

УДК 541 (515+64):542.943

**СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ  
ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 И ПОЛИСТИРОЛА**

Радциг В. А.

Установлено, что при гибели макрорадикалов в поли-4-метилпентене-1 и ПС в атмосфере  $O_2$  реализуется линейный обрыв свободнорадикальных цепей с длиной  $4,5 \pm 0,5$  и  $1,5 \pm 0,5$  соответственно. В поли-4-метилпентене-1 скорость гибели перекисных радикалов и их структура зависят от давления кислорода в газовой фазе. Проанализирован состав и определены количества низкомолекулярных продуктов окисления поли-4-метилпентена-1. Образование воды и других соединений объяснено в рамках представлений о распаде перекисных макрорадикалов. Выдвинута гипотеза о механизме гибели радикалов в ПС в присутствии  $O_2$ .

Выявление путей превращения перекисных радикалов необходимо для понимания процессов, протекающих при свободнорадикальном окислении твердых полимеров. За последнее время изучено несколько реакций распада перекисных радикалов, которые сопровождаются образованием низкомолекулярных радикалов [1–3]. Низкомолекулярные радикалы вследствие своей высокой диффузационной подвижности могут влиять на реакции обрыва кинетических цепей в твердых полимерах. Однако вопрос о роли этих процессов в окислении конкретных полимеров остается открытым.

Данная работа посвящена исследованию свободнорадикальных процессов превращения и гибели перекисных радикалов в поли-4-метилпентене-1 (ПМП) и ПС.

Гранулированный ПМП фирмы «Монтэдисон» (Италия) ( $[\eta] = 1,62 \text{ см}^3/\text{г}$  в тетрагидрофуране при 408 К, плотность полимера  $0,83 \text{ г}/\text{cm}^3$ , т. пл. 508 К) переосаждали из кипящего *m*-ксилола этанолом с последующей отмывкой от антиоксиданта в аппарате Сокслета смесью бензола с этанолом. ПС производства Кусковского завода с  $M=300\,000$  переосаждали метанолом из раствора в толуоле.

0,2 г порошка полимера загружали в ампулу кварцевой микромельницы и тренировали в вакууме при 370 К. Для удаления следов растворенных низкомолекулярных соединений полимер измельчали и затем снова разогревали до 370 К, откачивая выделяющиеся продукты. Такой метод позволяет эффективно очищать полимер от растворенных в нем низкомолекулярных соединений [3]. Механическую деструкцию полимеров проводили при 77 К в атмосфере Не ( $10^4 \text{ Па}$ ) [4]. Интенсивность подвода механической энергии к рабочему сосуду составляла  $\sim 2 \text{ Вт}$  (определен по скорости разогрева ампулы).

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ с частотой модуляции магнитного поля 100 Гц и максимальной мощностью в резонаторе прибора  $\sim 300 \text{ мВт}$ . Поглощение кислорода измеряли по падению давления в системе (манометр Пирани, рабочая область давления  $\leq 10 \text{ Па}$ ). При этом образец находился в резонаторе ЭПР-спектрометра, что позволяло одновременно следить за изменениями концентрации радикалов.

Схема установки для анализа количества и состава низкомолекулярных соединений, образующихся в результате гибели перекисных радикалов в ПМП, аналогична использованной в работе [3]. Каждый опыт проводили в несколько стадий. После механической обработки при 77 К образец разогревали до 275 К и в течение 1–2 ч при этой температуре удаляли из полимера образовавшиеся при деструкции низкомолекулярные соединения (стадии А1 и Б1 в таблице). Затем полимер окисляли при 200 К и анализировали продукты гибели перекисных радикалов в вакууме при 275 К (А3, Б3). По окончании этого процесса образовавшиеся в ходе реакции углеводородные радикалы вновь окисляли при 200 К и повторяли процедуру (А5) или проводили процесс гибели радикалов в атмосфере  $O_2$  при 275 К (А6, Б4),  $P_{O_2} = 10\text{--}100 \text{ Па}$ .

