

УДК 541.64:536.4

ИНИЦИРОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ-4-*n*-АЛКИЛСТИРОЛОВ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

© 1995 г. П. В. Згонник, В. В. Зуев, Л. Д. Туркова, Л. А. Шибаев

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 26.12.94 г.

На основании сведений о продуктах термолиза *пара*-замещенных поли-*n*-алкилстиролов при 450-550°C показано, что образующиеся при деструкции боковых цепей бензильные и алкилбензильные радикалы участвуют в актах иницирования деполимеризации.

Термодеструкция *пара*-замещенных поли-4-*n*-алкилстиролов (**ПАС-*n***) в основном протекает по механизму радикальной деполимеризации, причем стабильность образующегося макрорадикала определяет и стабильность полимера в целом [1]. Однако до настоящего времени недостаточно освещены первичные процессы иницирования деполимеризации и образования первичного макрорадикала. В настоящей работе предпринят анализ этих процессов с использованием данных о составе продуктов разложения исследуемых полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства ПАС-*n* и алкилстиролов-мономеров описаны ранее [2]. Термическое разложение указанных веществ исследовали методом пиролитической газовой хроматографии (**ПГХ**). Методика эксперимента (включая описание используемой установки, приготовления и способа количественного ввода пробы в зону нагрева, условий газохроматографического анализа и другие вопросы) подробно изложена в работе [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая схема деструкции полистиролов хорошо известна [4] и в данной работе не обсуждается, а основное внимание уделено процессам в боковых цепях. Показано [1,3], что при термодеструкции ПАС-*n* основным продуктом являются мономеры, в то же время методом ПГХ обнаружены определенные количества 4-*n*-алкилстиролов, алкильный заместитель которых короче, чем в мономере (**AC-*k***, где $k < n$), а также ряд других продуктов (таблица) [3]. Хотя доля рассматриваемых продуктов невелика, однако они наблюдаются при деструкции всех полимеров ряда ПАС-*n*. По всей видимости, эти продукты возникают вследствие первичного статистического разрыва в боковой цепи, что, вероятно, также может приводить к образованию исходного макро-

радикала, на котором в дальнейшем происходит деполимеризация [1].

Химические реакции при столь высоких температурах (450-550°C) обусловливаются термодинамическими причинами, и образование тех или иных продуктов определяется в первую очередь их энергетическими параметрами. В подобных системах предпочтительны разрывы связей и появление исходных радикалов в алкильной цепи, причем легче всего образуются радикалы бензильного типа [5]. Последние взаимодействуют с основной цепью полимера, и в результате акта передачи радикального центра в ней возникает третичный макрорадикал [3], а на месте радикального центра в боковой цепи - 4-метилбензольная группа. Мономерное звено с такой боковой группой после деполимеризации дает продукт **AC-1**. Действительно, при термодеструкции любого из ПАС-*n* обязательно образуется некоторое количество **AC-1** (рис. 1). Тем самым, принимая во

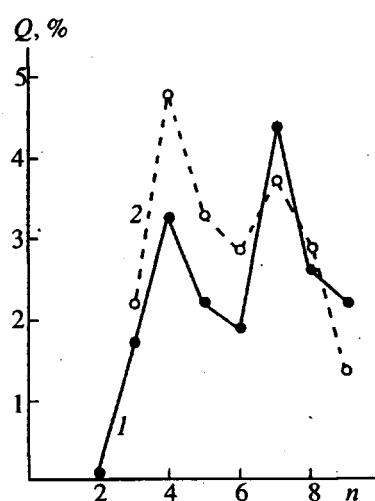


Рис. 1. Зависимость от n относительного количества Q продуктов **AC-1** (1) и **AC-2** (2), образовавшихся при термодеструкции ПАС-*n*.

