

УДК 541.64 : 547.539

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА  
В РАСТВОРАХ ХЛОРБЕНЗОЛА И КУМОЛА*И. А. Онейда, Н. М. Залевская*

Изучена кинетика инициированного окисления и деструкции ПС в растворах в хлорбензоле (ХБ) и кумоле при температуре 75°. Установлено, что кумол в 8 раз реакционноспособнее в реакциях с перекисными радикалами инициатора, чем ПС (в расчете на одно звено макромолекулы). Показано, что в растворе в ХБ основной вклад в деструкцию вносит реакция квадратичного обрыва перекисных цепей пероксирадикалами ПС. В присутствии кумола, кроме этой реакции, к деструкции приводят также взаимодействие перекисных радикалов кумола с перекисными радикалами ПС.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает выяснение механизма окисления и деструкции полимеров, в том числе и ПС в растворе [1–4]. Это объясняется тем, что механизмы жидкофазного окисления многих веществ изучены довольно детально, выявлены общие закономерности протекания таких процессов [5]. Использование теории процессов жидкофазного окисления органических веществ для объяснения кинетических закономерностей окисления полимеров в растворах и расплавах представляется весьма целесообразным.

В настоящей работе были проведены опыты по изучению окисления и сопровождающей его деструкции ПС в растворах в хлорбензоле (ХБ) и кумоле при 75° в присутствии ДАК как инициатора.

ХБ очищали согласно [6]. ДАК очищали перекристаллизацией из этилового спирта и сушили в вакууме при 30°. Степень чистоты проверяли кинетическим методом, т. е. инициатор считается чистым, если не изменяется скорость окисления углеводора при последующей перекристаллизации ДАК.

ПС промышленный ( $M=300\,000$ ), полученный методом сусpenзионной полимеризации в присутствии перекиси бензоила, очищали переосаждением его в метанол из 5%-ного раствора в бензоле, промывали метиловым спиртом и высушивали в вакууме при 50°. Скорость окисления определяли на газометрической установке [7] по скорости поглощения кислорода при постоянном давлении. Из-за высокой вязкости раствора опыты проводили при концентрациях ПС до 10% и концентрациях ДАК 0,02–0,08 моль/л.

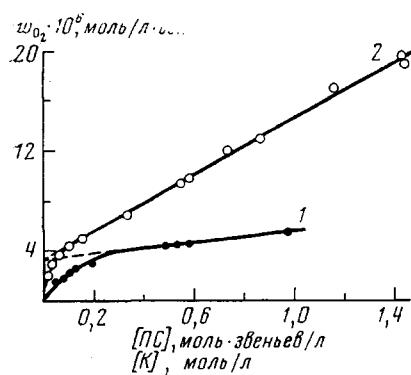
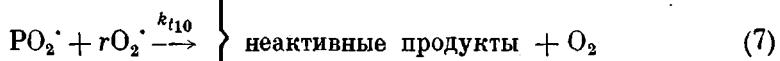
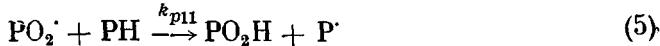
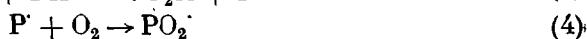
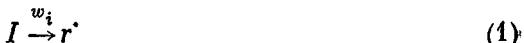


Рис. 1. Зависимость скорости окисления от концентрации ПС (1) и кумола (2) в растворе ХБ при 75°;  
 $w_i = 6,92 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек

Исследование зависимости скорости окисления  $w$  от концентрации полистирола (РН) показало, что при малых концентрациях полимера (до 0,6 моль·звеньев/л) имеется криволинейный участок (рис. 1). Длина кинетической цепи в области малых концентраций (до 1 моль·звеньев/л) для ПС колеблется от 1 до 1,6. Такой же участок (рис. 1) появляется и при окислении растворов кумола с небольшими концентрациями последнего (до 1,4 моль/л), а длина цепи изменяется от 1,4 до 3.

Следовательно, описать процесс окисления ПС и кумола при таких концентрациях можно, лишь использовав схему окисления углеводородов в случае коротких цепей, которая учитывает участие перекисных радикалов инициатора в стадиях продолжения и обрыва цепи



Скорость окисления в этом случае описывается формулой [8]

$$w = \frac{w_i + k_{p11} k_{t11}^{-1/2} [PH] w_i^{1/2}}{1 + k_{t00}^{1/2} w_i^{1/2} k_{p01}^{-1} [PH]^{-1}}, \quad (9)$$

$$(w = w_{O_2} - aw_i), \quad (10)$$

а концентрации перекисных радикалов описываются формулами

$$[rO_2^{\cdot}] = \frac{w_i}{k_{p01}[PH] + k_{t00}^{1/2} w_i^{1/2}} \quad (11)$$

$$[PO_2^{\cdot}] = \frac{k_{p01}[PH] w_i^{1/2}}{k_{p01}[PH] k_{t11}^{1/2} + k_{t11}^{1/2} k_{t00}^{1/2} w_i^{1/2}} \quad (12)$$

