

ЛИТЕРАТУРА

1. Brash J. L., Lyman D. J. J. Biomed. Mater. Res., 1969, v. 3, № 2, p. 175.
2. Vroman L., Leonard E. F. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1977, v. 283, № 1, p. 15.
3. Севостьянов В. И., Волков А. В., Родин О. Н., Балуев Л. И., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 2, с. 383.
4. Mouseev Ю. В., Боровкова Н. К., Цепалова Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
5. Brynda E., Drobniak J., Vacik J., Kalal J. J. Biomed. Mater. Res., 1978, v. 12, № 1, p. 55.
6. Brash J. L., Davidson V. J. Trombosis Res., 1976, v. 9, № 2, p. 249.
7. Brash J. L., Uniyal S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1977, № 66, p. 377.
8. Oncley J. L., Scatchard G., Broun A. J. Phys. Colloid. Chem., 1947, v. 51, № 1, p. 134.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13.IX.1983

УДК 541.64 : 542.943

ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Варбанская Р. А.

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что ингибиторы снижают скорость дегидрохлорирования при окислении ПВХ. Это доказывает участие радикалов в процессе образования HCl. Представляло интерес количественно охарактеризовать радикальные процессы при окислении ПВХ для выяснения механизма термоокислительной деструкции полимера.

Исследовали окисление ПВХ при давлении 20 кПа O₂ и 200° в замкнутой системе (ампулах) и в циркуляционной установке, а также ингибиранное окисление в присутствии ингибитора In фенольного типа – пентаэритритового эфира 4-окси, 3,5-ди-тет-бутилфенилпропионовой кислоты (фенозана 22). Хлористый водород анализировали методом pH-метрии, углеводороды – с помощью газожидкостной хроматографии на ЦВЕТ-134 с ионизационно-пламенным детектором и колонкой длиной 1 м, заполненной полисорбом.

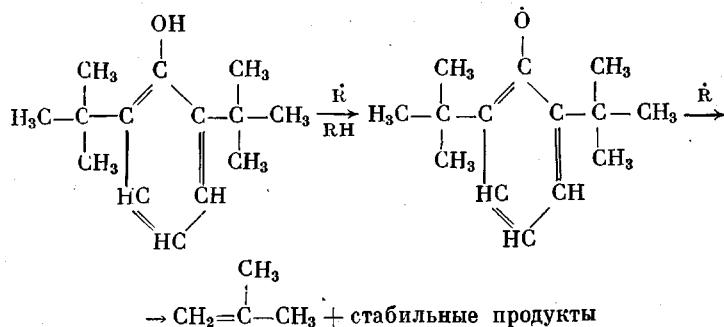
Воду определяли на катарометре при температуре колонки 135°. Кинетику поглощения кислорода исследовали на манометрической установке, причем выделяющийся хлористый водород и другие продукты реакции поглощались стеаратом бария, силикагелем и щелочью.

Исследовали блочный полимер М-64 без особой очистки. Методика введения ингибитора в полимер описана ранее [2].

Кинетика поглощения O₂ полимером представлена на рис. 1. Графическим дифференцированием кривой поглощения кислорода получена скорость процесса окисления ПВХ (рис. 2). Видно, что реакция протекает с самоускорением: скорость поглощения O₂ возрастает в ходе окисления, достигая максимальной величины, и затем постепенно снижается. Для того чтобы разобраться в механизме радикальных процессов при термоокислительной деструкции, мы изучили окисление ПВХ в присутствии In. Выход продуктов окисления при 200°C представлен на рис. 1 и 3. Как следует из рисунков, введение ингибитора снижает выход продуктов окисления HCl, бензола и этилена. Торможение образования продуктов окисления доказывает радикальную природу процесса.

