

РАДИКАЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В ПОЛИИЗОБУТИЛЕНЕ, ИНИЦИИРОВАННЫЕ ПЕРЕКИСЯМИ

P. Радо, Д. Шимункова

В предыдущей статье [1] мы вывели механизм реакций полиэтилена при его структурировании из кинетического анализа распада перекиси бензоила в полимере и возникновения поперечных связей и побочных продуктов. Свою дальнейшую исследовательскую деятельность мы ориентировали на изучение более общего влияния химической структуры полиолефинов на протекание реакций макрорадикалов и на возможность их регулированного управления с точки зрения желаемых превращений полимерных цепей. В рамках этих работ мы проверили химизм радикальных процессов, инициированных перекисью бензоила в полиизобутилене; итоги проверки и выводы приведены в настоящей статье. Методика формально кинетического анализа, как и экспериментальные методы, в основном такие же, как и в предыдущих работах с полиэтиленом; в настоящей работе они видоизменены применительно к полиизобутилену.

Экспериментальная часть и результаты опытов

Для исследования мы применили аморфный полиизобутилен с молекулярным весом $1,3 \cdot 10^6$. Перекись бензоила перед употреблением осаждали метанолом из раствора в хлороформе; чистота ее была 99,5%.

Образцы полиизобутилена, содержащие перекись бензоила, готовили холодным способом и затем выдерживали их при постоянной температуре в инертной атмосфере, так же как и в случае полиэтилена [2, 3]. Таким же методом, как и при работе с полиэтиленом, определяли расход перекиси бензоила и возникновение бензойной кислоты в полиизобутилене, но с тем различием, что образцы титровали в растворах в четыреххлористом углероде 0,01 н. реагентами.

Молекулярные веса полиизобутилена в ходе деструкции определяли по характеристической вязкости в четыреххлористом углероде при $30,0 \pm 0,01^\circ$ в вискозиметре Убеллоде по формуле [4]

$$[\eta] = 2,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,68}.$$

Двойные связи, образовавшиеся в полиизобутилене в результате изучаемых реакций, определяли измерением йодного числа 1%-ных растворов полимера в четыреххлористом углероде модифицированным методом Вийса-Гануша [5]. В качестве бромирующего агента применяли 0,002 н. раствор бромпиридинина в присутствии ацетата ртути, расход которого установили обратным йодометрическим титрованием 0,002 н. раствором тиосульфата натрия.

Количество разложившейся перекиси, образовавшейся бензойной кислоты и двойных связей в полиизобутилене и падение молекулярного веса изучали в зависимости от первоначальной концентрации перекиси бензоила при четырех температурах (полученные результаты приведены в табл. 1).

Распад перекиси. Подобно распаду перекиси бензоила в полиэтилене [1] и в случае полиизобутилена возрастающая тенденция скорости распада перекиси в зависимости от ее концентрации свидетельствует о цепной природе этой реакции. В химизме реакций распада также проявляется частичный акт переноса, о чем свидетельствует возникновение бензойной кислоты. Но так как скорость переноса меньше скорости распада перекиси, цепной распад должен быть индуцирован первичными радикалами пе-

рекиси. Цепной процесс с таким индуцированным распадом перекиси и одновременно протекающим переносом является реакцией второго порядка.

Соотношение между концентрацией перекиси после распада ($[P\dot{B}]_t$) к моменту времени t и его первоначальной концентрацией ($[P\dot{B}]_0$) в этом случае выражается кинетическим уравнением

$$\frac{1}{[P\dot{B}]_t} = \frac{e^{k_1 t}}{[P\dot{B}]_0} - \frac{k_{II}}{k_1} (e^{k_1 t} - 1). \quad (1)$$

Таблица 1

Экспериментальные значения распада перекиси бензоила и превращений в полизобутилене