Низкомолекулярные продукты окисления собирали в ловушку, охлажденную до 77 К, и затем делили на фракции, испаряющиеся при 160, 200 и 300 К. Состав фракций определяли масс-спектрометрическим монополярным анализатором парциальных давлений АПДМ-2. Для идентификации отдельных соединений регистрировали масс-спектры индивидуальных веществ. Для выделения кислородсодержащих соединений использовали изотопы  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ . Низкотемпературная фракция в ПМП состояла из углеводородов, включая  $\text{C}_4$ , и  $\text{CO}_2$ . Промежуточная фракция в основном состояла из ацетона и изомасляного альдегида. Третья фракция (300 К) состояла из воды с примесью ацетона. Поскольку одним из продуктов окисления оказалась вода, были приняты специальные меры по очистке от ее следов используемого кислорода и вакуумной системы. Выход воды характеризует нижнюю границу ее действительного количества, так как возможна сорбция молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на стеклах рабочей части вакуумной системы. Из вида кривой нарастания и последующего падения давления в системе при размораживании фракции, содержащей воду, можно заключить, что неточность в определении ее количества не превышала 25%. Соотношение количеств молекул в трех фракциях низкомолекулярных продуктов окисления было примерно постоянным и составляло 1:1:(5-6).

**Кинетика гибели перекисных радикалов в ПМП в присутствии  $\text{O}_2$ .** Согласно [5], при механической деструкции ПМП при 77 К в полимере стабилизируются радикалы со свободной валентностью на третичном атоме углерода боковой группы. При прогреве до 275 К ~20–25% радикалов этого типа сохраняется, а ~75–80% превращается в радикалы со свободной валентностью на третичном атоме углерода основной цепи.

При контакте образца с кислородом углеводородные радикалы превращаются в радикалы перекисного типа. При 200 К и  $P_{\text{O}_2}=1$  Па окисление заканчивается за несколько минут. Высокие скорости окисления объясняются высокой удельной поверхностью полимера и разупорядочением его вторичной структуры в результате механической обработки.

Скорость гибели перекисных радикалов в ПМП выше, чем углеводородных. Кинетику гибели перекисных радикалов изучали в температурном интервале 250–300 К и давлениях кислорода от 1 до  $6 \cdot 10^4$  Па. На

Количество и состав низкомолекулярных соединений, образующихся при окислении ПМП

Стадия, №	Процедура	T, K	$\Delta t^*$ , мин	Расход $\text{O}_2 \cdot 10^{-17}$ , г <sup>-1</sup>	Выход продуктов $n \cdot 10^{-17}$ , г <sup>-1</sup>	Состав продуктов
A1	Механическая деструкция	275	70	—	2,5	Изобутилен, пропан, пропилен, изобутан (?)
A2	Окисление $^{16}\text{O}_2$	200	—	14	—	—
A3	Гибель $\text{ROO}^\bullet$ в вакууме	275	240	—	2,4	Вода, ацетон, изобутилен, изобутан(?)
A4	Окисление $^{16}\text{O}_2$	200	—	9	—	—
A5	Гибель $\text{ROO}^\bullet$ в вакууме	275	875	—	6,4	Вода, ацетон, изобутилен, следы $\text{CO}_2$ и CO
A6	Гибель $\text{ROO}^\bullet$ в $^{18}\text{O}_2$	275	180	46,5	12	Вода, ацетон, изомасляный альдегид, $\text{CO}_2$ , изобутилен, изобутан(?)
A7	Термодесорбция **	373	60	—	11	Вода, ацетон, изомасляный альдегид, $\text{CO}_2$ , следы CO
B1	Механическая деструкция	275	120	—	2,1	Изобутилен, пропан, пропилен, изобутан(?)
B2	Окисление $^{18}\text{O}_2$	200	—	13,5	—	—
B3	Гибель $\text{ROO}^\bullet$ в вакууме	275	420	—	3,6	Вода, ацетон, изобутилен, изобутан(?), следы $\text{CO}_2$ и CO
B4	Гибель $\text{ROO}^\bullet$ в $^{18}\text{O}_2$	275	180	53	19	Вода, ацетон, изомасляный альдегид, $\text{CO}_2$ , изобутилен, изобутан(?)
B5	Термодесорбция **	373	120	—	13	Вода, ацетон, изомасляный альдегид, $\text{CO}_2$ , изобутилен

\* Продолжительность операции.

\*\* Прогревание окисленного при 275 К образца полимера в вакууме при 373 К сопровождалось выделением дополнительного количества низкомолекулярных соединений. Их состав такой же, что и проб, собранных при окислении полимера при 275 К. Возможно, что небольшая часть этих соединений образовалась при нагревании образца от 275 до 373 К.