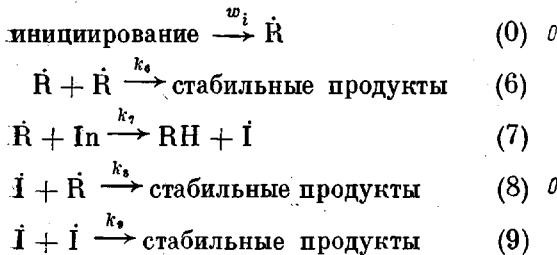
При ингибиранном окислении образуется также изобутилен. Он не является продуктом термоокислительной деструкции ПВХ, а образуется в результате превращения феноксильных радикалов ингибитора, содер-

жащего третично-бутильные группы, например, по схеме [3]



Зависимость выхода изобутилена от концентрации ингибитора приведена на рис. 4. Видно, что, начиная с некоторой небольшой концентрации ингибитора (0,2 моль/г), выход изобутилена перестает зависеть от его концентрации, т. е. все радикалы улавливаются ингибитором.

В присутствии ингибитора процесс окисления полимера можно представить схемой



Здесь In — ингибитор.

При достаточно высокой концентрации ингибитора скоростью процесса (6) можно пренебречь по сравнению со скоростями реакций (7) и (8); поскольку превращение феноксильных радикалов по реакции (9) также происходит очень медленно [2], то можно считать, что главный путь расходования феноксилевых радикалов связан с реакцией (8). Тогда изменение концентрации радикалов $\dot{\text{R}}$ и $\dot{\text{I}}$ описывается уравнениями

$$\frac{d[\dot{\text{R}}]}{dt} = w_i - k_7[\text{In}][\text{RH}] - k_8[\dot{\text{R}}][\dot{\text{I}}]$$

$$\frac{d[\dot{\text{I}}]}{dt} = k_7[\text{In}][\text{RH}] - k_8[\dot{\text{R}}][\dot{\text{I}}]$$

Предполагая, что изменение концентрации радикалов в стационарном режиме

$$\frac{d[\dot{\text{R}}]}{dt} = \frac{d[\dot{\text{I}}]}{dt} = 0,$$

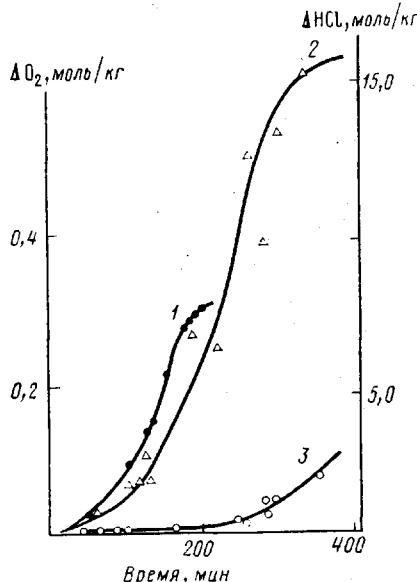


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (1) и дегидрохлорирования ПВХ (2), а также смеси ПВХ с фенозаном 22 (3) при 200° и давлении 20 кПа О₂

получим для скорости инициирования

$$w_i = 2k_7[\text{In}][\dot{R}] = 2k_8[\dot{R}][\dot{\text{I}}] = -2d[\text{In}]/dt$$

Количество вступившего в реакцию ингибитора можно определить путем анализа продуктов его превращения (в нашем случае изобутилен) [3].

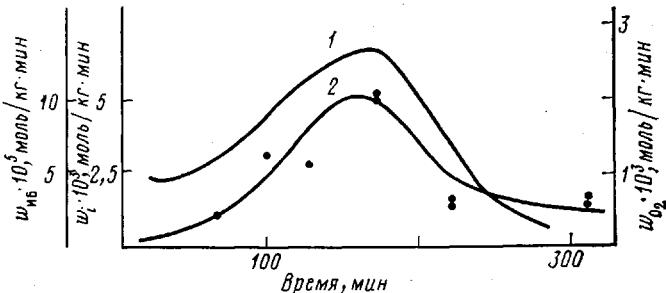


Рис. 2. Скорости поглощения кислорода полимером (1), образования радикалов при окислении ПВХ (2 – расчетная кривая) и выхода изобутилена (ИБ) при окислении ПВХ после предварительного окисления при 200° и давлении 20 кПа O_2 (точки – экспериментальные данные)