Состав продуктов деструкции полимеров ряда ПАС-*n*

Количество продуктов деструкции, мас. %

Поли- мер	снижение	ИБ	снижение	AC-1	AC-2	AC-3	AC-4	AC-5	AC-6	AC-7	AC-8	AC-9	AMC-9
ПАС-9	0.63	1.5*	1.1*	0.3*	1.6*	Следы	0.14	—	0.22	Следы	1.02	Следы	1.08
ПАС-8	0.69	0.5	3.45	0.69	3.8	0.54	0.39	—	0.35	0.30	1.42	»	1.33**
ПАС-7	0.76	1.2*	5.70*	2.80*	4.80*	4.20*	1.25	2.72*	0.35	0.03	2.33	»	1.74
ПАС-6	+	Следы	3.34	—	—	5.03	—	—	—	—	3.10**	»	54.8
ПАС-5	+	»	2.85	—	4.40	Следы	Следы	—	—	—	2.86	—	7.15
ПАС-4	+	4.1	4.78	Следы	8.26	4.46	»	Следы	65.2	Следы	—	3.80	67.4
ПАС-3	1.9	Следы	1.83	2.34	2.80	—	—	—	—	—	55.2	7.15	—
ПАС-2	+	—	1.68	2.16	68.4	0.5	—	—	—	—	—	—	—
ПАС-1	+	—	77.6	16.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание. Прочерк – продукт не зафиксирован, плюс – продукт определен качественно.
 * Оценка, ** двойственный пик.

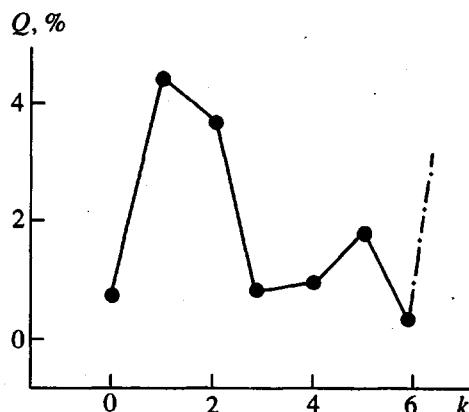


Рис. 2. Относительное количество Q алкилстиролов АС- k ($k < n$), выделившееся при термодеструкции ПАС- n , на примере ПАС-7.

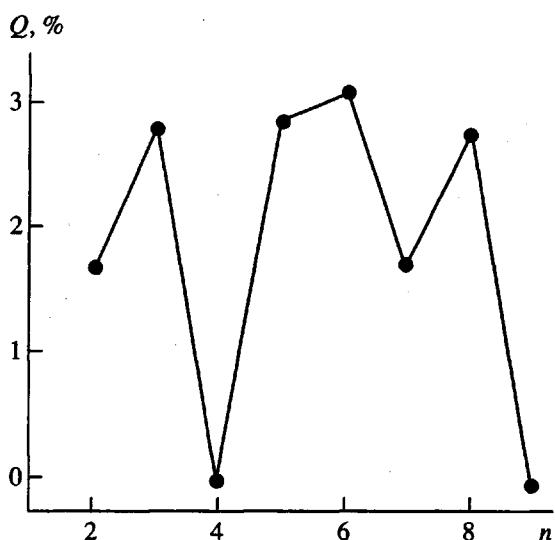


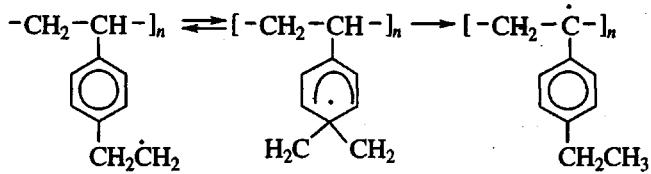
Рис. 3. Зависимость от n относительного количества Q продуктов АС- $(n - 1)$, образовавшихся при термодеструкции ПАС- n .

внимание также присутствие 4-*n*-алкил- α -метилстиролов в смесях продуктов разложения данных полимеров (подробнее см. работу [3]), можно считать доказанным, что радикалы бензильного типа в боковых группах ПАС-*n* действительно участвуют в инициировании деполимеризации.

