

УДК 541.64 : 542.943

О РЕАКЦИЯХ ЦЕПНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОПЕРОКСИДОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я.

Показано, что атака макрорадикала на пероксидную связь в полимерном гидропероксиде приводит не к переносу, а к потере гидроксильного радикала макромолекулой с одновременным замыканием эпоксидного цикла или с образованием эфирной связи. Учет превращений промежуточной эпоксидной группировки по гетеролитическому и радикальному механизмам позволил объяснить пути образования основных продуктов окисления полиэтиленоксида и полипропиленя.

Как известно, промежуточные продукты окисления полимеров — гидропероксиды (ГП) образуются с пониженным выходом относительно поглощенного кислорода. Это связывают с индуцированным распадом гидропероксидной группировки по механизму переноса гидроксила на валентно ненасыщенный атом углерода полимерной цепи [1, 2]. Однако эта реакция отсутствует у низкомолекулярных ГП, в частности у ГП третичного бутила [3]. Кроме того, известно, что ГП полипропилена, распадаясь в инертной среде (преимущественно в результате цепной реакции [2]) образует почти количественно воду [4]. Последнее свидетельствует о несостоятельности схемы индуцированного распада с сохранением гидроксидов на макромолекулах.

С целью уточнения механизма данной реакции мы исследовали ГП ПЭО. Свободные (эфирные) радикалы ПЭО отличаются от углеводородных более высокой избирательностью атаки на связь О—О [5, 6]. Опыты проводили с большими концентрациями гидропероксида ПЭО (до 1,3 моль/кг), что дало возможность использовать для анализа продуктов реакции ИК-спектроскопию. Установлено, что индуцированный распад пероксидной группировки сопряжен с образованием свободного гидроксильного радикала и реакционноспособного эпоксидного цикла. Охарактеризованы пути образования основных продуктов окисления ПЭО и ПП.

ПЭО с $M_n=2 \cdot 10^4$, $T_{пл}=333$ К, производства фирмы «Шухардт» окисляли в ампулах с воздухом в термостате при 372 ± 1 К (масса образцов ~ 2 мг) и на поверхности флуоритового окошка в сушильном шкафу при 380 ± 8 К (толщина пленок ~ 30 мкм). Содержание ГП определяли по УФ-поглощению ионов I_3^- , выделяемых пероксидом из иодистого калия в буферной среде [6, 7].

Разложение ГП в вакуумированных ампулах (давление 1 Па) проводили при 372 К в отсутствие и с добавлением 10 и 15 вес.% стабилизатора «Ирганокс 1010» фирмы Гайги. УФ-спектры записывали на приборе «Specord UV-Vis», а ИК-спектры — на приборе «Specord 75 IR». Перед регистрацией ИК-спектров образцы ПЭО вакуумировали в течение 20 мин при давлении 1 Па. Поглощение хлороформа компенсировали с помощью кюветы сравнения. Гидропероксид ПЭО, полученный на флуоритовом окошке, разлагали в вакуумном экскаваторе, внутри которого находился нагретый до 383 или 413 К массивный (2 кг) стальной вкладыш. При этом образец, зафиксированный в кюветодержателе для ИК-спектроскопии, помещали на нагретый вкладыш, вакуумировали до 1 Па, выдерживали 15–20 мин, после чего записывали ИК-спектр. Подобный эксперимент был проведен также с пленками атактического ПП $M_n 2,6 \cdot 10^4$: окисление при 410 ± 8 К, разложение ГП при 425 ± 8 К. Пленки наносили из растворов в свежеперегнанном хлороформе, испаряя растворитель и кратковременно прогревая в атмосфере CO_2 при температуре опытов для улучшения прозрачности.