где  $I$  — инициатор,  $rO_2^{\cdot}$  и  $PO_2^{\cdot}$  — перекисные радикалы инициатора и полимера соответственно,  $w_i$  — скорость инициирования,  $w_{O_2}$  — наблюдаемая скорость поглощения кислорода. Член  $aw_i$  введен для учета выделения кислорода в реакции обрыва цепей и поглощения кислорода радикалами инициатора. Величина  $a$ , определенная экспериментально, в данном случае составляла 0,5.

Используя выражение (9), рассчитывали отношения констант скорости реакций  $k_{p11}/\sqrt{k_{t11}}$  и  $k_{p01}/\sqrt{k_{t00}}$  для ПС и кумола (табл. 1). Сопоставляя величины  $k_{p01}/\sqrt{k_{t00}}$ , можно видеть, что кумол, низкомолекулярный аналог ПС, в 8 раз реакционноспособнее в расчете на одно звено молекулы ПС.

Таблица 1

Сопоставление значений  $k_{p11}/\sqrt{k_{t11} \cdot 10^3}$  и  $k_{p01}/\sqrt{k_{t00}}$   
для ПС и кумола

Окисляемое вещество	$k_{p11}/\sqrt{k_{t11} \cdot 10^3}$	$k_{p01}/\sqrt{k_{t00}}$	Окисляемое вещество	$k_{p11}/\sqrt{k_{t11} \cdot 10^3}$	$k_{p01}/\sqrt{k_{t00}}$
	(л/моль·сек) <sup>1/2</sup>	(л/моль·сек) <sup>1/2</sup>		(л/моль·сек) <sup>1/2</sup>	(л/моль·сек) <sup>1/2</sup>
ПС	0,68	0,1	Кумол	4,32	0,8

В процессе окисления ПС наблюдается уменьшение вязкости растворов, что указывает на деструкцию молекул полимера [9, 10]. Были проведены опыты по изучению закономерностей окислительной деструкции ПС. Окисление проводили в реакторе барботажного типа, а степень деструкции определяли вискозиметрическим методом по падению характеристической вязкости на вискозиметре типа Уббелоде.

Расчет скорости деструкции проводили по методу [9]. При деструкции макромолекул на небольшую глубину число разрывов полимерной цепи  $S$  с достаточным хорошей степенью точности определяли по формуле

$$S = \beta \left\{ \left( \frac{[\eta]_0}{[\eta]_s} \right)^{1/\alpha} - 1 \right\}, \quad (13)$$

где  $[\eta]_0$  и  $[\eta]_s$  — характеристическая вязкость раствора до и после деструкции. Коэффициент  $\beta$  зависит от ширины ММР. Для исследуемого ПС, у которого отношение  $M_w/M_n=2,5 \pm 0,5$ ,  $\beta$  равен 0,75, согласно [11].

Константа  $\alpha$  входит в уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы  $[\eta]=KM^\alpha$ . Измерения вязкости в ходе окислительной деструкции проводили при температуре 25° в растворе

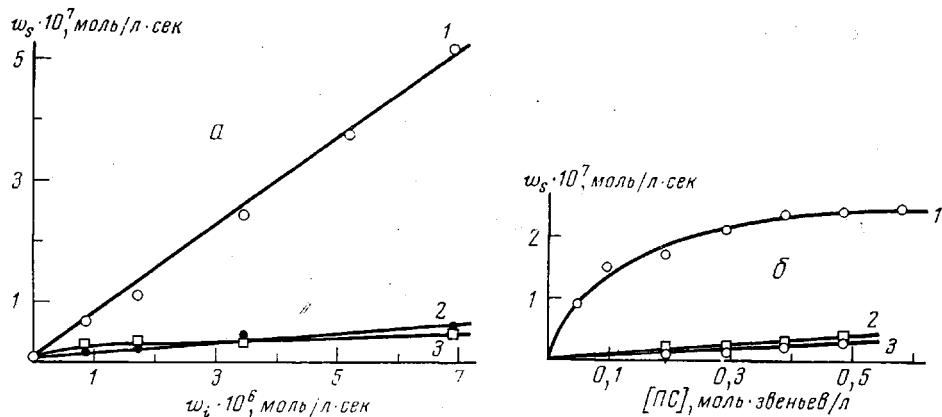


Рис. 2. Зависимость скорости деструкции ПС от скорости инициирования (а) и концентрации ПС (б) при 75°:

1 — ХБ; 2 — ХБ — толуол (1 : 1); 3 — ХБ — кумол (1 : 1); инициатор ДАК;  
[ПС] = 0,481 моль·звеньев/л (а);  $w_i = 3,46 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек (б)

в ХБ. Для определения констант  $K$  и  $\alpha$  для данной системы ПС—ХБ были исследованы 20 фракций ПС с разной молекулярной массой, предварительно определенной в толуоле для каждого образца при 25°. В результате была найдена зависимость  $[\eta]=3,1 \cdot 10^{-4} M^{0,84 \pm 0,03}$ . Кроме того, расчеты показали, что  $[\eta]$  связана с относительной вязкостью в данной системе линейной зависимостью  $[\eta]=(\eta_{отн}-1) \cdot 1,88$ .

