

·研究简报·

聚苯乙烯的暗氧化及其反应机理研究*

朱军民 曹维孝 冯新德**

(北京大学高分子科学与工程系 北京 100871)

关键词 聚苯乙烯, 异丙苯, 接触电荷转移复合物(CCT), 暗氧化反应

高分子材料在加工、贮存和使用的过程中, 当受到大气中氧、光、热等作用时, 会发生降解和交联, 表现出物理化学性质和机械性能的变坏, 这就是人们常说的老化现象. 其中氧化降解往往是高分子材料老化的主要原因, 另外氧的存在还能加剧光、热、辐射和机械力对聚合物的作用, 使之发生更为复杂的降解与交联反应^[1]. 尽管高分子材料的老化一直是人们关注的课题, 然而关于聚合物的初始氧化机理, 即在无光照、无引发剂的条件下, 最初的氧化经由怎样的历程仍未解决. 五十年代初, Evans^[2]发现分子氧能与有机化合物形成接触电荷转移复合物(Contact Charge Transfer Complex, CCT), 在有机化合物原有特征吸收的长波处产生新的 CCT 吸收峰, 随后人们开始注意 O₂-CCT 与有机化合物的氧化之间的关系^[3~6]. 前文我们报道在无光照、无引发剂的条件下, 有机化合物的氧化经由 O₂-CCT 初始态^[7]. 本文在测定了模型化合物异丙苯及苯衍生物的 O₂-CCT 吸收光谱的基础上, 研究了聚苯乙烯的氧化初始态, 提出了聚苯乙烯经由 O₂-CCT 的暗氧化机理.

1 模型化合物异丙苯的 O₂-CCT

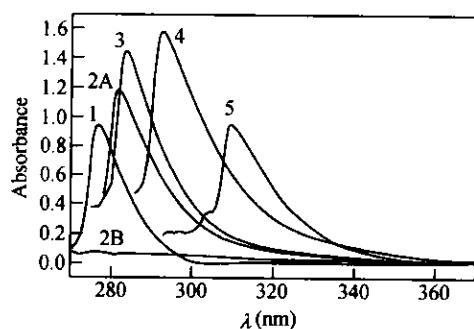


Fig.1 O₂-CCT UV spectra of benzene and its derivatives in bulk

1, Benzene (O₂, 1min); 2A, Cumene (O₂, 1min); 2B, Cumene(O₂, 1min, then N₂ 1min); 3, Toluene(O₂, 1min); 4, p-Xylene(O₂, 1min); 5, Styrene(O₂, 1min)

在室温下可用比较法测定 O₂-CCT 的形成. 先将待测样品分别装入两个光程为 1cm 的石英液池, 其中一个为参比池, 另一个为样品池. 分别通入高纯 N₂ 将 O₂ 赶尽, 然后在样品池中通入 O₂ 使 O₂ 达到饱和, 测得的光谱即为 O₂-CCT 吸收光谱; 最后在样品池中通入 N₂ 将 O₂ 赶尽, 再测定 UV 光谱, 如果 O₂-CCT 吸收光谱消失, 说明其 O₂-CCT 是可逆的, 否则不可逆.

异丙苯可作为 PS 的模型化合物, 研究其与 O₂ 的作用对了解 PS 的氧化具有指导意义. 异丙苯通 O₂ 后在 281.8nm 处出现 O₂-CCT 的吸收峰, 当再通 N₂ 赶尽 O₂ 后, 吸收峰消失, 若再通入 O₂, 又将出现原来的 O₂-

CCT 吸收峰, 这表明异丙苯与 O_2 的结合力很弱, 形成的 CCT 是可逆的(图 1, Curve 2A, 2B). 从图 1 可看出, 苯与 O_2 形成明显的 O_2 -CCT 吸收峰, 最大吸收峰 λ_{max} 在 276nm, 随着苯环上甲基取代基数目的增加, 甲苯、对二甲苯的 O_2 -CCT 的 λ_{max} 红移增大; 苯乙烯与 O_2 的 CCT 红移最大, 这是由于苯环上的氢被双键取代后, 电子离域增加, 使其 O_2 -CCT 从基态跃迁到激发态所需能量降低. 各化合物与 O_2 形成的 CCT 的 λ_{max} 以及与苯- O_2 CCT 的 λ_{max} 之差($\Delta\lambda$)列于表 1 中.

Table 1 The λ_{max} and $\Delta\lambda$ of the O_2 -CCT for benzene and its derivatives

Compound	Benzene	Toluene	Cumene	<i>p</i> -Xylene	Styrene
λ_{max} (nm)	276.0	283.4	281.8	292.4	310.4
$\Delta\lambda$ /nm*	0	7.4	5.8	16.4	34.4

* Difference to λ_{max} of benzene- O_2 CCT

2 聚苯乙烯的 O_2 -CCT

选用环己烷作为聚苯乙烯的溶剂, 所以首先研究了环己烷的影响. 纯溶剂环己烷的 O_2 -CCT 的 λ_{max} 在 210.8nm, 在环己烷中加异丙苯时, 可明显观测到异丙苯的 O_2 -CCT 吸收, 只是由于环己烷的溶剂效应, 最大吸收峰发生小量蓝移(图 2), 但不影响异丙苯 O_2 -CCT 的观测.