При расщеплении алкилбензолов с длинными алифатическими заместителями радикалы бензильного типа возникают заметно реже ввиду энергетических и статистических причин, чаще радикальный центр удален от ароматического кольца [5]. Это подтверждают и наши исследования (таблица). В смесях продуктов термолиза ПАС-*n* всегда присутствуют алкилстиролы с укороченной длиной алкильной цепи АС-*k*, где *k* < *n* (рис. 2). Значительную долю среди них составляют продукты, алкильный заместитель которых

короче, чем в мономере, на одну метиленовую группу – АС-($n - 1$). Их образование связано с разрывом концевой связи С–С с отрывом метильного радикала. Интересно, что график зависимости относительного выхода данных продуктов от числа n в ПАС- n (рис. 3) в интервале $4 < n < 10$ качественно повторяет зависимость разности теплот образования α -алканов C_nH_{2n+1} от n [6], и это подтверждает термодинамический контроль над процессами деструкции алкильного заместителя. Практически полное отсутствие АС-3 и АС-4 в продуктах деструкции большинства ПАС- n (таблица) скорее всего обусловлено тем, что их предшественники, фрагменты мономерного звена с соответствующим числом групп CH_2 и радикальным центром на конце, претерпевают β -расщепление с образованием бензильного или этилбензольного радикалов [7].

Стабильность этилбензольного радикала, вероятно, связана с образованием циклического арениевого радикала, часто встречающегося в подобных системах [7], и можно предположить, что в ходе подобного процесса возможна прямая передача радикального центра из боковой на основную цепь; причем наблюдается как бы 1,6-сдвиг водорода:



Достаточная устойчивость данного переходного состояния подтверждается наличием этилстирола (АС-2) в продуктах разложения любого полимера из серии ПАС-*n*. В ряде опытов также зафиксирован дивинилбензол (таблица) – продукт отрыва водорода от циклического арениевого радикала. Присутствие 4-этил- α -метилстирола в смесях продуктов деструкции некоторых ПАС-*n* доказывает энергетическую выгодность предложенного процесса.

Таким образом, на основании анализа продуктов термолиза ПАС-и можно утверждать, что в инициирование термодеструкции ПАС-и вносят свой вклад процессы расщепления в алкильном заместителе боковой группы. При этом образуются радикалы бензильного, этилбензильного и ω -алкилбензильного типов, которые за счет процессов передачи радикального центра в основную цепь инициируют деполимеризацию. Образование таких радикалов контролируется совокупностью энергетических и статистических факторов, и все три процесса происходят одновременно, причем, как показывает сравнение рис. 1 и 3, в том случае, когда образование одного из этих радикалов становится сравнительно менее выгод-

ным, относительная доля других возрастает, как бы компенсируя недостачу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зуев В.В., Шибаев Л.А., Степанов Н.Г., Соловская Н.А., Бурыко А.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1856.
2. Андреев Д.Н., Соловская Н.А., Захаров С.К., Лукашина В.А. // Пласт. массы. 1984. № 2. С. 58.
3. Згонник П.В., Зуев В.В., Туркова Л.Д., Сазанов Ю.Н., Шибаев Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1420.
4. McNeil J.C. // Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions and Application of Polymers / Ed. by Allen G., Bewington J.C. Oxford; New York: Pergamon Press, 1989. V. 9. P. 452.
5. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура / Пер. с англ. под ред. Белецкой И.П. М.: Мир, 1987. Т. 3.
6. Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1981.
7. Нохнебел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977. С. 525.

Initiation of Side-Chain Thermal Degradation of Poly (4-*n*-alkylstyrenes)

P. V. Zgonnik, V. V. Zuev, L. D. Turkova, and L. A. Shibaev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract – The products of thermolysis of *para*-substituted poly (*n*-alkylstyrenes) at 450 - 550°C were studied. It was shown that benzyl and alkylbenzyl radicals formed upon degradation of side chains participate in the initiation of depolymerization.