В результате формула для расчета числа разрывов полимерной цепи имеет вид

$$S = 0,75 \left\{ \left[ \frac{(\eta_{отн})_0 - 1}{(\eta_{отн})_s - 1} \right]^{1,55} - 1 \right\} \quad (14)$$

По начальному изменению  $S$  от времени (до 30 мин.), когда еще сохраняется прямолинейная зависимость, рассчитывали скорость деструкции  $w_s$ .

Для выяснения механизма деструкции была исследована зависимость скорости деструкции от скорости инициирования (рис. 2, а) при концентрации ПС = 0,481 моль·звеньев/л. При такой концентрации практически полностью обрыв цепи осуществляется по реакции (6). Так, для  $w_i = 3,46 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек вклады реакций (6) — (8) составляют:  $w_6 =$

$=3,21 \cdot 10^{-6}$ ,  $w_i=0,12 \cdot 10^{-6}$ ,  $w_s=0,05 \cdot 10^{-9}$  моль/л·сек соответственно. С уменьшением  $w_i$  доля  $w_s$  еще больше возрастает. При окислении ПС в растворе ХБ (рис. 2) с увеличением скорости инициирования наблюдается прямо пропорциональное возрастание скорости деструкции. Полученная зависимость описывается уравнением

$$w_s = 7,25 \cdot 10^{-2} \cdot w_i + 1 \cdot 10^{-8}, \text{ моль/л·сек} \quad (15)$$

Опытами показано, что в отсутствие инициатора деструкция протекает очень медленно. Об этом свидетельствует также небольшое значение свободного члена в уравнении (15).

Линейность зависимости скорости деструкции от скорости инициирования, а также резкое снижение скорости деструкции при замене кислорода на инертный газ (при  $w_i=3,46 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек и продувании аргона она составляет лишь  $4,94 \cdot 10^{-8}$  моль/л·сек) позволяют заключить, что деструкция происходит в основном при реакции рекомбинации перекисных радикалов ПС.

Этот вывод подтверждается также симбатной зависимостью между скоростью деструкции и скоростью реакции (6) при изменении концентрации ПС (табл. 2). Строгой пропорциональности не наблюдается при

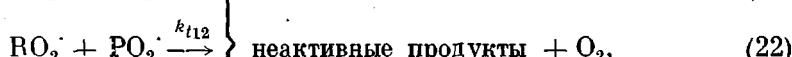
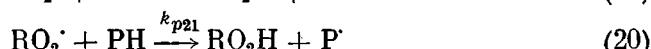
Таблица 2

Вклады реакций обрыва в деструкцию при изменении концентрации ПС  
( $w_i=3,46 \cdot 10^{-6}$  моль/л·сек; 75°)

[RH], моль· звеноев/л	$w_S \cdot 10^6$	$w_{t01} \cdot 10^6$	$w_{t11} \cdot 10^6$	[RH], моль· звеноев/л	$w_S \cdot 10^6$	$w_{t01} \cdot 10^6$	$w_{t11} \cdot 10^6$
	моль/л·сек	моль/л·сек	моль/л·сек		моль/л·сек	моль/л·сек	моль/л·сек
0,048	9,14	0,70	1,79	0,288	21,67	0,20	3,05
0,096	15,30	0,47	2,42	0,385	24,22	0,15	3,15
0,192	17,85	0,28	2,86	0,481	24,60	0,12	3,21

малых концентрациях полимера, что может быть объяснено как ошибками, возникающими при использовании метода вискозиметрии, так и неточностями в определении констант элементарных реакций по зависимости (9).

В пользу такого предположения свидетельствует также значительное уменьшение скорости деструкции ПС в присутствии толуола и кумола (рис. 2, a), так как при этом доля реакций рекомбинации с участием перекисных радикалов ПС падает. В этом случае схема окисления должна быть дополнена реакциями с участием второго углеводорода и его перекисных радикалов



где RH – кумол, а  $RO_2 \cdot$  – перекисный радикал кумола.