Примечание.  $\sum [\text{R}'] = 2,8 \cdot 10^{18}$  г<sup>-1</sup>;  $\sum \text{O}_2 = 13,6 \cdot 10^{18}$  г<sup>-1</sup>;  $\sum \text{продуктов} = 7 \cdot 10^{18}$  г<sup>-1</sup>;  $[\text{ROOH}] = 8 \cdot 10^{18}$  г<sup>-1</sup>.

рис. 1 приведены кинетические кривые уменьшения концентрации перекисных радикалов при 295 К и давлениях кислорода 1,  $1,4 \cdot 10^3$  и  $7,5 \cdot 10^4$  Па. Как видно, скорость гибели радикалов возрастает почти на порядок в исследованном диапазоне давлений.

С увеличением глубины превращения скорость гибели замедляется по сравнению с экспоненциальным законом (рис. 1). При 250 К кинетические кривые лучше спрямляются в координатах уравнения для скорости реакции второго порядка. Подобного типа закономерности характерны для процессов, протекающих в разупорядоченных твердых телах и связанны с кинетической неэквивалентностью реагирующих центров [6].

Для количественных оценок константы скорости гибели перекисных радикалов ( $P_{O_2} = 2 \cdot 10^4$  Па,  $[ROO'] = 10^{17} - 10^{18}$  г<sup>-1</sup>,  $T = 250 - 300$  К) можно использовать величину  $k = 6,3 \cdot 10^{16} \exp(-74\,000 \text{ Дж/моль}/RT)$  (с<sup>-1</sup>), полученную для начальных участков кинетических кривых в предположении, что процесс следует уравнению первого порядка.

Даже при давлении  $O_2$  1 Па и 295 К выше 90% свободных радикалов находится в окисленной (перекисной) форме. На рис. 2 представлены спектры ЭПР свободных радикалов в ПМП в процессе их гибели при 295 К и разных давлениях кислорода. В ходе реакции при постоянном давлении кислорода форма спектра ЭПР радикалов не меняется, однако она зависит от давления  $O_2$ . При этом увеличение или уменьшение давления кислорода сопровождается обратимым изменением вида спектра ЭПР перекисных радикалов. Можно определить и кинетические характеристики этого процесса.

Форма спектра ЭПР перекисных радикалов обратимо зависит от температуры регистрации, что обусловлено размораживанием их вращательной подвижности. Наблюдаемые выше изменения формы спектров ЭПР радикалов  $ROO'$  при вариациях давления кислорода обусловлены различиями в характере вращательной подвижности радикалов<sup>1</sup>. Следовательно, в зависимости от давления  $O_2$  состав перекисных радикалов в ПМП различен, т. е. они получаются из углеводородных радикалов разного химического строения. С этим и связана наблюдаемая зависимость скорости гибели перекисных радикалов в полимере от давления кислорода.

На рис. 3 приведена зависимость количества поглощенного кислорода от концентрации перекисных радикалов в процессе их гибели в ПМП при  $P_{O_2} = 1$  Па и 275 К. При уменьшении концентрации перекисных радикалов больше, чем на порядок величины, количество молекул кислорода, расходующихся на один погибший радикал, остается постоянным и равным  $4,5 \pm 0,5$ . Аналогичные данные были получены и при гибели перекисных радикалов при 295 К.

**Гибель перекисных радикалов в ПМП в вакууме.** В вакууме перекисные радикалы превращаются в углеводородные. Доля погибших в ходе превращения парамагнитных центров  $(([ROO'] - [R'])/[ROO'])_0$  составляет 0,2–0,3. Возникающий спектр ЭПР углеводородных радикалов (рис. 2, г) соответствует сумме спектров ЭПР нескольких типов центров<sup>2</sup>. Его форма практически не зависит от структуры исходного перекисного радикала. Центры типа  $R'$  могут являться продуктом стабилизации более активных радикалов  $R_i'$  ( $ROO' \rightarrow R_i' \rightarrow R'$ ).

Спектр ЭПР углеводородных радикалов, возникающих в процессе превращения  $ROO' \rightarrow R'$ , заметно отличается от спектров ЭПР углеводородных радикалов в механоактивированном образце полимера [5]. По-видимому, функциональные группы, возникающие при окислении полимера, играют важную роль в процессах последующей стабилизации свободной валентности.