Температура, °C	Время, сек·10 ⁻⁴	Концентрация перекиси бензоила, моль/кг	Потеря перекиси бензоила, моль/кг	Образовалось бензойной кислоты, моль/кг	Молекулярный вес·10 ⁻⁵	Концентрация двойных связей, моль/кг
65,0	21,6	0,035	—	—	2,05	—
		0,046	0,0089	0,0190	2,02	0,0169
		0,100	0,0270	0,0266	1,88	0,0189
		0,127	0,0319	0,0298	1,60	0,0203
		0,155	0,0545	0,0415	1,58	0,0284
		0,195	0,0621	0,0500	1,28	0,0341
75,0	3,6	0,035	0,0072	0,0160	2,45	0,0030
		0,046	0,0110	0,0196	2,21	0,0139
		0,100	0,0190	0,0216	1,98	0,0228
		0,127	0,0312	0,0386	1,78	0,0141
		0,155	0,0383	0,0418	1,69	0,0238
		0,195	0,0539	0,0450	1,41	0,0320
83,5	1,2	0,035	0,0032	0,0151	2,34	—
		0,046	0,0099	—	1,69	0,0168
		0,100	0,0188	0,0291	1,59	0,0215
		0,127	0,0299	0,0383	1,48	0,0238
		0,155	0,0350	0,0405	1,48	0,0284
		0,195	0,0434	0,0465	1,36	0,0353
95,2	0,21	0,035	0,0037	0,0151	2,24	0,0035
		0,046	0,0096	0,0128	2,18	0,0115
		0,100	0,0160	0,0273	1,47	0,0218
		0,127	0,0359	0,0342	—	—
		0,155	0,0203	0,0392	1,21	0,0349
		0,195	0,0509	0,0588	—	0,0379

Приложение. Результаты, приведенные в таблице, являются средними не менее чем двух параллельных измерений.

Константы скорости самопроизвольного и цепного распада (k_1 и k_{II}), вычисленные из уравнения (1) на основе экспериментальных величин (табл. 1) для всех четырех температур, приведены в табл. 2.

Величины констант переноса (k_{II}), приведенные в таблице, вычислены по предложенному нами определению [1], математическое выражение которого следующее:

$$k_{II} = \frac{\Delta [RH]}{2,303 \lg \left[e^{k_1 t} \left(\frac{k_{II}}{k_1} [P\dot{B}]_0 + 1 \right) - \frac{k_{II}}{k_1} [P\dot{B}]_0 \right] - k_1 t}, \quad (2)$$

где $\Delta [RH]$ — количество образующейся бензойной кислоты. Правильность рассуждений, на основе которых мы определили кинетические константы распада перекиси бензоила в полизобутилене (табл. 2), можно проверить при помощи сравнения теоретических данных с экспериментальными.

Так, рис. 1 изображает для отдельных температур не только более или менее естественное согласование теоретически вычисленного общего расхода перекиси с величинами, полученными при измерении, но главным образом свидетельствует о том, что мономолекулярный распад перекиси одновременно сопровождается цепной реакцией высшего порядка. Этот факт подтверждает и рис. 2, из которого видно, что количества образовавшейся бензойной кислоты приблизительно совпадают с теоретическими количествами расхода перекиси в результате самопроизвольного распада, рассчитанного по уравнению¹.

$$x_1 = \frac{k_1}{k_{\text{II}}} \left\{ 2,303 \lg \left[e^{k_1 t} \left(\frac{k_{\text{II}}}{k_1} [\text{ПБ}]_0 + 1 \right) - \frac{k_{\text{II}}}{k_1} [\text{ПБ}]_0 \right] - k_1 t \right\}. \quad (3)$$