Разложение гидропероксида ПЭО в вакууме протекает по закону первого порядка. Зависимость константы скорости от температуры, установ-

ленная в интервале 323–363 К на образцах с исходной концентрацией ГП 0,7 и 1,35 моль/кг, имеет вид $k=7,1 \cdot 10^{12} \exp(-E/RT)$ мин⁻¹, где $E=-93 \pm 10$ кДж/моль. При более высокой температуре определение k затруднено из-за высокой скорости разложения. Для 372 К расчетная величина $k=0,6$ мин⁻¹, а константа k_0 нецепного распада, полученная в присутствии антиоксиданта, равна 0,001 мин⁻¹. Отсюда длина кинетических цепей разложения гидропероксида ПЭО в вакууме должна составлять не менее $k/k_0=300$ звеньев. Значение k не зависит от содержания в расплаве альдегидных группировок, накапливающихся при окислении, до 10 моль/кг [7]. Взаимодействие последних с ГП протекает существенно медленнее, чем разложение ГП в вакууме. Цепной распад ГП ингибитируется кислородом, так как алкильные радикалы являются носителями кинетических цепей [7]. В отличие от низкомолекулярных вторичных ГП (для которых длина цепей около единицы [3]), в случае гидропероксида ПЭО доля продуктов нецепного разложения пренебрежимо мала.

На рис. 1 приведены типичные ИК-спектры ПЭО и продуктов его окисления. Видно, что у растворов ПЭО интенсивность поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ выше (рис. 1, спектр 1), чем у расплавленных или закристаллизованных пленок (рис. 1, спектр 4), вероятно, вследствие особенностей ассоциации групп OH в растворе и в полимерной матрице. Окисление ПЭО при 372 К (2,5 ч, концентрация ГП 1,3 моль/кг) вызывает (рис. 1, спектр 2) уменьшение поглощения C–H-связей (при 2850 см⁻¹) и появление полос при 3300 (ГП), 1745 (сложные эфиры), 1720 (альдегиды), 1600 см⁻¹ (группировки с сопряженными двойными связями), при этом также возрастает ИК поглощение в области 3600–3100 см⁻¹. Нагревание окисленных образцов в вакууме приводит к исчезновению полосы гидропероксида ПЭО (рис. 1, спектр 3), не увеличивая поглощения при 3450 см⁻¹.

ИК-спектр окисленной при 383 К пленки, записанный при той же температуре, представлен на рис. 1, спектр 5. В нем доминирует поглощение ГП ($[\text{ГП}] \approx 0,5$ моль/кг), а полоса негидропероксидных групп OH выражена очень слабо. Однако интенсивность последней значительно возрастает при охлаждении пленки на открытом воздухе (рис. 1, спектр 6). Дальнейшее нагревание в вакууме при 383 К вызывает исчезновение полосы ГП при 3300 см⁻¹. При этом в спектре горячего образца (рис. 1, спектр 7) поглощение ассоциированных спиртовых групп OH тоже уменьшено настолько, что остающаяся полоса 3450 см⁻¹ по своей оптической плотности $D_{\max}^{\text{ОН}}$ уже соответствует наблюдаемой для раствора неокисленного ПЭО (величина отношения $D_{\max}^{\text{ОН}}/D_{\max}^{\text{СН}} = 0,07$ в обоих случаях).

Повторное охлаждение образца на воздухе вновь приводит к росту поглощения ассоциированных групп OH, но полоса ГП при 3300 см⁻¹ уже не восстанавливается (рис. 1, спектр 8). Нагревание после этого в вакууме при более высокой температуре 423 К дает для горячего образца спектр (рис. 1, спектр 9), мало отличающийся от спектра, полученного при 383 К (рис. 1, спектр 7). В обоих случаях ИК-спектры горячих расплавов окисленного ПЭО и растворов окисленных образцов имеют оптическую плотность при 3450 см⁻¹, близкую к плотности исходного ПЭО. Опыт показывает, что величина поглощения ассоциированных негидропероксидных групп OH зависит от температуры и влажности среды. Например, прокаленный силикагель, поглащающий влагу, помещенный рядом с образцом, замедляет рост оптической плотности полосы ассоциатов при охлаждении. Обнаруженная особенность обусловлена, по-видимому, значительной гидрофильностью аморфизованного ПЭО и обратимыми процессами образования комплексов с водородной связью между ПЭО и сорбированной водой. Не исключена возможность реакций гидратации альдегидных групп и последующего образования полуацеталей, которые протекают в присутствии кислот [8, 9]. Такая гидратация (катализируемая образующейся при окислении муравьиной кислотой [7]) может отвечать за негидропероксидную полосу 3600–3100 см⁻¹, наблюдавшуюся при окислении в ампулах (рис. 1, спектры 2, 3).