**Гибель радикалов в ПС в атмосфере  $O_2$ .** Углеводородные радикалы, образующиеся при механической обработке ПС [7], устойчивы при

<sup>1</sup> Специальными опытами было показано, что эти различия не связаны с пластифицирующим действием растворенного кислорода.

<sup>2</sup> В этом спектре можно выделить сигнал из восьми компонент сверхтонкой структуры, принадлежащий радикалам со свободной валентностью, локализованной на третичном атоме углерода боковой группы [5].

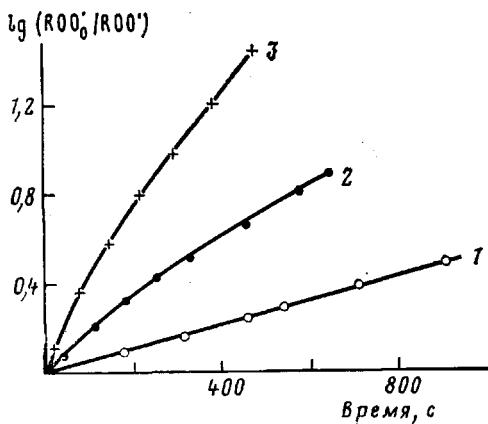


Рис. 1

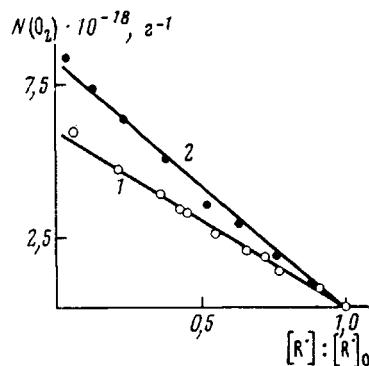


Рис. 3

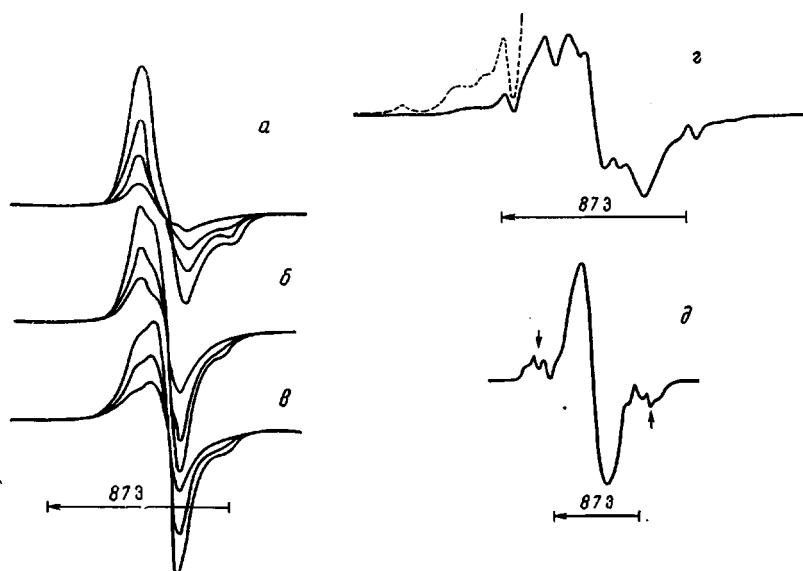


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые гибели перекисных радикалов в ПМП при 295 К и давлениях кислорода 1 (1),  $1.4 \cdot 10^3$  (2) и  $7.5 \cdot 10^4$  Па (3)

Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов в ПМП и ПС: а – в – перекисные радикалы в ПМП при 295 К и  $P_{O_2}=7.5 \cdot 10^4$  (а),  $1.4 \cdot 10^3$  (б) и 1 Па (в) соответственно; г – углеводородные радикалы, образующиеся в процессе гибели перекисных радикалов в ПМП в вакууме при 295 К (пунктир – регистрация сигнала при пятикратном усилении); д – радикалы в ПС, образующиеся после обработки порошка полимера атомами Н из высокочастотного разряда. Стрелками показаны крайние компоненты сигнала циклогексадиенильного радикала

Рис. 3. Поглощение кислорода  $N(O_2)$  в процессе гибели радикалов в ПМП (275 К,  $P_{O_2} \approx 1$  Па,  $[ROO']_0=1.4 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ) (1) и ПС (295 К,  $P_{O_2} \approx 1$  Па,  $[R']_0=6.5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$ ) (2)

295 К. В присутствии  $O_2$  скорость гибели радикалов увеличивается. Процессы превращения и гибели перекисных радикалов в ПС изучали в работах [6, 7].