Для объяснения механизма деструкции ПС в данном случае важным становится вопрос о том, происходит ли разрыв макромолекулы при перекрестной реакции обрыва цепи перекисных радикалов кумола и ПС. При прибавлении кумола к раствору ПС в ХБ доля реакций с участием перекисных радикалов еще уменьшится, поэтому можно записать

$$w_i = k_{t11}[\text{PO}_2^\cdot]^2 + k_{t12}[\text{PO}_2^\cdot][\text{RO}_2^\cdot] + k_{t22}[\text{RO}_2^\cdot]^2 \quad (24)$$

Соотношение между концентрациями перекисных радикалов будет равно

$$\frac{[\text{PO}_2^\cdot]}{[\text{RO}_2^\cdot]} = \frac{k_{p21}[\text{PH}]}{k_{p12}[\text{RH}]} \quad (25)$$

Строго говоря, это соотношение справедливо для длинных цепей, однако можно показать, что в данном случае отклонения от него будут невелики.

Деструкция может осуществляться в реакциях (6) и (22), тогда

$$w_s = ak_{t11}[\text{PO}_2^\cdot]^2 + bk_{t12}[\text{PO}_2^\cdot][\text{RO}_2^\cdot] \quad (26)$$

Используя выражение (25), можно записать

$$w_s = \left( ak_{t11} + bk_{t12} \frac{k_{p12}[\text{RH}]}{k_{p21}[\text{PH}]} \right) [\text{PO}_2^\cdot]^2 \quad (27)$$

Концентрацию  $\text{PO}_2^\cdot$  можно рассчитать из уравнения (24), используя выражение (25), а также допустив, что  $k_{t12} = \sqrt{k_{t11}k_{t22}}$  [8]

$$[\text{PO}_2^\cdot] = \frac{w_i^{\frac{1}{2}}}{(k_{t11}^{\frac{1}{2}} + k_{t22}^{\frac{1}{2}}) \frac{k_{p12}[\text{RH}]}{k_{p21}[\text{PH}]}} \quad (28)$$

Если учесть, что величины констант составляют  $k_{t11}=8,28 \cdot 10^5$  [12],  $k_{t22}=2,7 \cdot 10^5$  [13],  $k_{t00}=1,9 \cdot 10^7$  [14],  $k_{p21}=0,07$  [2],  $k_{p12}=2 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$  (по аналогии с другими пероксирадикалами) [15], то при  $[\text{RH}]/[\text{PH}]>5$  второй член в знаменателе будет гораздо больше первого, и тогда

$$[\text{PO}_2^\cdot] \approx \frac{w_i^{\frac{1}{2}}}{k_{t22}^{\frac{1}{2}}} \frac{k_{p21}[\text{PH}]}{k_{p12}[\text{RH}]} \quad (29)$$

Подставив уравнение (29) в (27), получим

$$w_s = w_i \left( a \frac{k_{t11}k_{p21}^2}{k_{t22}k_{p12}^2} \frac{[\text{PH}]^2}{[\text{RH}]^2} + b \frac{k_{t12}k_{p21}[\text{PH}]}{k_{t22}k_{p12}[\text{RH}]} \right) \quad (30)$$

При сравнительно малых концентрациях ПС и постоянной концентрации кумола зависимость  $w_s$  от  $[\text{PH}]$  должна быть практически линейной (второе слагаемое в скобках выражения (30) будет значительно больше первого), что и наблюдается на опыте (рис. 2, б). Так как второе слагаемое отражает вклад перекрестной реакции (22) в обрыв цепи, можно заключить, что реакция перекисных радикалов кумола с ПС также приводит к деструкции последнего.

Авторы благодарят Р. В. Кучера за участие в обсуждении полученных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 12, 910, 1971.
  2. А. Ф. Гук, С. П. Ермилов, В. Ф. Цепалов. Кинетика и катализ, 13, 86, 1972.
  3. А. Ф. Гук, З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, Высокомолек. соед., Б15, 41, 1973.
  4. А. Ф. Гук, В. Ф. Цепалов, Кинетика и катализ, 14, 322, 1973.
  5. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
  6. А. Вайсбергер, Органические растворители, «Наука», 1958.
  7. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпнитог, Докл. АН СССР, 124, 883, 1959.
  8. C. Gadelle, G. Clement, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1175.
  9. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед. А11, 1622, 1969.
  10. П. А. Иванченко, Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 12, 492, 1971.
  11. G. Glockner, Makromolek. Chem., 102, 94, 1967.
  12. Г. П. Воскремян, Я. С. Лебедев, Изд-во АН СССР, серия химич., 1975, 310.
  13. И. С. Гапонова, Т. В. Федотова, В. Ф. Цепалов, В. Ф. Шувалов, Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 12, 1137, 1971.
  14. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, под ред. Н. М. Эмануэля, «Наука», 1966, стр. 221.
  15. И. А. Онейда, Диссертация, 1969.
-