
Високомолекулярні сполуки

Діана Ставична, Дмитро Мельник, Олександр Шийчук

ВПЛИВ СТРУКТУРИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СТІЙКІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ І ПОЛІПРОПІЛЕНУ ДО ФОТОХІМІЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ

Вступ

Полістирол і поліпропілен відносяться до найбільш поширених полімерів і тому дослідження їх стійкості до агресивних чинників навколишнього середовища займають важливе місце в полімерній хімії [1, с.5; 2, с.125; 3, с.136; 6, с.279]. Зокрема, в роботах [4, с.118; 5, с.136; 6, с.279] наведено результати досліджень впливу ультрафіолетового опромінення на кількість розривів та злишок макромолекул у полістиролі і поліпропілені залежно від глибини опроміненого зразка. Як виявилось, кількісні параметри фотохімічної деградації вказаних полімерів значною мірою відрізняються – у полістиролі вони мають значно менші значення, ніж у поліпропілені. Оскільки УФ-експозиція обох полімерів була здійснена в ідентичних умовах, то одержані результати свідчать про те, що поліпропілен більш схильний до фотохімічної деградації, ніж полістирол.

На перший погляд, виявлений факт є досить несподіваним, оскільки поліпропілен майже не поглинає УФ-випромінювання. Натомість фенільні групи полістиролу є хромофорними і досить сильно поглинають ультрафіолет з довжиною хвилі 184, 200 та 255 нм [7, с.220]. Очевидно, пояснення різниці у швидкості фотохімічної деградації полістиролу і поліпропілену може бути здійснене з урахуванням того факту, що полімерний ланцюг руйнується не стільки внаслідок прямої дії ультрафіолетового випромінювання, як внаслідок деструкції кисневмісних радикалів.

З такої точки зору різниця у фотохімічній стійкості макромолекул визначається перш за все індукційними ефектами замісників у макрорадикалах. Для перевірки такого припущення в даній роботі проведено аналіз електронної і просторової будови макромолекул і макрорадикалів.

полістиролу та поліпропілену з використанням квантово-механічних підходів. Одержані результати цілком узгоджуються з прямими експериментальними вимірами швидкості фотохімічної деградації вказаних полімерів.

Експериментальна частина

Значення ефективних зарядів на атомах розраховано з використанням методу РМ3, а просторова будова за методом АМ1 з пакета прикладних програм HyperChem [8]. Розрахунки проводилися за допомогою версії HyperChem Release 6.01 for Windows на персональному комп'ютері з процесором Intel Celeron (робоча частота 458 МГц, оперативна пам'ять 128 МБ) Макромоллекули поліпропілену і полістиролу склалися з фіксованої кількості мономерних ланок 35 та 31 відповідно.

Оскільки крайні групи завжди мають певні відмінності в електронній структурі і тому не відображають закономірностей будови полімерного ланцюга, то аналіз і порівняння проведено для даних, які відповідають центральним ланкам змодельованих ланцюжків. Для стислого подання результатів розрахунків кожному атому мономерної ланки відповідного полімеру було присвоєно номер (рис. 1)

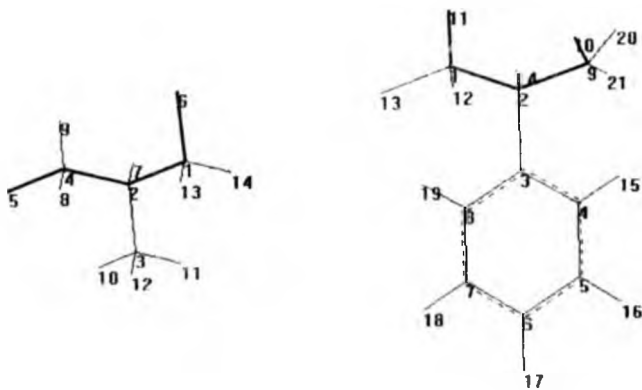


Рис. 1. Умовні позначення атомів у мономерних ланках полістиролу і поліпропілену

Результати і обговорення

За результатами моделювання були розраховані значення ефективних зарядів на атомах карбону і водню в макромолекулах поліпропілену та полістиролу (табл. 1 і 2).