На рис. 3 представлена зависимость количества поглощенного кислорода в процессе гибели радикалов в полимере при  $P_{O_2}=1$  Па, 295 К. Время образования перекисного радикала ( $R^\cdot + O_2 \rightarrow ROO^\cdot$ ) в условиях опыта превышало время его жизни, поэтому поглощение кислорода  $N(O_2)$  сопровождается уменьшением концентрации углеводородных радикалов (доля перекисных радикалов не превышала нескольких процентов). Величина  $dN(O_2)/d[R'] = 1.5 \pm 0.5$  остается постоянной при уменьшении концентрации радикалов более чем на порядок.

**Низкомолекулярные продукты окисления ПМП.** В таблице приведены результаты измерений количества и состава низкомолекулярных соединений, образующихся при гибели перекисных радикалов в ПМП в вакууме и в атмосфере  $O_2$ . Два последовательных опыта (серии А и Б) выполнены с одной навеской полимера.

При гибели перекисных радикалов в ПМП образуется основное низкомолекулярное соединение — вода. Ее количество в 3—4 раза превышает суммарное количество остальных низкомолекулярных соединений.

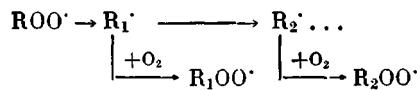
Состав продуктов, образующихся при гибели перекисных радикалов в вакууме, отличается от состава продуктов гибели в атмосфере  $O_2$ . В последнем случае добавляются изомасляный альдегид и  $CO_2$  (таблица).

После проведения двух циклов гибели радикалов (серии А и Б) содержание образовавшейся при окислении полимера гидроперекиси оказалось равным  $8 \cdot 10^{-18} \text{ г}^{-1}$ <sup>3</sup>. Следовательно, около половины поглощенного полимером кислорода пошло на образование гидроперекиси.

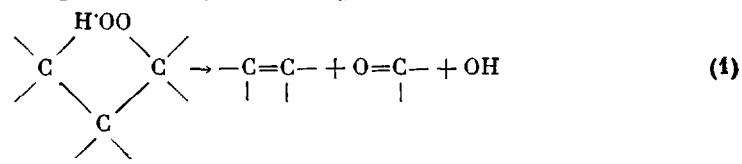
О механизме миграции свободной валентности в ПМП и ПС. Длина цепи поглощения кислорода в процессе гибели свободных радикалов в ПМП и ПС не зависит от концентрации радикалов, кроме того, в ПМП кинетический закон гибели перекисных радикалов близок к экспоненциальному. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в этих полимерах реализуется случай линейного обрыва свободнорадикальных цепей окисления<sup>4</sup>.

Процессом, ведущим к линейному обрыву цепи окисления, может быть образование из макрорадикала низкомолекулярного радикала  $r^\cdot$ , диффузия которого через полимерную матрицу приводит к гибели paramagnитных центров в системе. При этом из двух конкурирующих реакций, возможных для радикала  $r^\cdot$ , обрыва ( $r^\cdot + R'$ ) или продолжения ( $r^\cdot \rightarrow R'$ ) цепи, он должен с вероятностью, близкой к единице, участвовать в первом процессе. Гипотеза об участии низкомолекулярных радикалов в процессах миграции свободной валентности в твердых полимерах была высказана в работе [7]. Подобный процесс может сопровождаться появлением соответствующих низкомолекулярных соединений.