高分子量聚苯乙烯(HPS, 北京燕山石化公司, $M_n = 81,679$, $M_w = 161,046$, $d = 1.97$)和

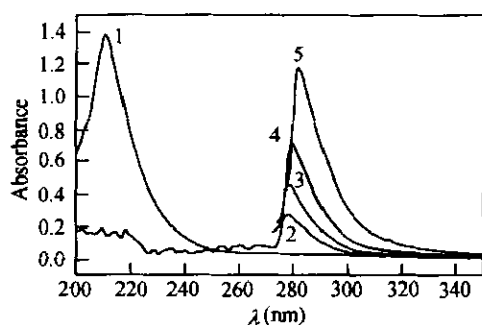


Fig. 2 O_2 -CCT UV absorption spectra of cumene in cyclohexane

Volume Percent (%) (Cumene in cyclohexane): 1, 0; 2, 10; 3, 30; 4, 50; 5, 100

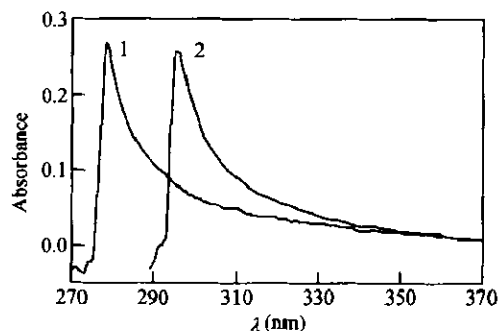
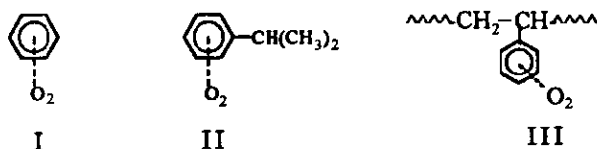


Fig. 3 UV absorption spectra of PS- O_2 CCT

1, HPS/Cyclohexane (0.5g/10mL) (O_2 , 3min); 2, LPS/Cyclohexane(1g/10ml) (O_2 , 3min)

低分子量聚苯乙烯(LPS, 按文献[8]合成, $M_n = 1,318$, $M_w = 3,259$, $d = 2.47$)的环己烷溶液通 O_2 后亦迅速形成聚苯乙烯- O_2 CCT 复合物(图 3), HPS 的 O_2 -CCT 最大吸收峰在 278.4nm, 与异丙苯的 O_2 -CCT 吸收峰接近; 而 LPS 的 O_2 -CCT 最大吸收峰在 295.6nm, 这是由于 LPS 有末端双键, 分子链端具有类似苯乙烯的结构, 使其 O_2 -CCT 吸收峰发生红移. 但是当再通入 N_2 后, HPS 和 LPS 的 O_2 -CCT 吸收峰不再消失, 这可能由于在聚苯乙

烯分子链上苯环侧基的空间结构, 导致相邻苯环对 O_2 有较强的电子效应, 在通 N_2 时不易将 O_2 赶走, 所以与小分子模型化合物异丙苯形成可逆的 O_2 -CCT 不同, HPS 和 LPS 形成的 O_2 -CCT 是不可逆的, 但是聚苯乙烯和异丙苯发生氧合作用的部位是相同的, 都是以苯环与 O_2 形成 CCT, 可表示如下



3 异丙苯的暗氧化及机理

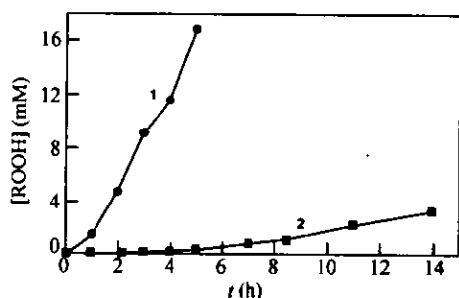
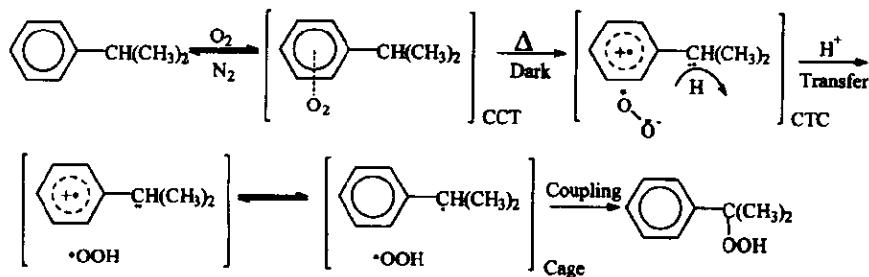


Fig. 4 The dark oxidation at 80°C

1, Bulk cumene; 2, LPS (6.5g LPS/10ml Benzene)