Таблиця 1
Ефективні заряди на атомах у мономерній ланці поліпропілену

Молекула і радикал	Номер атома					
	1	2	3	6	13	7
макромолекула	-0,107	-0,089	-0,120	0,056	0,058	0,072
третинний макрорадикал	-0,052	-0,212	-0,063	0,059	0,059	-
вторинний макрорадикал	-0,218	-0,050	-0,112	-	0,111	0,077

Таблиця 2
Ефективні заряди на атомах у мономерній ланці полістиролу

Молекула і радикал	Номер атома					
	1	2	3	11	12	14
макромолекула	-0,130	-0,036	-0,061	0,070	0,072	0,086
третинний макрорадикал	-0,056	-0,159	-0,026	0,071	0,070	-
вторинний макрорадикал	-0,217	-0,036	-0,058	0,130	-	0,114

Отримані результати підтверджують очікувану подібність в електронній будові розглянутих полімерів і, разом з тим, показують певну відмінність значень ефективних зарядів на ключових атомах. Зокрема, з табл. 1 і 2 видно, що ефективні заряди на атомах водню мають приблизно однакові позитивні значення як у поліпропілені (6,13,7 – табл.1), так і у полістиролі (11,12,14 – табл.2). Це означає, що первинне ініціювання шляхом відриву атома Гідрогену молекулярним бірадикалом кисню буде відбуватися з приблизно однаковою швидкістю

Атоми карбону з вільною валентністю у макрорадикалах помітно збільшують свій негативний заряд порівняно з аналогічними атомами у початкових макромолекулах (1,2 в табл.1,2), що цілком логічно пояснюється бажанням принаймі частково компенсувати неспарений спін. При цьому донорами електронної густини, як і годиться, виступають сусідні атоми карбону і гідрогену (1,3 і 2,3,13 в табл.1 та 1,3 і 2,3,11 в табл.2). В подальшому атоми карбону, які містять неспарений електрон та мають підвищений негативний заряд, стають мішенню для атаки електрофільною молекулою кисню з наступним утворенням нестійких пероксидних макрорадикалів.

Очевидно, саме на цій стадії дається взнаки різниця у електронній будові розглянутих макромолекул, оскільки атоми карбону у третинних макрорадикалах суттєво відрізняються своїми зарядами (порівн. 2 в табл.1 і 2 в табл.2). Очевидно, зменшення електронної густини на третинному макрорадикалі полістиролу відбувається за рахунок делокалізації вільної валентності на атомах сусіднього ароматичного ядра, тоді як у поліпропілені подібний ефект неможливий.

На відміну від третинних макрорадикалів, заряди на атомах карбону у вторинних макрорадикалах полістиролу і поліпропілену майже не відрізняються (див. 1 в табл.1 і 2).

Це також виглядає цілком логічним, адже вторинні макрорадикали обох полімерів мають однакову структуру найближчого оточення. Таким чином, дані з електронної структури макрорадикалів свідчать про те, що полістирол повинен бути більш стійким до фотохімічної деградації, ніж поліпропілен. Значну роль в реакційній здатності полімерів відіграє також і просторова будова макромолекул.

Тому в даній роботі здійснено порівняльний аналіз просторової структури макромолекул полістиролу і поліпропілену з точки зору стійкості до фотохімічної деградації.

На рис. 2 і 3 зображено фрагменти полімерного ланцюга вказаних полімерів, а в табл. 3 наведено величини довжин зв'язків і кутів між зв'язками (з нумерацією відповідно до рис.1).

Порівняння валентних кутів в макромолекулах поліпропілену і полістиролу показує, що біля вторинних атомів карбону валентні кути становлять близько 115° та 119° відповідно, тобто є більшими від теоретичного кута sp^3 гібридизації ($109^\circ 28'$).

Таблиця 3

Довжини зв'язків і кути полімерів

	Довжина зв'язку		Валентний кут		Торсійний кут	
Полістирол	C2-C1	1,532	C11-C1-C2	119,27	C11-C1-C2-C9	-56,04
	C2-C9	1,528	C2-C9-C10	118,85	C11-C1-C2-C3	179,32
	C2-C3	1,504	C1-C2-C9	110,14	C10-C9-C2-C1	169,34
	C3-C4	1,404	C1-C2-C3	110,82	C10-C9-C2-C3	-66,78
	C2-H14	1,128	C9-C2-C3	112,11	C4-C3-C2-C9	70,54
	C1-H13	1,124	C2-C3-C4	122,83	C4-C3-C2-C1	-169,96
Поліпропілен	C4-C2	1,525	C5-C4-C2	114,93	C5-C4-C2-C3	175,21
	C2-C1	1,521	C4-C2-C3	109,03	C6-C1-C2-C3	-54,66
	C2-C3	1,516	C3-C2-C1	111,70	C5-C4-C2-C1	-61,48
	C2-H7	1,123	C6-C1-C2	114,93	C6-C1-C2-C4	-176,40

Таке відхилення можна пояснити ускладненнями в просторовому розміщенні бокових замісників (фенільних і метильних груп), внаслідок чого полімерний ланцюг дещо розтягується. Цей ефект зменшується на атомі карбону, безпосередньо зв'язаному з замісником (C2) – тут валентні кути є близькими до норми. З табл. 3 та рис. 2,3 добре видно, де стеричні утруднення є більшими у випадку більш об'ємного замісника – фенільної групи.