Скорость гибели перекисных радикалов в ПМП зависит от давления кислорода. Линейный характер обрыва цепей окисления можно объяснить участием в этих процессах низкомолекулярных радикалов. Тогда от давления кислорода должна зависеть скорость образования соответствующих низкомолекулярных радикалов. Состав перекисных радикалов в ПМП также зависит от давления  $O_2$ , и можно предположить, что увеличение скорости гибели связано с образованием перекисных радикалов соответствующего химического строения. Другими словами, при окислении ПМП, по-видимому, протекают конкурирующие процессы типа



При окислении ПМП зарегистрировано образование гаммы низкомолекулярных соединений, основным из которых является вода. Образование воды при окислении полимеров обычно связывают с распадом гидроперекиси [9]. Однако при 275 К такой процесс исключен. В работах [2, 3] указан другой возможный путь образования молекул  $H_2O$  — через диссоциативную изомеризацию перекисного радикала



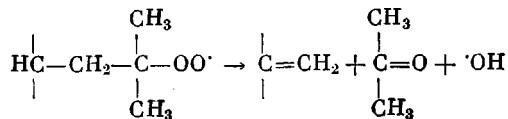
<sup>3</sup> Автор благодарит Л. С. Шибряеву за определение содержания гидроперекиси в окисленном полимере (подметрический метод).

<sup>4</sup> Вывод о линейном обрыве цепей окисления в ПС был сделан в работе [8] на основании анализа закономерностей инициированного окисления полимера.

Предполагается, что распад по реакции (1) можно рассматривать как единичный элементарный акт согласованной перегруппировки химических связей.

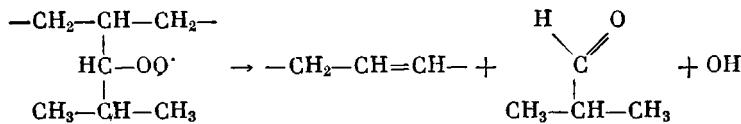
Эта схема была использована для объяснения образования воды и соответствующих низкомолекулярных соединений в процессе гибели перекисных радикалов в вакууме в твердых поливинилциклогексане и ПС [3]. В ПС было зарегистрировано образование воды, бензальдегида и ацетофенона. При этом суммарный выход продуктов составил ~8% от количества радикалов в образце.

В рамках этой схемы образование ацетона в ПМП можно объяснить распадом перекисного радикала, стабилизированного на третичном атоме углерода боковой группы



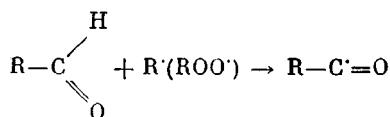
Алкильные радикалы соответствующего типа зарегистрированы в полимере методом ЭПР [5].

Образование изомасляного альдегида можно объяснить распадом перекисного радикала, стабилизированного на боковой группе полимера

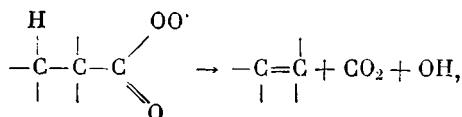


Углекислый газ — один из основных продуктов высокотемпературного (420–460 К) окисления ПМП [9]. Однако механизм его образования не установлен. Молекулы  $\text{CO}_2$  образуются при окислении полимера уже при 275 К (таблица). При окислении кислородом  $^{18}\text{O}_2$  образуются в основном молекулы изотопного состава  $^{18}\text{O}\text{C}^{18}\text{O}$ . Следовательно, углекислый газ возникает в результате последовательного окисления  $\text{CH}_2$ -групп полимера.

Можно предположить, что при этом вначале образуется альдегид  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{H}$ , который при взаимодействии со свободными радикалами превращается в ацильный радикал



Ацильные радикалы могут распадаться, выбрасывая молекулу  $\text{CO}$ . Возможно, небольшие количества  $\text{CO}$ , образующиеся при гибели перекисных радикалов в вакууме (таблица), как раз и являются продуктом их распада. В атмосфере кислорода ацильные радикалы окисляются, а распад соответствующих перекисных радикалов по реакции, аналогичной (1)



приведет к образованию молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{OH}$ -радикалов. Подобный процесс энергетически очень выгоден ( $\Delta H \approx 170$  кДж/моль).

Особенности окисления ПМП обычно связывают с наличием в его структуре двух типов третичных атомов углерода, по которым и предполагается окисление полимера [9]. Образование изомасляного альдегида и  $\text{CO}_2$  свидетельствует о том, что в окислении ПМП наряду с третичными атомами участвуют и вторичные атомы углерода  $\text{CH}_2$ -групп, т. е. окисление полимера протекает более сложным образом.

