁸O (расшифровка проводилась сравнением со спектрами индивидуальных соединений). Присутствие H₂¹⁸O в продуктах окисления полимера кислородом ¹⁸O₂ в количестве, превышающем 25%, связано, по-видимому, с изотопным обменом на поверхности стекла и металла. Количественный анализ состава паров в наших условиях невозможен, так как отдельные компоненты частично адсорбируются на стенах установки до входа в АПДМ-1.

Низкомолекулярные продукты, образующиеся при гибели перекисных радикалов в полимерах, исследованы в трех сериях опытов: первая серия выполнена с порошком ПС (механохимическое инициирование – четыре параллельных опыта), вторая – с пленкой ПС (фотоинициирование, три опыта) и третья – с порошком ПВЦГ (механохимическое инициирование, два опыта). Результаты характерных для каждой серии опытов представлены в табл. 1–3.

В табл. 1 указан состав низкомолекулярных продуктов, выделяющихся при тренировке, инициировании и гибели перекисных радикалов (295К). Продукты, преобладающие в масс-спектре, выделены жирным шрифтом; остальные ориентировочно расположены в порядке убывания их относительной концентрации. После измельчения порошка ПВЦГ (опыт За) выделение продуктов при 295К не зафиксировано; небольшое количество циклогексана было собрано после повышения температуры до 370К. Так как при 370К алкильные радикалы гибнут, этот образец не окисляли.

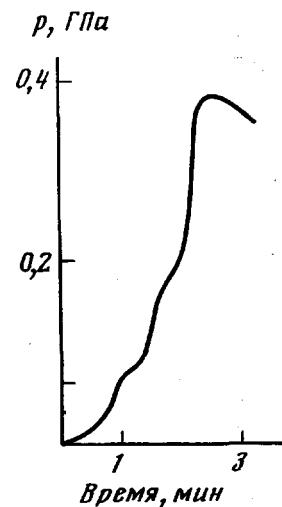


Рис. 3. Изменение давления при размораживании ловушки с продуктами окисления от 80 до 295К

Таблица 1

Состав низкомолекулярных продуктов, выделяющихся при тренировке, после получения алкильных радикалов и после гибели перекисных радикалов

Опыт, №	Образец (инициирование)	T, K	Продукты		T, K	Продукты		T, K	Продукты	
			тренировка	инициирование		гибель радикалов RO ₂	–		–	–
1а	Порошок ПС (механохимическое)	380	Толуол Стирол Бутилбензол α-Метилстирол Этилбензол Бензол	310	Толуол Этилбензол Изопропилбензол Бензол Стирол	295	Вода Бензальдегид Ацетофеонон			
2	Пленка ПС (фотохимическое)	330	Не анализировали	290, 310	Хлористый водород	295	Вода			
3а	Порошок ПВЦГ (механохимическое)	410	Циклогексан Спирты	370	Циклогексан	–	–			
3б	Порошок ПВЦГ (механохимическое)	410	То же	–	–	295	Вода, Циклогексанон Циклогексан Циклогексен			

Примечание. T – температура, при которой проводился сбор летучих продуктов.

Таблица 2

Количество низкомолекулярных продуктов, выделяющихся при тренировке, после получения алкильных радикалов и после гибели перекисных радикалов в ПС и ПВЦГ

Опыт, №	Образец (инициирование)	Выход продуктов (мOLEКУЛ/КГ) при		T *, К	Расход O ₂ при окислении, мOLEКУЛ/КГ	Выход продуктов после окисления (295К), мOLEКУЛ/КГ
		тренировке	иницировании			
1а	Порошок ПС (механохимическое)	$1,7 \cdot 10^{22}$	$9,4 \cdot 10^{19}$	195 295	$5,7 \cdot 10^{20}$ $1,3 \cdot 10^{21}$	$4 \cdot 10^{19}$ $8,1 \cdot 10^{19}$
2	Пленка ПС (фотохимическое)	$3,5 \cdot 10^{21}$	$3,8 \cdot 10^{22}$	295	$3,5 \cdot 10^{21}$	$7 \cdot 10^{20}$
3б	Порошок ПВЦГ (механохимическое)	$8,8 \cdot 10^{22}$	—	195	$4,8 \cdot 10^{21}$	$1,6 \cdot 10^{21}$

* Температура при окислении.