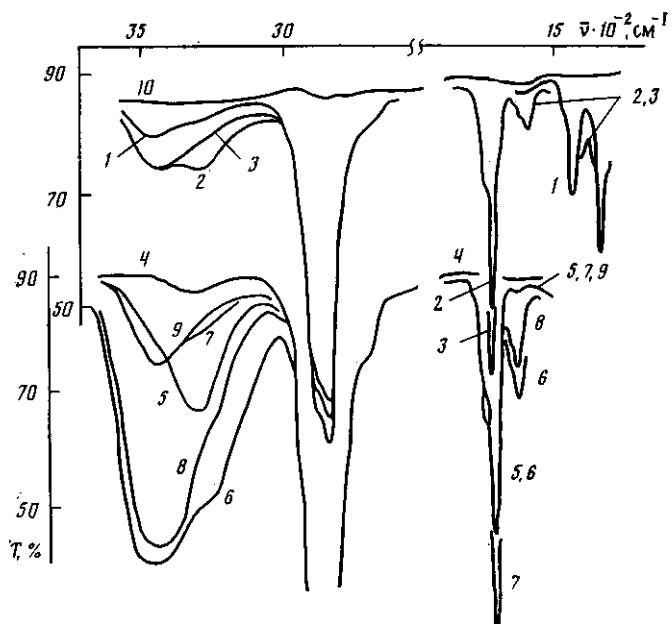
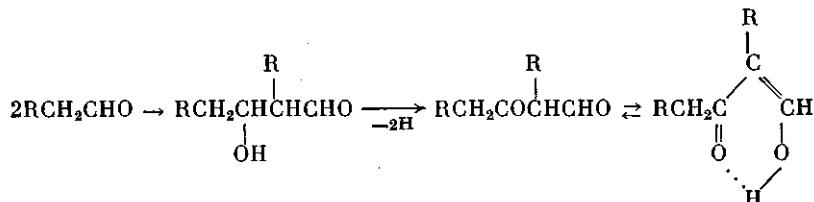


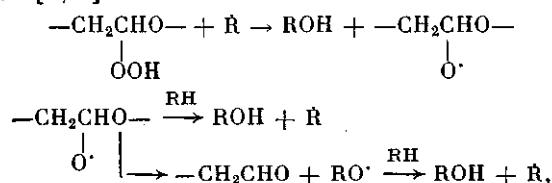
Рис. 1. ИК-спектры: 1 – раствор ПЭО до окисления; 2 – раствор ПЭО после окисления; 3 – раствор окисленного и прогретого в вакууме ПЭО; 4 – пленка ПЭО до окисления; 5 – горячая пленка ПЭО после окисления; 6 – холодная окисленная пленка ПЭО; 7 – горячая окисленная пленка ПЭО после нагревания в вакууме; 8 – окисленная и прогретая в вакууме пленка после охлаждения; 9 – та же пленка в горячем состоянии; 10 – разностный спектр кювет толщиной 0,509 мм. Концентрация растворов ПЭО 10 мг/мл; толщина пленки ПЭО 30 мкм

Отметим также обратимое изменение интенсивности полосы при 1600 см^{-1} (рис. 1, спектры 7, 8). Она принадлежит, вероятно, окисленному продукту альдольной конденсации, обладающему хелатной структурой [8].



Интенсивность ИК-поглощения у хелатной группы СО значительно выше, чем у обычной [10], и сильно зависит от температуры [8].