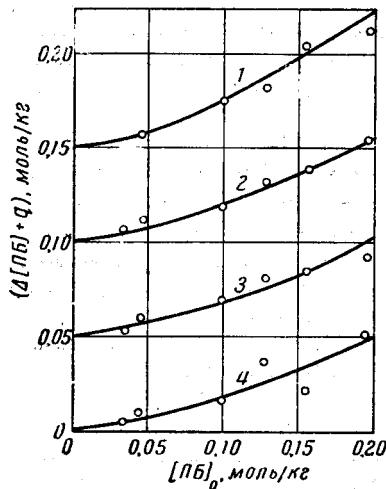


Рис. 1

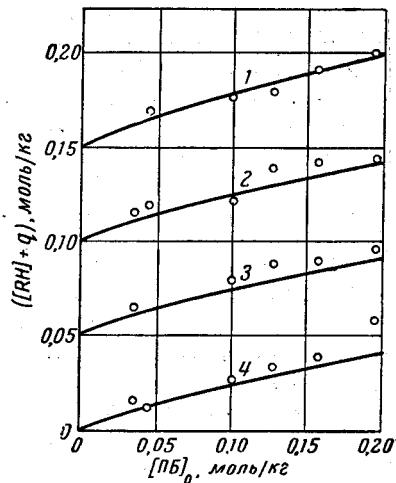


Рис. 2

Рис. 1. Расход перекиси бензоила в зависимости от ее исходной концентрации: 1 — при 65,0° ($q = 0,15$); 2 — при 75,0° ($q = 0,10$); 3 — при 83,5° ($q = 0,05$) и 4 — при 95,2° ($q = 0$). Кривые представляют вычисленный ход, точки — величины, полученные при измерении

Рис. 2. Зависимость образования бензойной кислоты от концентрации перекиси:

1 — при 65,0° ($q = 0,15$); 2 — при 75,0° ($q = 0,10$); 3 — при 83,5° ($q = 0,05$) и 4 — при 95,2° ($q = 0$). Точки изображают количества бензойной кислоты, линии — удвоенные количества самопроизвольно распавшейся перекиси

Этот факт указывает на то, что причиной инициированного распада является не полимерный, а первичный бензоатный радикал. Из количественного равенства скорости возникновения продукта переноса и удвоенной величины скорости самопроизвольного распада можно сделать еще одно заключение, а именно, что первичные радикалы практически не принимают участия в реакции обрыва и она протекает только в результате взаимодействия полимерных радикалов.

Таким образом, идентифицированные элементарные степени расхода перекиси бензоила в полизобутилене, происходящие в результате самопроизвольного распада, являются параллельными реакциями первичного радикала с перекисью бензоила, с одной стороны, и с полимером — с другой. Первый процесс вызывает (с точки зрения окружающей среды) инертное убывание перекиси, а второй — замену радикальной активности между первичным фрагментом и полимерной цепью.

¹ Расход перекиси в результате самопроизвольного распада вычисляли в соответствии с выводами, полученными при изучении распада перекиси бензоила в полиэтилене [1], т. е. по уравнению (3).

Этот акт переноса обуславливает радикальные реакции самого полизобутилена, которые вызывают превращения в макромолекулярных цепях. Одной из этих реакций макрорадикалов является их взаимная дезактивация, которая с точки зрения изучаемого цепного распада перекиси представляет реакцию обрыва.

В среде полизобутилена, так же как и в среде полиэтилена, декарбоксилирование первично образовавшихся бензоатных радикалов не проявляется, хотя декарбоксилирование в растворах хорошо известно [6]. Это явление было бы возможно приписать «эффекту Френка-Ребиновича», который в случае вязкого полимера может сыграть важную роль; такой вывод был уже сделан нами на основании повышения энергии активации распада перекиси бензоила в полиэтилене [2]. Относительно быстрая последовательная реакция переноса, наряду с затрудненным возникновением реакционноспособных бензоатных радикалов, в изучаемом диапазоне температур не дает, таким образом, возможности протеканию промежуточной реакции декарбоксилирования.

В случае полизобутилена наблюдается снижение энергий активации самопроизвольного распада и переноса по сравнению с полиэтиленом, причем величина энергии активации самопроизвольного распада на ~ 5 ккал выше, чем в растворах. Этот факт качественно согласуется с объяснением, высказанным в случае полиэтилена [2], утверждающим, что в результате влияния относительно высокой вязкости полимерной среды повышается вероятность обратной рекомбинации первичных радикалов, которая вероятна и в случае полизобутилена, но эта вероятность значительно меньше, чем для полиэтилена. Величина энергии активации цепного распада в случае полизобутилена несколько выше, но только на первый взгляд. Дело в том, что вследствие изменения механизма реакции обрыва в случае полиэтилена понижается коэффициент константы скорости цепного распада с температурой. Этот факт искажает температурную зависимость цепного распада, несмотря на то, что ускорение самого инициированного распада с температурой у полиэтилена больше, чем у полизобутилена.