Таблица 3

Выход низкомолекулярных продуктов после окисления образцов ПС и ПВЦГ и дальнейшем ступенчатом повышении температуры

Опыт, №	Образец (инициирование)	Расход O ₂ , мOLEКУЛ/КГ	T, К	Выход продуктов, мOLEКУЛ/КГ	Продукты
1б	Порошок ПС (механохимическое)	$1,3 \cdot 10^{21}$	295	$8 \cdot 10^{19}$	Вода Бензальдегид Ацетофенон Этилбензол Ацетофенон Кумол Бензальдегид
			310	$3 \cdot 10^{19}$	Вода Этилбензол Кумол Стирол Изоопропилбензол
			350	$7 \cdot 10^{20}$	Бензальдегид Вода Этилбензол Кумол Стирол Изоопропилбензол Бензальдегид
3б	Порошок ПВЦГ (механохимическое) *	$4,8 \cdot 10^{21}$	295	$1,6 \cdot 10^{21}$	Вода Циклогексанон Циклогексен Циклогексан Циклогексанон Вода Циклогексан
			330	$9 \cdot 10^{20}$	
			380	$1,1 \cdot 10^{21}$	

* Окисление при 195К.

В параллельном опыте (3б) полимер был обработан кислородом при 195К после измельчения.

В табл. 2 суммированы результаты измерений выхода летучих продуктов, а в табл. 3 — выхода и состава продуктов при ступенчатом повышении температуры после окисления образцов ПС и ПВЦГ до 380К, т. е. значительно выше температуры гибели перекисных радикалов; в каждой точке образец выдерживали при заданной температуре несколько часов.

Следует отметить следующие результаты.

1. Состав продуктов при тренировке порошков полимеров и механохимическом инициировании (табл. 1) в общих чертах одинаков; из ПС выделяются преимущественно алкилароматические соединения, а также мономеры: стирол и α -метилстирол, а из ПВЦГ — циклогексан (винилциклогексан не обнаружен). Выход летучих при тренировке (табл. 2) превышает 10^{-2} моль/кг, при этом чем выше температура, тем больше выход. Трудно установить, какая часть продуктов присутствовала в исходном полимере, а какая часть образовалась в результате термодеструкции при повышении температуры (см., например, работу [8]). При фотоинициировании в пленке ПС, содержащей хлорметилантрацен, образуется только HCl (табл. 1, опыт 2).

2. Гибель перекисных радикалов при комнатной температуре в ПС и ПВЦГ сопровождается выделением небольшого количества (10^{-4} моль/кг, т. е. в сотни раз меньше, чем при тренировке) кислородсодержащих соединений: из пленки ПС (фотоинициирование) выделяется только вода, а из порошка ПС (механоинициирование) — вода, ацетальдегид и ацетофенон; из порошка ПВЦГ помимо воды и циклогексанона выделяется циклогексен. Органические кислородсодержащие соединения — ацетальдегид, ацетофенон и циклогексанон — содержат преимущественно изотоп кислорода ^{18}O (рис. 4). Они действительно являются продуктами распада перекисных радикалов.