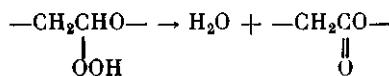
Полученные в работе результаты позволяют сделать вывод о том, что в актах цепного распада ГП полимер теряет гидроксильные радикалы. В противном случае, если бы действовал механизм, основанный на представлениях работ [1, 2]



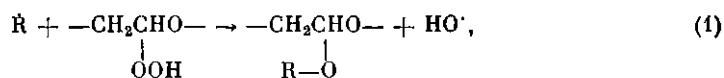
оптическая плотность $D_{\text{макс}}$ спиртов удвоилась бы (притом необратимо) относительно $D_{\text{макс}}$ разложившегося ГП (группы OH обоих соединений имеют одинаковую величину $\epsilon_{\text{макс}} = 50 \text{ кг/моль}\cdot\text{см}$ [11]), что не соответствует эксперименту.

Некоторая часть гидропероксида ПЭО способна распадаться по брут-

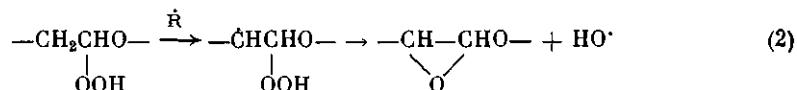
то-схеме, характеризующей вторичные жидкие ГП [3, 7]



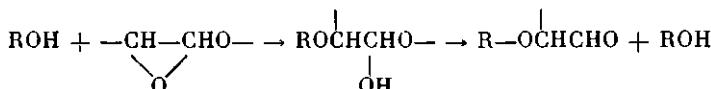
Возникающие в этой реакции сложноэфирные фрагменты имеют полосу поглощения при 1745 см^{-1} с $\epsilon=570$ кг/моль·см [12, 13]. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 1, спектры 2, 3), роль этой реакции в отсутствие кислорода незначительна. Вердимо, алкильные радикалы ведут атаку преимущественно по мостику О—О, и в результате образуется эфирная группа по одной из двух реакций



или



Согласно спектрам 2, 3, 5, 7 (рис. 1), распад ГП приводит к почти равному количеству альдегидов, поглащающих при 1720 см^{-1} . Также высок (90%) выход альдегидов при цепном распаде гидропероксида ПЭО в о-дихлорбензole [14]. Поэтому более вероятной представляется реакция (2), так как эпоксидная группировка достаточно реакционноспособна и может дать альдегид, например, под действием спиртовой группы ПЭО



или в результате изомеризации эпоксидного цикла. Как уже отмечалось, разложение гидропероксида ПП, взятого в концентрации $>0,1$ моль/кг, приводит количественно к превращению OH-радикалов в воду [4]. В этом случае кинетические цепи разложения ГП состоят из многих актов взаимодействия алкильных радикалов с ГП [2]. Данный результат естественно связывать с наличием реакций типа (1) и (2). Подобные реакции позволяют также объяснить образование большого количества низкомолекулярных соединений и полимерных функциональных групп при разложении гидропероксида ПП [4, 12, 13, 15, 16].

ИК-спектры окисляющихся пленок ПП указывают на необходимость учета реакций типа (1) и (2) даже при невысоком содержании ГП. На рис. 2 показано изменение полос поглощения групп OH и CO пленок ПП при 410 К на воздухе. Спектры 1, 2 пленки толщиной 100 мкм (рис. 2) свидетельствуют, что уже на начальном этапе окисления, когда поглощение продуктов соизмеримо с поглощением концевых связей C=C (при 1640 см^{-1}), имеющих низкую концентрацию, рост полосы 3350 см^{-1} ГП сопровождается одновременным увеличением интенсивности полос $1770-1700 \text{ см}^{-1}$ карбонильных соединений. Среди последних — кислоты, кетоны, альдегиды, сложные эфиры, γ -лактоны, группировки с сопряженными связями C=C [12, 13]. В ходе окисления полоса 3350 см^{-1} ассоциированных ГП-групп постепенно смещается к 3450 см^{-1} из-за роста поглощения спиртовых групп OH (рис. 2, спектры 4-7; толщина пленки 15 мкм). Опыты показали, что нагревание (в течение 20-30 мин) пленок в вакууме после малой глубины окисления увеличивает количество карбонильных соединений (рис. 2, спектры 2, 3), а после большой глубины окисления уменьшает (рис. 2, спектры 9-11; толщина пленки 50 мкм). Наблюдаемое на рис. 2 (спектр 10) увеличение разрешенности полос обусловлено удалением из пленок формальдегида, поглащающего при 1745 см^{-1} . Оно отсутствует у пленок, прогретых между двумя флуоритовыми окошками (рис. 2, спектр 11).