Воспользовавшись этим методом, мы смогли определить скорость зарождения радикалов при окислении ПВХ. Для этого был определен выход изобутилена на один феноксильный радикал при окислении ПВХ, инициированном дикумилперекисью в интервале температур 180–200°. На рис. 4 приведена зависимость выхода изобутилена за 10 мин (пределный выход изобутилена) при полном превращении введенного фенозана 22 от его начальной концентрации в указанном интервале температур. Видно, что выход изобутилена пропорционален количеству пропреагировавшего.

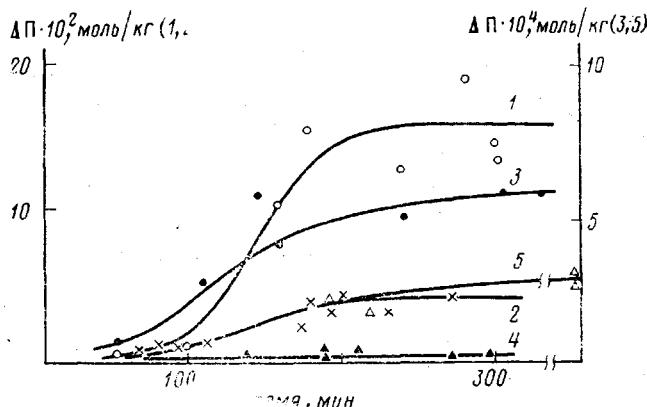


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов окисления ПВХ (1–3) и смеси ПВХ с ингибитором (2 моль/кг) (4, 5) от времени окисления (П – продукты): 1, 4 – бензол; 2 – вода; 3, 5 – этилен

ингибитора $\Delta[\text{In}]$ или, что то же, количеству образовавшихся феноксильных радикалов. Выход изобутилена на один радикал в атмосфере O_2 пропорционален тангенсу угла наклона прямой рис. 4:

$$\gamma = \frac{\Delta[\text{изобутилен}]_{\text{пред}}}{\Delta[\text{In}]}$$

Как видно из рисунка, $\gamma=0,045$.

В последующих экспериментах была определена скорость образования изобутилена по ходу окисления полимера. Для этого в полимер, предварительно окисленный в течение разных промежутков времени t , вводили ингибитор и определяли начальную скорость выхода изобутилена при последующем окислении.

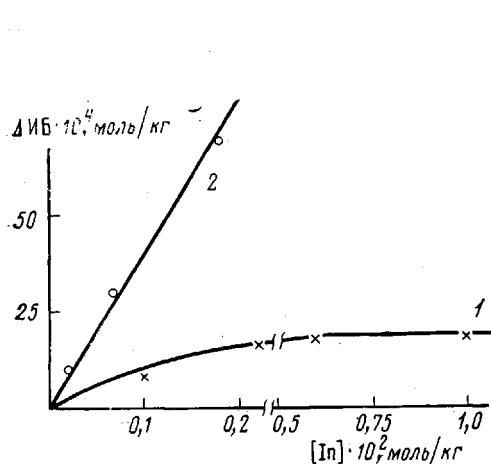


Рис. 4

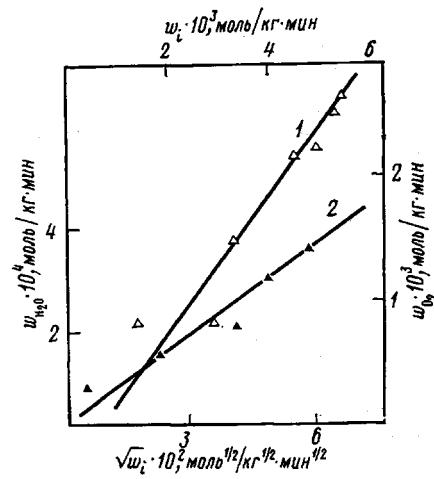


Рис. 5

Рис. 4. Выход изобутилена за 36 мин окисления смеси ПВХ с ингибитором (1) в зависимости от концентрации ингибитора и зависимость выхода изобутилена от количества прореагировавшего ингибитора при инициированном дикумилперекисью окисления ПВХ (2)