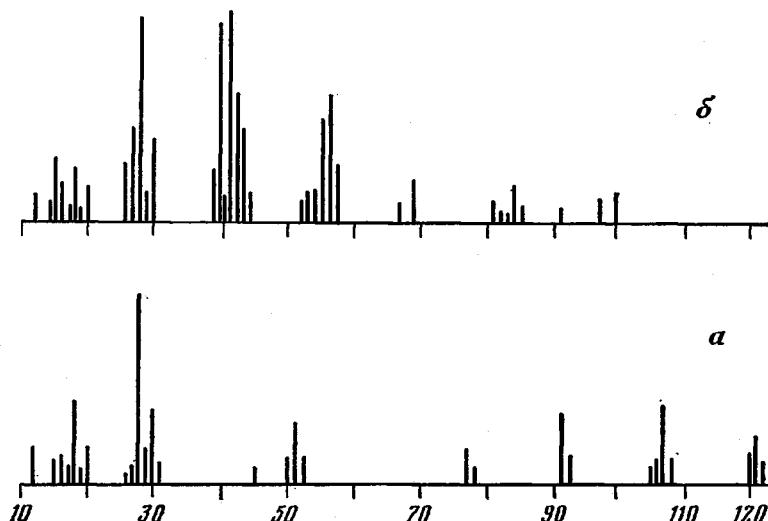
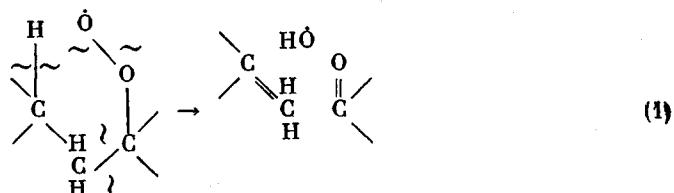


Рис. 4. Масс-спектры продуктов окисления порошков ПС (а) и ПВЦГ (б)

3. Выделение кислородсодержащих продуктов прекращается после повышения температуры до 310–330К. Повышение температуры не приводит к существенному увеличению содержания основных продуктов, и можно полагать, что задержка части низкомолекулярных соединений в объеме полимера не играет существенной роли. При 310–330К суммарный выход воды и низкомолекулярных органических соединений в порошке ПС составляет приблизительно 8, в пленке ПС – 20, а в порошке ПВЦГ – 50% от количества израсходованного кислорода (т. е. концентрации перекисных радикалов). Выше 310–330К состав низкомолекулярной фракции меняется и приближается к составу летучих продуктов после тренировки и иницирования.

Таким образом, реакция $\text{ROO}^\cdot + \text{HR}$ в вакууме при 295К сопровождается образованием воды, карбонилсодержащих и ненасыщенных низкомолекулярных соединений. Этот факт подтверждает высказанную ранее гипотезу о распаде макрорадикалов в присутствии кислорода [2]. Данные о составе летучих продуктов дают возможность подойти к реконструкции элементарных актов распада.

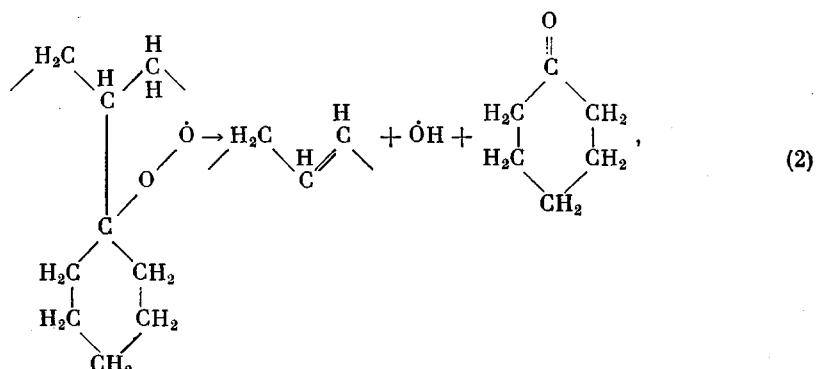
Появление воды и карбонилсодержащих соединений можно объяснить с единой точки зрения, если предположить, что для перекисных макрорадикалов уже при комнатной температуре реализуется реакция внутримолекулярной перегруппировки