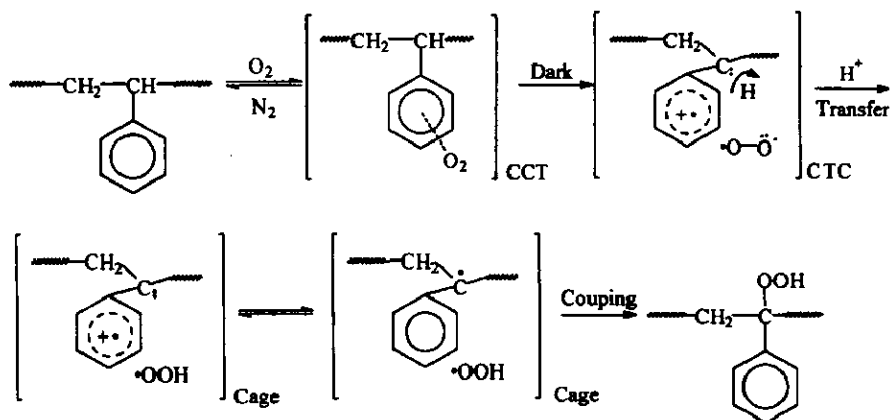
在讨论聚苯乙烯暗氧化机理之前, 先讨论其模型化合物异丙苯的暗氧化. 异丙苯通 O_2 饱和后在无光照条件下于 80°C 放置, 用碘量比色法^[9]测定反应过程中的过氧化物浓度. 结果发现异丙苯很快地被氧化(图 4, Curve 1). 异丙苯的氧化认为是先与 O_2 形成 CCT, 这是氧化反应的初始态, 然后发生电荷转移而转化为 CTC, 继而异丙基上的氢转移并形成笼式自由基, 最后偶合形成异丙苯过氧化氢(Scheme 1), 即经由 CTC、 H^+ 转移、自由基偶合及异丙苯过氧化氢的形成.



Scheme 1 The dark oxidation of cumene via O_2 -CCT

4 聚苯乙烯的暗氧化机理

由于 HPS 分子量大, 存在溶解度小和粘度大的缺点, 我们选用 LPS 做氧化. LPS 溶液(6.5g LPS/10mL 苯)在通 O_2 饱和后, 在黑暗条件下于 80°C 进行暗氧化(图 4, Curve 2). 从图 4 可看出, 聚苯乙烯被氧化, 只是氧化速度比异丙苯慢. 参照模型化合物异丙苯的暗氧化机理, 聚苯乙烯的暗氧化认为亦是先形成 O_2 -CCT, 再形成过氧化物, 如 Scheme 2 所示, 即包括两个阶段: 一是氧合反应, PS 以苯环与 O_2 形成 CCT, 它是氧化反应的初始

Scheme 2 The dark oxidation of polystyrene via O₂-CCT

态;二是过氧化反应, PS-O₂CCT 因电荷转移而转化为 CTC, 继而与苯环相邻的次甲基发生质子转移而形成笼式自由基, 最后偶合形成过氧化氢物。

REFERENCES

- 1 Ranby B, Rabek J F. Photodegradation Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1975
- 2 Evans D F. J Chem Soc, 1953, 345~347
- 3 Kulevsky N, Wang C T, Stenberg VI. J Org Chem, 1969, 34:1345~1348
- 4 Sonntag C V, Neuwald K, Schuchmann H P, et al. J Chem Soc, Pekin II, 1975, 171~175
- 5 Blatter F, Frei H. J Am Chem Soc, 1993, 115, 7501~7502
- 6 Frei H, Blatter F, Sun H. Chemtech, 1996, 26(6):24~30
- 7 Jun-Min Zhu, Wei-Xiao Cao Xin-De Feng. Chinese Chemical Letters, 1997, 8:869~872
- 8 Sawamoto M, Masuda T, Nishii H et al. J Polym Sci, Polym Lett, 1975, 8:869~282
- 9 Banerjee D K, Budke C C. Anal Chem, 1964, 36:792~796

THE DARK OXIDATION OF POLYSTYRENE AND ITS MECHANISM

ZHU Junmin, CAO Weixiao, FENG Xinde

(Department of Polymer Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Cumene and other derivatives of benzene can form reversible contact charge transfer complexes (CCT) with O₂, but due to the influence of the space structure of polystyrene (PS) such as steric or electronic effect caused by the neighboring benzene ring, the O₂-CCT of PS is irreversible. High molecular weight PS (HPS) gives its maximum absorption wavelength of O₂-CCT at 278.4nm, but low molecular weight PS (LPS) at 295.6nm as it has a similar structure of styrene due to a double bond at one end of its chain which results in the red shift of O₂-CCT absorption. The CCT formed between PS and O₂ has been considered as the initial state of the dark oxidation and it is proposed that PS as like the model compound cumene undergoes dark oxidation through O₂-CCT, CTC, H⁺ transfer, free radicals in cage and the formation of hydroperoxides.

Key words Polystyrene, Cumene, Contact charge transfer complex (CCT), Dark oxidation