Рис. 5. Трансформация кривых накопления воды и поглощения кислорода в зависимости от скорости зарождения радикалов: 1 — $w_{O_2} = f(\sqrt{w_i})$, 2 — $w_{H_2O} = f(w_i)$

На рис. 2 представлена зависимость скорости образования изобутилена от времени окисления ПВХ. Зная выход изобутилена на один радикал, можно рассчитать скорость образования радикалов в процессе окисления. Как видно, скорость образования радикалов возрастает, достигает максимума при $t=170$ мин, затем снижается.

Скорость поглощения O_2 , как видно из рис. 5, пропорциональна корню квадратному из скорости образования радикалов. Скорости образования воды, бензола и этилена, а также поглощения кислорода изменяются симбатно времени окисления. Кривые скоростей образования продуктов можно совместить с кривой скорости образования воды путем изменения масштаба по оси ординат, как показано на рис. 6.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что окисление ПВХ — это радикально-цепной процесс, при котором реакцию ведут перекисные радикалы и образуются перекисные соединения или группы, осуществляющие вырожденное разветвление цепей. Симбатность изменения скоростей образования воды и углеводородов (рис. 6) свидетельствует о том, что все эти вещества — продукты одной и той же реакции. Измеренная нами скорость образования радикалов является скоростью вырожденного разветвления, поскольку она возрастает со временем в начальной стадии окисления. Время накопления разветвляющего продукта велико, поскольку скорости образования воды и других продуктов реакции вырожденного разветвления достигают максимума к 160—170 мин (рис. 6).

Пропорциональность скорости поглощения O_2 корню квадратному из скорости образования радикалов (рис. 5) говорит о том, что обрыв цепи происходит путем рекомбинации радикалов. Пропорциональность между скоростями образования воды и радикалов (рис. 5) доказывает, что вода

образуется при распаде перекисных соединений (по-видимому, гидроперекисей).

В отличие от окисления полиолефинов выход воды при окислении ПВХ составляет 10% от количества поглощенного кислорода. Если выход воды при распаде групп $-OON$ близок к 100% [4], то из невысокого выхода воды следует, что выход гидроперекисных групп при окислении ПВХ также низок, что наблюдается также при жидкоквазиомокислении олефинов и каучуков [5, 6]. С другой стороны, низкий выход воды можно объяснить

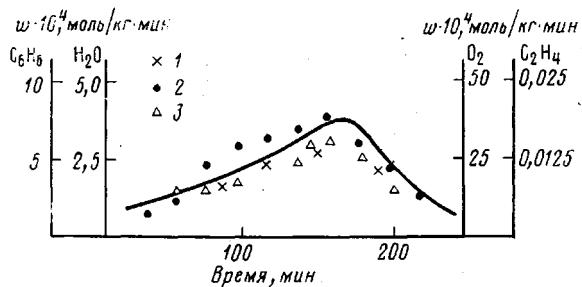
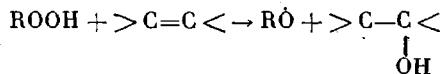


Рис. 6. Трансформация скоростей образования продуктов окисления бензола (1), этилена (2) и скорости поглощения O_2 (3) на кривую выхода воды при 200° и 20 кПа O_2

существованием в частично деструктированном ПВХ другого пути расходования гидроперекисных групп — присоединения по двойным связям, образующимся в ходе окисления



Такая реакция вырожденного разветвления не сопровождается образованием воды.