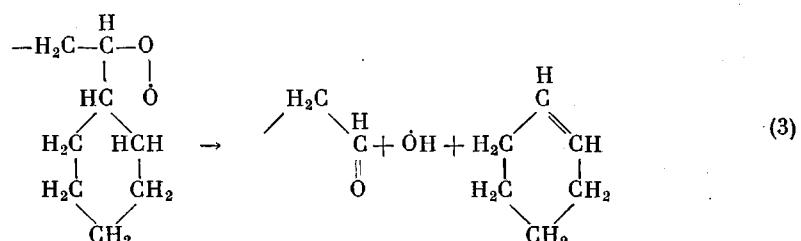
с образованием радикала O^\cdotH (и далее H_2O), карбонильных и ненасыщенных групп. Эта реакция была недавно предложена и использована Денисовым [9, 10] для объяснения кинетических закономерностей инициированного окисления пентадекана в растворе при 380К. Термохимические расчеты подтверждают, что энергия, затрачиваемая на разрывы связей C–C, C–H и O–O, с избытком компенсируется энергией, выделяемой при образовании групп C=O, C=C и O–H, и реакция по схеме (1) выгоднее традиционной реакции $\text{ROO}^\cdot + \text{HR} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$. Для ПС тепловой эффект реакции (1) составляет около 60 кДж/моль. В литературе обсуждаются и другие схемы перегруппировок перекисных радикалов с выбросом валентно-ненасыщенных частиц OH или HO_2 [11, 12].

Конкретные пути образования различных низкомолекулярных продуктов из перекисных макрорадикалов в ПС и ПВЦГ можно представить следующим образом. При механической деструкции полимера возникают концевые радикалы $\sim\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\sim\dot{\text{C}}\text{HX}$ (X – боковой заместитель). Активные радикалы $\sim\dot{\text{C}}\text{H}_2$, реагируя с соседними макромолекулами, превращаются в серединные. В итоге в полимере стабилизируются преимущественно два типа радикалов: $\sim\dot{\text{C}}\text{HX}$ и серединные. При фотохимическом инициировании основным продуктом являются серединные радикалы. После взаимодействия с кислородом оба типа радикалов переходят в форму перекисных.

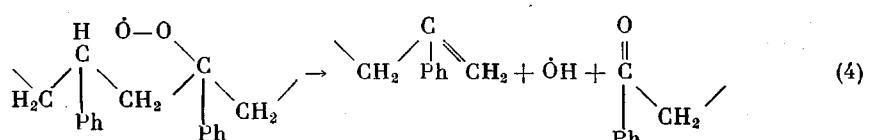
В ПВЦГ при распаде серединного перекисного радикала по схеме (1) образуются циклогексанон и радикал OH



а из концевого перекисного радикала помимо OH выделяется циклогексен



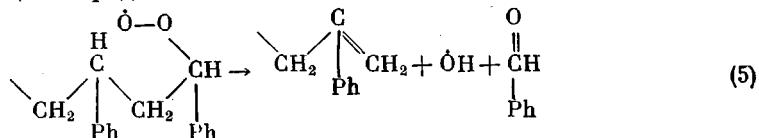
В ПС распад серединного перекисного радикала вызовет деструкцию цепи с появлением концевой двойной связи и карбонильной группы; единственным низкомолекулярным продуктом перегруппировки является радикал OH



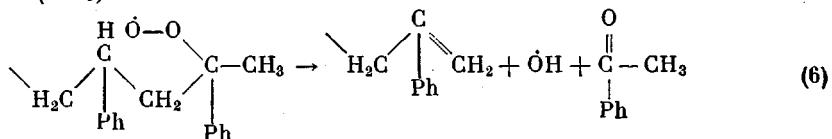
Действительно, после фотохимического инициирования в ПС единственным низкомолекулярным продуктом, образовавшимся при гибели радикалов ROO^\cdot , оказалась вода (табл. 1).