Превращения в полимерной цепи. Так же как и в результате действия тепла [7] или ионизирующего излучения [8], под действием перекисей в полизобутилена протекают некоторые реакции, вследствие которых происходит деструкция макромолекулярных цепей и образование ненасыщенных связей. Экспериментальные методы изучения превращений в полизобутилена под действием перекисей проводили в направлении количественного изучения молекулярного веса и образования двойных связей. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из результатов, полученных при измерении молекулярных весов (табл. 1), вытекает, что они с повышением концентрации перекиси падают, однако, медленнее, чем увеличивается концентрация перекиси. Понижение молекулярного веса в зависимости от концентрации перекиси происходит не в прямо пропорциональной зависимости, а пропорционально квадратному корню, как мы это вычислили из практически постоянной величины отношения разрушенных связей и квадратного корня из концентрации перекиси при одной и той же температуре.

Молярное количество разрушенных связей в 1 кг полимера (N)

$$N = k_{\Delta} \left\{ \frac{2,303 \lg \left[e^{k_1 t} \left(\frac{k_{\Pi}}{k_1} [\Pi B]_0 + 1 \right) - \frac{k_{\Pi}}{k_1} [\Pi B]_0 - k_1 t \right]}{k_{\Pi}} \right\}^{0,5}, \quad (4)$$

где k_{Δ} — константа деструкции; выражение в больших скобках представляет собой среднюю интегральную концентрацию перекиси ($[\Pi B]_c$), как мы ее выразили подсчетом расхода перекиси в результате самопроизвольного распада [уравнение (3)].

Число разрушенных связей в полимерной цепи для отдельных случаев мы вычисляли из значений изменения молекулярного веса, полученных при измерении, по уравнению:

$$N = \frac{M_0 - M_t}{M_0 M_t} \cdot 1000; \quad (5)$$

M_0 — исходный молекулярный вес и M_t — молекулярный вес после деструкции к моменту времени t .

Величины констант деструкций, вычисленные по уравнению (4) для отдельных температур, приведены в табл. 3.

Таблица 2

Кинетические константы распада перекиси бензоила в полизобутилене

Температура, °C	k_1 , сек ⁻¹	$k_{\text{Д}}$, кг·моль·сек ⁻¹	$k_{\text{п}}$, моль·кг ⁻¹
65,0	$7,11 \cdot 10^{-7}$	$8,34 \cdot 10^{-6}$	0,169
75,0	$3,49 \cdot 10^{-6}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	0,249
83,5	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$7,84 \cdot 10^{-5}$	0,336
95,2	$5,69 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	0,344
E , ккал/моль	35,3	31,2	7,0

Таблица 3

Константы деструкции полизобутилена

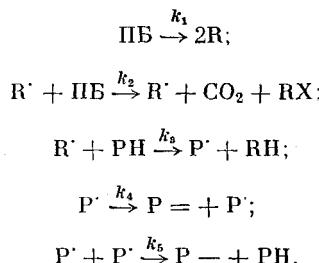
Температура, °C	$k_{\text{Д}}$, моль ^{0,5} ·кг ^{-0,5} ·сек ⁻¹
65,0	$3,73 \cdot 10^{-5}$
75,0	$8,33 \cdot 10^{-5}$
83,5	$1,69 \cdot 10^{-4}$
95,2	$4,28 \cdot 10^{-4}$

На основе равенства соотношений (4) и (5) можно молекулярный вес полизобутилена после деструкции выразить как

$$M_t = \frac{1000 M_0}{k_{\text{Д}} [\text{ПБ}]_c^{0,5} M_0 + 1000}. \quad (6)$$

Это отношение изображено на рис. 3, где для проверки выведенного уравнения (6) изобразили также молекулярные веса, полученные измерением при соответствующих первоначальных концентрациях перекиси бензоила.