Окисление сопряженных двойных связей осложняет процесс окисления ПВХ, как и ему подобных систем, например каротина, когда на обычный процесс вырожденного разветвления накладываются реакции образования перекисных продуктов окисления сопряженных двойных связей [7] и, возможно, реакции изомеризации радикалов RO_2 с сопряженными двойными связями.

Относительно скорости образования главного продукта термоокисления ПВХ — хлористого водорода необходимо сказать, что она намного превышает скорости выхода других продуктов и после $t=170$ мин не снижается в отличие от скоростей поглощения O_2 и образования других продуктов. Это свидетельствует о том, что в образование HCl вносят вклад не только реакции дегидрохлорирования алкохильных радикалов.

Поскольку процесс окисления ПВХ — цепной процесс с короткими цепями, то наряду с поглощением O_2 становится заметным выделение его при обрыве цепи рекомбинацией перекисных радикалов, и поэтому измеренная нами скорость поглощения O_2 является эффективной величиной. Этим можно объяснить, почему скорость поглощения O_2 ниже скорости образования радикалов.

Резюмируя, можно сказать, что процесс окисления ПВХ имеет общие черты с классическим механизмом окисления полимеров, и в то же время ему присущи свои особенности, которые заключаются в природе автокатализа. В заключение автор благодарит Ю. А. Шляпникова и В. С. Пудова за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Минскер К. С., Пахомова И. К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 3, с. 646.
2. Варбанская Р. А., Пудов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 211.
3. Толкс А. М., Пудов В. С. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 12, с. 896.
4. Пудов В. С., Нейман М. Б. Нефтехимия, 1963, т. 3, № 3, с. 750.
5. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госхимиздат, 1957, с. 50.
6. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 11.
7. Касацкина О. Т. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979, с. 77.

Институт химической физики
АН СССР

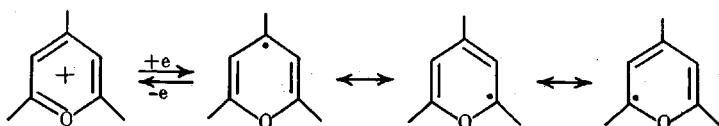
Поступила в редакцию
14.IX.1983

УДК 541.64:54-128.4

ПИРИЛИЕВЫЕ СОЛИ В СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОННЫЕ ГРУППИРОВКИ

Дзараева Л. Б., Катаев В. А., Климов Е. С.,
Берберова Н. Т., Охлобыстин О. Ю.

Пирилиевые соли, методы синтеза которых к настоящему времени разработаны весьма обстоятельно [1], служат удобными исходными веществами для получения широкого круга органических веществ [2], однако в химии высокомолекулярных соединений они до сих пор не применялись. Тем не менее введение пирилиевых катионов в боковые группы полимеров во многих отношениях может представить определенный интерес. Во-первых, обратимое одноэлектронное восстановление некоторых пирилиевых катионов приводит к стабильным свободным радикалам (пиранилам), обладающим свойствами сильных восстановителей [3]



Таким образом, открывалась бы возможность получения стабильных макрополирадикалов и далее «электронообменных» смол (редокситов). Во-вторых, легко идущая замена гетероатома в пирилиевом кольце [1] сделала бы доступным широкий круг полимеров, содержащих пиридиновые, диазепиновые, тиопирилиевые и другие гетероарomaticкие группировки; такие полимеры используются или могут быть использованы в качестве полимерных электролитов и ионообменных мембран [4].

В этой связи в настоящей работе предпринята попытка ввести пирилиевые катионы в ароматические кольца ПС. Для достижения этой цели был использован литийполистирол, полученный обменной реакцией между *n*-иодполистиролом и бутиллитием [5]. Как известно, взаимодействие активных металлоорганических соединений с γ -незамещенными пирилиевыми солями приводит к соответствующим 4Н-пиранам, окислительное дегидрирование которых позволяет получать γ -замещенные соли [1]. Этот прием и был использован для получения 4-(2,6-дифенилпирилий)полистирола,