Бензальдегид и ацетофенон были зарегистрированы только после механической деструкции (табл. 1). Бензальдегид выделяется, по-видимому,

при распаде концевых радикалов типа $\sim XHC-O\dot{O}$



Появление ацетофенона, возможно, связано с существованием радикалов типа $\sim X(\text{CH}_3)C-O\dot{O}$



Косвенным признаком их существования является присутствие α -метилстирола в летучих продуктах, выделяющихся при тренировке и после механической деструкции образцов ПС (табл. 1).

Обнаруженные в ПС низкомолекулярные продукты наблюдали ранее при термо-, фото- и радиационном окислении [13–18]. Выделение бензальдегида объясняют обычно распадом алкооксильных радикалов, образующихся в актах рекомбинации перекисных радикалов [17, 18]. В условиях наших опытов, когда гибель перекисных радикалов осуществлялась в вакууме, встречи перекисных радикалов маловероятны. Это подтверждается отсутствием кислорода в продуктах гибели перекисных радикалов. Получение ацетофенона связывают с окислением двух соседних третичных атомов углерода [17]. Однако в процессе окисления ПС при 195К (табл. 1, 2, опыт 1а) такие группировки не должны образовываться.

Таким образом, образование воды и бензальдегида в ПС, воды, циклогексана и циклогексанона в ПВЦГ подтверждает реальность распада перекисных радикалов по схеме (1) при комнатной температуре. С выбросом радикалов OH, по-видимому, связана миграция свободной валентности в процессах низкотемпературного окисления полимеров.

Рассмотренная схема, однако, не объясняет выделения циклогексана (из ПВЦГ) и некоторых ароматических соединений (из ПС) при температурах выше 310–330К. Низкий суммарный выход низкомолекулярных продуктов указывает на то, что существуют и другие пути превращений перекисных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бреслер С. Е. Физика твердого тела, 1963, № 5, с. 675.
2. Бутягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинская А. М., Кислюк М. У. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2265.
3. Иванов В. Б., Бутягин Г. П., Шляпинтох В. Я. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 3, с. 647.
4. Пудов В. С. Автореф. дисс. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980, 35 с.
5. Бутягин Г. П., Иванов В. Б., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 19, № 11, с. 827.
6. Михайлов А. И., Кузина С. И. Тезисы докладов на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, т. 4. Ташкент: Наука, 1978, с. 14.
7. Абагян Г. В., Бутягин П. Ю. Биофизика, 1964, т. 9, № 2, с. 180.
8. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 42.
9. Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 615.
10. Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 2, с. 416.
11. Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 785.
12. Kuzina S. I., Mikhaylov A. I., Col'danskii V. I. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 1976, v. 8, p. 503.
13. Achhammer B. G. J. Polymer Sci., 1952, v. 8, p. 555.
14. Reiney M. J., Tryon M., Achhammer B. G. J. Res. Natl. Bur. Stand., 1953, № 51, p. 155.
15. Le-Kuac-Bi, Kamiya Y. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, p. 1131.
16. Dolog L., David K.-H. Makromolek. Chem., 1971, B, 145, S. 67.
17. Crouzet C., Marchal J. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 2819.
18. Geuskens G. Europ. Polymer J., 1978, v. 14, № 4, p. 291.

LOW-MOLECULAR PRODUCTS OF THE DEGRADATION OF PEROXIDE
RADICALS IN POLYSTYRENE AND POLYVINYL CYCLOHEXANE
AT THE ROOM TEMPERATURE

Butyagin G. P., Butyagin P. Yu., Shlyapintokh V. Ya.

S u m m a r y

The mass-spectra of low-molecular products of the degradation of peroxide macro-radicals of PS and polyvinyl cyclohexane have been measured. In PS water, benzaldehyde and acetophenone were found, in polyvinyl cyclohexane - water, cyclohexanone, cyclohexane, cyclohexene. The composition of products is explained by reactions of intramolecular rearrangement of peroxide radicals with the formation of OH[•] radical (and further - H₂O), double bonds and carbonyl compounds.