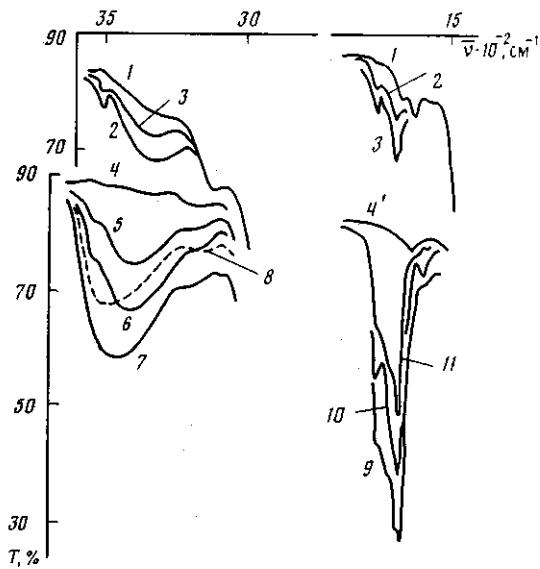
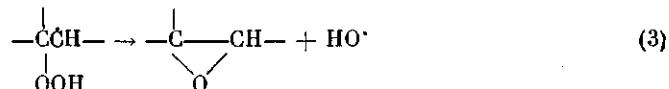


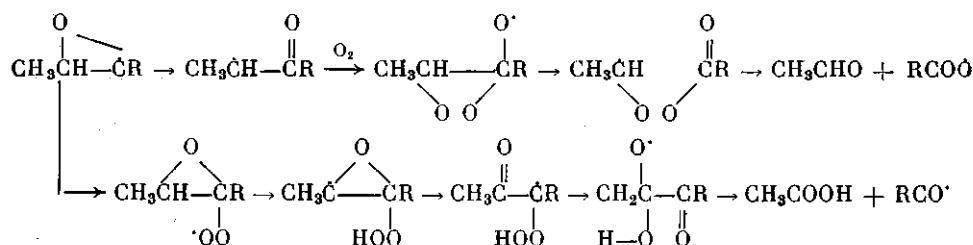
Рис. 2. ИК-спектры пленок ПП до окисления (1, 4, 4'), после окисления (2, 5-7, 9) и последующего нагревания в вакууме (3, 8) и углекислым газом (10, 11). Толщина образцов 100 (1-3), 15 (4-8) и 50 мкм (4', 9, 11)

Уменьшение интенсивности поглощения в области 3600–3100 см⁻¹ связано с убылью ГП в случае мало окисленных пленок (рис. 2, спектры 2, 3), а также спиртов в случае сильно окисленных (рис. 2, спектры 7, 8). Если принять, что разложение гидропероксида ПП в вакууме частично приводит к образованию спиртов, ответственных за спектр 3 (рис. 2), то другая часть ГП, распавшаяся не на спирты, составляет по грубой оценке ~0,05 моль/кг. Карбонильных соединений при этом накопилось ~0,01 моль/кг (для оценки взято значение $\epsilon=330$ кг/моль·см кетонов). Разность 0,04 указывает на наличие реакций типа (1), (2), из которых для ПП более вероятна следующая:

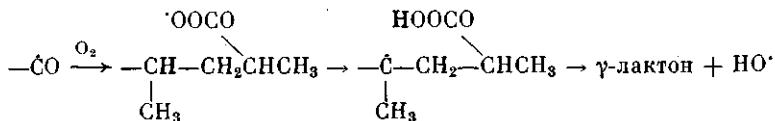


Известно, что подобные акты (с тем отличием, что отщепляется алко-
ксильный радикал) протекают даже в жидкостях с высоким содержанием
кислорода [17]. Эпоксиды известны своей активностью в гетеролитиче-
ских [8] и радикальных реакциях [18, 19]. Из них, вероятно, и обра-
зуются многочисленные продукты окисления ПП. Так, изомеризация
эпоксидных циклов, расположенных на срединных и концевых участках
макромолекул, ведет к кетонам и альдегидам [8].