На образование воды при окислении ПМП расходуется от 0,25 до 0,5 от суммарного количества поглощенного кислорода (таблица). Появление одной молекулы  $H_2O$  связано, как минимум, с одним распадом перекисного радикала (реакции (1) и (2)). Таким образом, распад перекисных радикалов по этой схеме играет важную роль в общем балансе процессов, протекающих при окислении ПМП.

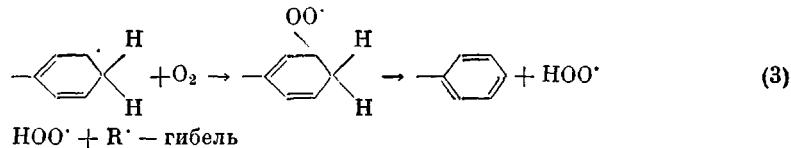
Распад перекисного радикала по реакции (1) приводит к образованию радикала  $OH$ . Возникает вопрос, не может ли этот радикал обеспечить линейный обрыв цепи окисления полимера.

Число соударений  $OH$ -радикала с другими макрорадикалами за время его жизни относительно превращения по реакции  $OH + RH - H_2O + R'$  можно оценить по формуле  $\chi = (4\pi r_0 D [R'])/k[RH]$ , где  $k$  — константа скорости реакции  $OH + RH$ ;  $D$  — величина коэффициента диффузии;  $[R']$  — концентрация макрорадикалов;  $r_0 = 5 \text{ \AA}$  — сечение соударения для реакции гибели радикалов. Принимая для  $D$  значение коэффициента диффузии молекулы  $O_2$  в ПМП ( $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  при  $300 \text{ K}$ ),  $[R'] = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ,  $k = 5 \cdot 10^9 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  [10]), получим, что  $\chi = 10^{-5}$ , т. е. очень мало. Для того чтобы обеспечить линейный обрыв цепи, радикал  $OH$  должен с вероятностью, близкой к единице, участвовать в актах рекомбинации радикалов. Тогда количество образовавшейся воды, которая также получается из этих радикалов, не должно превышать 0,5 от числа радикалов в системе (при этом необходимо, чтобы в каждом акте гибели образовывалась молекула  $H_2O$ ). Количество же воды, образовавшейся в ходе гибели радикалов в ПМП, в ~2 раза превышает концентрацию свободных радикалов (таблица).

Таким образом, вследствие высокой химической активности  $OH$ -радикалы вряд ли могут обеспечить линейный обрыв кинетических цепей в ПМП. Это еще менее вероятно для ПС, в котором величина коэффициента диффузии кислорода меньше, а значение  $k$  выше (вследствие понижения прочности связей C—H и возможности налипания  $OH$ -радикала на бензольное кольцо [10]).

Одним из путей понижения химической активности радикала  $OH$  могло бы быть его окисление:  $OH + O_2 - HO_2^{\cdot}$ . Однако ожидаемая скорость этой реакции при  $300 \text{ K}$  и  $P_{O_2} = 10^4 \text{ Па}$  на ~5 порядков меньше скорости реакции  $OH + RH - H_2O + R'$ .

Переход от радикалов  $OH$  к перекисным или алкильным радикалам приводит к резкому (на 7–8 порядков) уменьшению величины  $k$  [10]. При соответствующих значениях  $D$  такие низкомолекулярные радикалы могут более эффективно обеспечивать обрыв свободнорадикальных цепей. В работе [11] ускорение гибели радикалов в присутствии  $O_2$  в твердом поликарбонате было объяснено образованием радикала  $HO_2^{\cdot}$  при распаде перекисного циклогексадиенильного радикала [1]



Радикалы циклогексадиенильного типа можно получить и в ПС. На рис. 2,  $\partial$  приведен спектр ЭПР радикалов, образующихся при обработке порошка полимера атомами  $H$  из высокочастотного разряда в  $H_2$ . Этот спектр обусловлен суперпозицией сигналов ЭПР двух типов — циклогексадиенильного  $R_1^{\cdot}$  (триплет триплетов [12], его крайние компоненты отмечены на рисунке стрелками) и синглета  $R_2^{\cdot}$ . Доля радикала  $R_1^{\cdot}$  составляет  $\sim 1/3$ . Радикалы обоих типов устойчивы при  $300 \text{ K}$ .