На основе удовлетворительного согласования вычисленного падения молекулярного веса с экспериментально найденными величинами, и из установленных элементарных степеней распада перекиси, можно радикальные реакции в полизобутилене, возбужденные термическим распадом перекиси бензоила, обозначить схемой:



Как и в случае полиэтилена [1], бензоатные радикалы (R^{\cdot}), образовавшиеся в результате самопроизвольного распада, с одной стороны, индуцируют дальнейший распад перекиси, и, с другой стороны, при реакции переноса дают полимерные радикалы (P^{\cdot}) и бензойную кислоту (RH). Часть образующихся полимерных радикалов изомеризуется в результате внутримолекулярного переноса, вследствие чего происходит разрыв С — С-связи в главной цепи. Таким образом, получается один фрагмент с двой-

ной связью ($P =$), а другой фрагмент образует новый полимерный радикал. Эта реакция отвечает за деструкцию полизобутилена и с кинетической точки зрения соответствует найденному соотношению квадратного корня деструкции полимера и концентрации перекиси¹. Обрыв реакций радикалов происходит в результате диспропорционирования полимерных радикалов.

Итак, ненасыщенные связи образуются в результате двух элементарных реакций, а именно реакций деструкции и дезактивирования полимерных радикалов диспропорционированием. Так как скорость исчезно-

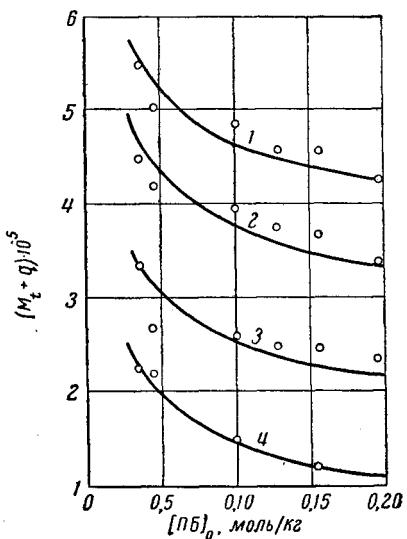


Рис. 3

Рис. 3. Падение молекулярного веса полизобутилена в зависимости от концентрации перекиси бензоила:

1 — при 65,0° ($q = 4$); 2 — при 75,0° ($q = 3$); 3 — при 83,5° ($q = 2$) и 4 — при 95,2° ($q = 1$). Кривые выражают теоретический ход падения молекулярного веса, точки — экспериментальные величины

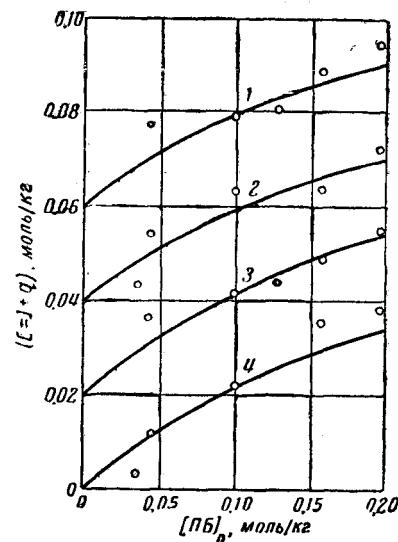


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость образования двойных связей от концентрации перекиси:

1 — при 65,0° ($q = 0,06$); 2 — при 75,0° ($q = 0,04$); 3 — при 83,5° ($q = 0,02$) и 4 — при 95,2° ($q = 0$).