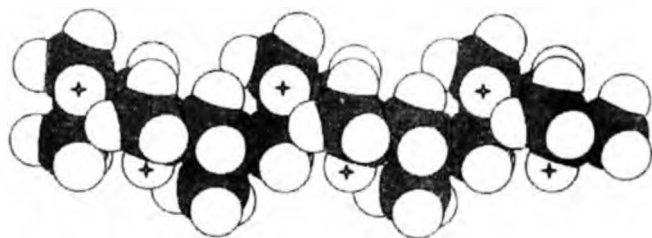


Рис.2. Фрагмент ділянки макромолекули поліпропілену (зірочкою позначено третинні атоми вуглецю).

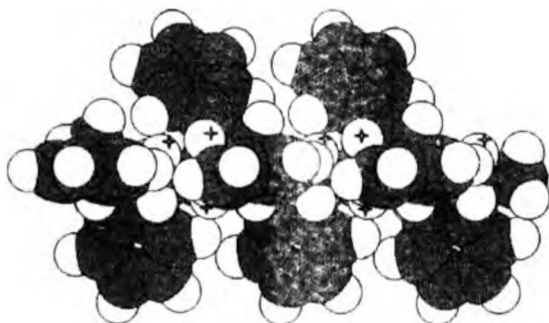


Рис.3 Фрагмент ділянки макромолекули полістиролу (зірочкою позначено третинні атоми вуглецю).

Таким чином, фенільні групи полістиролу більшою мірою зменшують доступ активних радикалів до активних центрів у макромолекулі, ніж це має місце у поліпропілені, метильні групи якого мають значно менші розміри. Для порівняння просторових утруднень на реакційну здатність третинних атомів карбону було виділено елементарні фрагменти ланцюгів досліджуваних полімерів (рис.4).

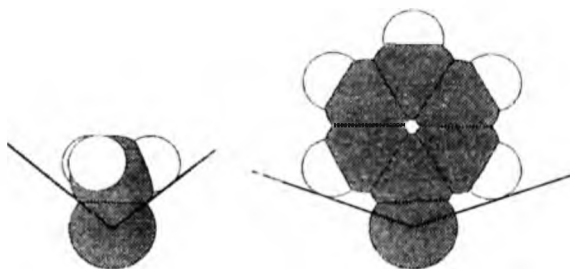


Рис.4 Кут, у якому функціональні групи перешкоджають доступу радикалів

Згідно з даними щодо структури макромолекул, поданих в таблиці 3, для цих фрагментів були геометрично розраховані кути, у яких реакційноздатні атоми карбону закриті від доступу активних радикалів. У випадку метильної групи величина такого кута складає $61,7^\circ$ а у випадку для фенільної групи – $118,8^\circ$. Перпендикулярно до зображеної площини такі кути в обох полімерах мають однакові значення $61,7^\circ$.

Таким чином, своїми великими розмірами фенільна група помітно перешкоджає доступу радикалів до сусідніх атомів карбону, що безпосередньо підвищує стабільність макромолекул у процесах радикального окислення.

Висновки

Квантово-механічні розрахунки показують, що макрорадикали поліпропілену і полістиролу помітно відрізняються за електронною будовою, що пояснює різницю у стійкості до фотохімічної деградації. Відмінності спостерігаються також у просторовому розміщенні бічних замісників, які порівнюваному екранують сусідні атоми і тим самим справляють додатковий вплив на стабільність макромолекул.

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л. Химия. 1990. – С.5
2. S.Girois, L.Audouin, J.Verdu, P.Delprat, G. Marot Molecular weight changes during photooxidation of isotactic polypropylene // Polymer Degradation & Stability – 1996 – V 52. – N2. – P 125
3. Qayyum M.M., White J.R. Effect of stabilisers on failure mechanisms in weathered polypropylene // Polymer Degradation & Stability 1993. –V 41. – P.163.
4. Ставична Д.Я., Кіанторє О., Шийчук О.В. Сучасний підхід до вивчення деградації полімерів // Композиційні полімерні матеріали. Т. 22., - № 2, - 2000. - С. 118
5. Шийчук О.В., Уайт Дж.Р., Ставична Д.Я. Прискорення фотодеградації полімерів під впливом механічного навантаження, температури, фотоініціаторів. // Вісник Донецького ун-ту. Сер.А: Природничі науки.- 2002 - №2 - С.136-140.

- 6 Shyichuk A.V., Stavychna D.Ya., White J.R. Effect of tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. –V.72 - 2001. – P.279.
- 7 Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т.1. – М: Мир, 1983. – С.220.
8. Пакет программ HyperChem - Hypercub., 1994.

Stavychna D., Melnyk D., Shyichuk A. Influence of macromolecular structure on stability of polystyrene and polypropylene against photochemical degradation. Effective chart values for carbon and hydrogen atoms in macromolecules and macroradicals of polypropylene and polystyrene have been computed. The correlation between structure of macroradicals and reaction ability of macromolecules of polypropylene and polystyrene in photodegradation reactions has been explained. Fig.4, Tabl.3, Litr.8