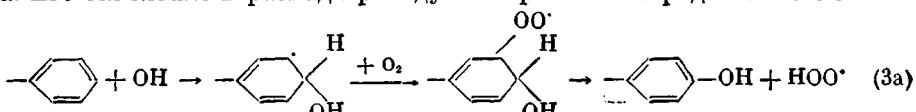
После окисления при  $200 \text{ K}$  спектр ЭПР превращается в характерный сигнал перекисных радикалов. При этом концентрация радикалов уменьшается и составляет лишь 40% от начальной концентрации углеводородных центров.

При окислении из углеводородных образуются радикалы перекисного типа —  $R_1OO^{\cdot}$  и  $R_2OO^{\cdot}$ . Было установлено, что радикалы типа  $R_2OO^{\cdot}$  устойчивы при  $200 \text{ K}$ . Уменьшение концентрации радикалов можно связать с

распадом перекисных радикалов циклогексадиенильного типа по реакции (3). Образующиеся при этом радикалы  $\text{HOO}^{\cdot}$  с вероятностью, близкой к единице, участвуют в процессах гибели радикалов. При этом «захвачиваются» и стабильные при этой температуре центры типа  $\text{R}_2\text{OO}^{\cdot}$ .

Таким образом, радикалы  $\text{HOO}^{\cdot}$  являются эффективными переносчиками свободной валентности и могут обеспечить линейный обрыв свободнорадикальных цепей в твердом ПС.

Одним из продуктов гибели перекисных радикалов в ПС является вода [3]. Предшественником молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  может быть OH-радикал, образующийся при распаде алкильных перекисных радикалов по реакции (1). При присоединении гидроксильного радикала к бензольному кольцу (константа скорости этой реакции в жидкой фазе очень велика:  $3 \cdot 10^9 \text{ л/моль}\cdot\text{с}$  при  $296 \text{ K}$  [10]) образуется радикал циклогексадиенильного типа. Его окисление и распад приведут к образованию радикала  $\text{HOO}^{\cdot}$



Таким образом, сочетание двух реакций распада перекисных радикалов (1) и (3а) обеспечивает необходимый канал гибели радикалов. Сходную схему протекания процесса обрыва радикальных цепей в присутствии  $\text{O}_2$  можно предложить и для других полимеров, имеющих в своей структуре бензольные кольца, в частности для поликарбоната.

Расход кислорода на каждую пару погибших радикалов в ПС составляет  $\sim 3$  молекулы, а для образования радикала  $\text{HOO}^{\cdot}$  по реакциям (1) и (3а) требуются две молекулы  $\text{O}_2$ . Следовательно, эти реакции являются основным каналом расходования кислорода при низкотемпературном окислении ПС и обеспечивают малую длину цепи поглощения  $\text{O}_2$ . При этом одним из продуктов окисления ПС должен быть гидрохинон.

Автор благодарит Л. Л. Ясину за предоставление образцов ПМП и Н. Я. Рапопорт за полезные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Howard J. A., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, № 8, p. 785.
- Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 615.
- Бугаягин Г. П., Бугаягин П. Ю., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 165.
- Абаяян Г. В., Бугаягин П. Ю. Биофизика, 1964, т. 9, № 2, с. 180.
- Радциг В. А. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 5.
- Радциг В. А., Райнов М. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2022.
- Бугаягин П. Ю., Колбанев И. В., Дубинская А. М., Кислюк М. У. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 10, с. 2265.
- Ясина Л. Л., Пудов В. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 491.
- Похолок Т. В., Копытова О. Ф., Карпухин О. Н., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1024.
- Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971, с. 191, 359.
- Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 833.
- Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 182.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24.VII.1984

#### FREE-RADICAL PROCESSES DURING LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF POLY-4-METHYLPENTENE-1 AND POLYSTYRENE

Radtsig V. A.

*Summary*

The disappearance of macroradicals in poly-4-methylpentene-1 (PMP) and PS in  $\text{O}_2$  medium is shown to proceed following the linear termination of free-radical chains of the  $4.5 \pm 0.5$  and  $1.5 \pm 0.5$  length. In PMP the rate of annihilation and structure of peroxide radicals depend on the oxygen pressure in the gaseous phase. The composition and amounts of low-molecular products of PMP oxidation have been analysed. The formation of water and other compounds is explained basing on conceptions about the degradation of peroxide macroradicals. The hypothesis about the mechanism of radicals annihilation in PS in the presence of  $\text{O}_2$  is proposed.