Кривые представляют вычисление содержание двойных связей, точки — результаты, полученные при измерении

вения полимерных радикалов равна скорости реакции переноса, то общую концентрацию образовавшихся двойных связей ($[=]_t$) можно выразить суммой реакций переноса и деструкции:

$$[=]_t = \frac{k_{\Pi} k_{\Pi}}{2} [\text{ПБ}]_c + k_d [\text{ПБ}]_c^{0.5}. \quad (7)$$

Рис. 4 действительно подтверждает высказанное условие и аналитических данных о содержании двойных связей. Следовательно, полимерные радикалы полизобутилена не склонны к присоединению, как макрорадикалы полиэтилена, а вследствие стерических затруднений, создаваемых заместителями, диспропорционируют.

Из наблюдаемой разницы между переносом и разрушенными связями вытекает, что реакция переноса протекает в результате взаимодействия как с метиленовой группой полимерной цепи, так и с замещающей группой CH_3 , хотя последняя реакция с точки зрения активности по отношению

¹ Согласно выведенной схеме константа деструкции выражается как $k_d = k_{\Pi} (k_1/k_2)^{0.5}$.

к первичным радикалам менее вероятна. Этот факт подтверждает деструкция полиизобутилена, которую можно приписать только структурному различию полимера по сравнению с полиэтиленом. Но так как скорость деструкции меньше скорости образования полимерных радикалов, то необходимо считаться также и с реакцией переноса на метиленовые группы, которые в свою очередь принимают главное участие при создании двойных связей. Радикалы типа —CH₂ обладают довольно высокой реакционной способностью, и потому они стабилизируются в результате изомеризации раньше, чем происходит взаимодействие с другим радикалом.

Выводы

1. Так же как в случае полиэтилена, распад перекиси бензоила в полиизобутилене является цепной реакцией с индуцированным распадом второго порядка. Бензоатные радикалы, образовавшиеся в результате самоизомеризующегося распада, с одной стороны, инициируют дальнейший распад перекиси, и, с другой стороны, образуют полимерные радикалы.

2. Реакция переноса протекает в результате взаимодействия как с метиленовыми группами полимерной цепи, так и с замещающими CH₃-группами.

3. Часть полимерных радикалов, содержащих неспаренный электрон в боковом заместителе, изомеризуется в результате внутримолекулярного переноса, вследствие чего протекает деструкция полимерной цепи. Один из фрагментов, возникший таким образом, образует новый полимерный радикал, а другой стабилизируется образованием двойной связи.

4. Реакция обрыва протекает диспропорционированием полимерных радикалов. Макрорадикалы из полиизобутилена ввиду стерических затруднений заместителей не склонны к присоединению. Эта элементарная степень является главным источником образования двойных связей.

Научно-исследовательский институт кабелей
и изоляционных материалов,
Братислава

Поступила в редакцию
28 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Rado, M. Lázar, Высокомолек. соед., 3, 310, 1961.
2. R. Rado, M. Lázar, Chem. Zvesti, 15, 63, 1961.
3. R. Rado, M. Lázar, Chem. Zvesti, 15, 95, 1961.
4. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 197, 1949.
5. G. Hargrave, L. Klee, J. Amer. Oil Chem. Soc., 27, 127, 1950.
6. X. C. Bagdasaryan, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, Москва, 1959, стр. 38.
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. ин. лит., Москва, 1959, стр. 70.
8. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд. ин. лит., Москва, 1959, стр. 128.

PEROXIDE INITIATED RADICAL REACTIONS OF POLYISOBUTYLENE

R. Rado, D. Shimunkova

Summary

The mechanism of peroxide decomposition and the changes induced by this process in the polyisobutylene molecule were established on the basis of measuring the consumption of benzoyl peroxide, the formation of benzoic acid, the formation of double bonds in the polymer and the decrease in its molecular weight. As for the case of polyethylene, the benzoyl peroxide decomposition is a chain reaction with a second order induced decomposition. The elementary transfer act is due to interaction of benzoyloxy radicals with the methylene groups of the polymer chain, as well as with its methyl substituents. The termination is caused by disproportionation, which thus is the main source of unsaturated bond formation in the polymer. A part of the polymer radicals isomerizes by intramolecular transfer, leading to degradation of the polyisobutylene chain.