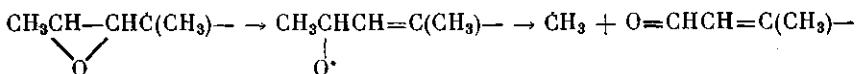
Окислительные реакции эпоксидов с промежуточными актами изо-
меризации радикалов [18, 19] – другой путь к кислотам, альдегидам,
кетонам



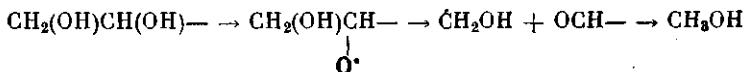
Ацильные радикалы могут отщеплять CO, превращаться в альдегиды и γ -лактоны



Соединения с сопряженными двойными связями, ответственные за ИК-полосы при 1600–1650 см⁻¹, тоже, по-видимому, образуются в radicalных реакциях эпоксидов



Присоединение воды к концевым эпоксидным циклам приводит к α -диолам, которые могут распадаться под действием радикалов [18]



Кроме того, эпоксидные и α -диольные группы способны реагировать с кетонами [20] и кислотами, вызывая спшивание полиолефинов. При окислении в ПП накапливаются гидропероксидные группы, соседствующие с карбонильными и группами OH. Их разложение даже и в отсутствие кислорода должно приводить к широкому набору продуктов реакции.

В заключение отметим, что механизм последовательного превращения пероксирадикалов через стадию эпоксидного цикла объясняет не только окислительную модификацию полимеров, но также согласуется с продуктами окисления жидких парафинов, среди которых γ -лактоны [21], кислоты, альдегиды, кетоны и соединения с сопряженными двойными связями и с уменьшенным числом атомов углерода в молекуле [22].

ЛИТЕРАТУРА

- Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 65.
- Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1244.
- Hiatt R., Mill T., Mayo F. R. // J. Organ. Chem. 1968. V. 33. № 4. P. 1416.
- Пудов В. С., Нейман М. Б. // Нефтехимия. 1963. Т. 3. № 5. С. 750.
- Cass W. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 3. P. 500.
- Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Топтыгин Д. Я. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 2. С. 251.
- Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Михеева Л. Е., Сухарева С. В., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 988.
- Темникова Т. И. Курс теоретических основ органической химии. Л., 1962. 948 с.
- Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Ч. 1. М., 1968. С. 400.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
- Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 554.
- Carlsson D. J., Wiles D. M. // Macromolecules. 1969. V. 2. № 6. P. 587.
- Adams J. H. // J. Polymer Sci. A-1. 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
- Grosborne Ph., Seree de Roch J., Sajus L. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 5. P. 2020.
- Рышавы Д., Балабан Л., Славик В., Ружа Я. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 7. С. 1110.
- Кирюшкин С. Г., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 702.
- Van Sickle D. E., Mayo F. R., Gould E. S., Arluck R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 4. P. 977.
- Robertson A., Waters W. A. // J. Chem. Soc. 1948. P. 1578.
- Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., 1958. С. 93.
- Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., 1982. С. 150.
- Васильев Н. И., Гетманская З. И., Корнилова Л. А., Герасимова Н. Т. // Нефтехимия. 1965. Т. 5. № 6. С. 887.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. 375 с.

**ON CHAIN DEGRADATION OF POLYETHYLENE OXIDE
AND POLYPROPYLENE HYDROPEROXIDES**

Mikheev Yu. A., Guseva L. N., Mikheeva L. Ye., Toptygin D. Ya.

S u m m a r y

The macroradical attack on the peroxide bond in polymer hydroperoxide is shown to result not in the transfer, but in the loss of the hydroxyl radical by the macromolecule with simultaneous close of the epoxide cycle or with formation of the ester bond. Taking into account the transformations of the intermediate epoxide fragment following heterolytic or radical mechanisms permits to explain the ways of formation of main products of oxidation of polyethylene oxide and polypropylene.