

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА*Садыхов З. А.*

Изучены кинетические закономерности термической деструкции полиизобутилена и сополимеров изобутилена с винилароматическими мономерами в растворе маловязкого масляного дистиллата (турбинного масла «Л»). Установлено, что скорость термической деструкции прямо пропорциональна квадрату молекулярной массы полимера и первой степени концентрации. Найдено, что с ростом содержания стирольных звеньев в составе сополимера симбатно уменьшается как доля последовательных изобутиленовых звеньев в цепи, так и отношение скоростей термической деструкции сополимера и полиизобутилена в растворе.

Как известно, полиизобутилен с низкой степенью полимеризации, применяемый в качестве загустителя к минеральным маслам, обладает низкой термической и механической стабильностью [1].

Для повышения стабильности полиизобутилена нами была изучена его химическая модификация винилароматическими мономерами [2].

В данной работе были изучены кинетические закономерности термической деструкции полиизобутилена и сополимеров с производными стирола в среде минерального масла и установлена связь между составом и стабильностью сополимеров.

Полиизобутилен и его сополимеры со стирольными мономерами получали полимеризацией изобутилена в смеси со вторым сополимером в присутствии AlCl_3 в растворе CH_3Cl при -80° [2]. Сополимеры переосаждали изопропиловым спиртом из раствора *n*-гептана и сушили в вакууме при $40-50^\circ$.

По данным констант сополимеризации, при этом получались статистические сополимеры со среднечисленной молекулярной массой (осмометр КНАУЭР) от 10 000 до 33 000 и $\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2,2$.

Предварительно вакуумированное при 200° турбинное масло «Л», полученное из бакинских нефтей, имело следующие физико-химические характеристики: кинематическая вязкость при $50^\circ \eta = 20,5 \text{ cSt}$, содержание метано-нафтеновых углеводородов — 26,5%, ароматических углеводородов — 72,5% и смолистых веществ — 1,0%.

Термическую деструкцию полимеров в растворе турбинного масла «Л» проводили по методу [3], сущность которого заключается в том, что раствор полимера помещали в термостат и подвергали термической обработке при 200° в течение 12 час. в токе аргона (содержание кислорода — 0,003%). Глубину деструкции оценивали по снижению среднечисленной молекулярной массы полимера, которую определяли осмотрическим методом в толуоле. Термическое разложение этих полимеров в массе проводили при 250° в микрореакторе [4], изготовленном из кварцевого стекла.

Навеску полимера 0,1 г помещали в лодочку, изготовленную из бронзы, на дне которой находился тонкий слой слюды для защиты полимера от каталитического действия поверхности металла. После достижения необходимой температуры с помощью магнита лодочку с навеской полимера подавали в реактор, где происходило его разложение в среде аргона (скорость подачи аргона $0,5 \text{ см}^3/\text{сек}$).

Анализ состава легкого продукта термического разложения проводили на хроматографе «ЦВЕТ-4» с пламенным ионизационным детектором. В качестве эталона использовали *n*-пентан.

Было изучено влияние молекулярной массы, концентрации и состава сополимеров на скорость термической деструкции в растворе турбинного масла.

Обработка результатов эксперимента в соответствующих координатах показала, что начальная скорость снижения молекулярной массы полизобутилена и сополимеров с фиксированным содержанием стирольных звеньев (3,4–4,7 мол. %) пропорциональна квадрату их молекулярной массы (рис. 1, а) и первой степени концентрации (рис. 1, б), откуда следует, что первичный акт разрыва С–С-связи макромолекулы в растворе протекает по закону случая [5]. Таким образом, термическая деструкция полимеров может быть описана формулой

$$w = kc\bar{M}^2, \quad (1)$$

где w — скорость уменьшения молекулярной массы, k — константа скорости термической деструкции, \bar{M} — среднечисленная молекулярная масса полимера, c — концентрация полимера, моль·звено/л.

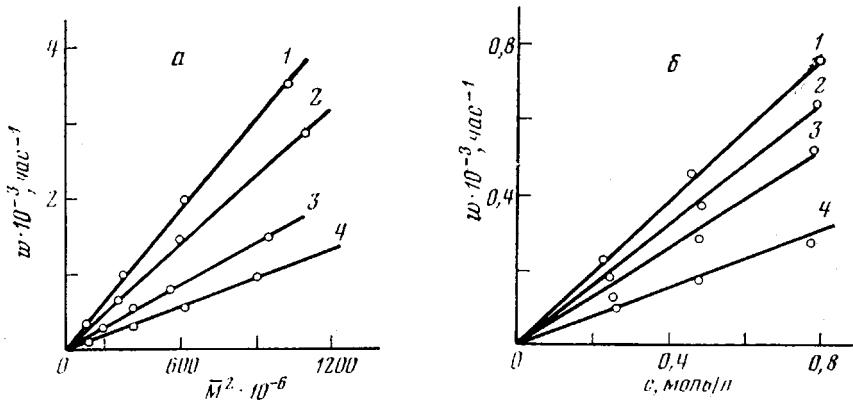


Рис. 1. Зависимость скорости термической деструкции от квадрата молекулярной массы (а) и концентрации (б) полизобутилена (1), сополимера изобутилена со стиролом (2), *n*-метил- (3) и 2,5-дихлорстиролом (4) в 5%-ном растворе турбинного масла «Л» при 200°

Для сополимера с известным составом средняя молекулярная масса звена была определена по следующей формуле:

$$\bar{M}_{\text{зв}} = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2}{100},$$

где c_1 и c_2 — содержание изобутиленового и стирольного звеньев в сополимере в мольных процентах, а m_1 и m_2 — их соответствующие молекулярные массы.

Интегрированием уравнения (1) была получена зависимость, приводящая к линейной трансформации в координатах $1/\bar{M}$ — время

$$1/\bar{M} - 1/\bar{M}_0 = kt, \quad (2)$$

где \bar{M}_0 и \bar{M} — молекулярные массы полимера в начальный и данный момент времени.

Согласно уравнению (2), графическая зависимость $1/\bar{M}$ от времени в ходе отдельного опыта (рис. 2, а и б) представляет собой параллельные прямые для разных исходных \bar{M}_0 при постоянной концентрации. Такой закон свидетельствует о случайному характере разрывов деструктирующих макромолекул [5], при котором скорость начальных разрывов в ходе опыта не изменяется.

Вычисленные по уравнению (1) и интегральным методом эффективные константы деструкции удовлетворительно согласуются (табл. 1).

Из зависимости константы скорости термической деструкции от температуры в аррениусовых координатах была рассчитана эффективная энергия активации термической деструкции этих полимеров в растворе (табл. 1).

Установлено, что все сополимеры по значению энергии активации термической деструкции превосходят полизобутилен, что удовлетворительно согласуется с данными, полученными нами по потере веса в массе [6].

Существенное влияние на скорость уменьшения молекулярной массы сополимеров оказывает их состав и природа заместителей в стирольных мономерах.

Как видно из рис. 3 (кривые 1—4), с увеличением содержания стирольных звеньев α в сополимере начальная скорость изменения молекулярной массы (w/\bar{M}_0) уменьшается по экспоненциальному закону, асимптотически приближаясь к своему предельному значению.

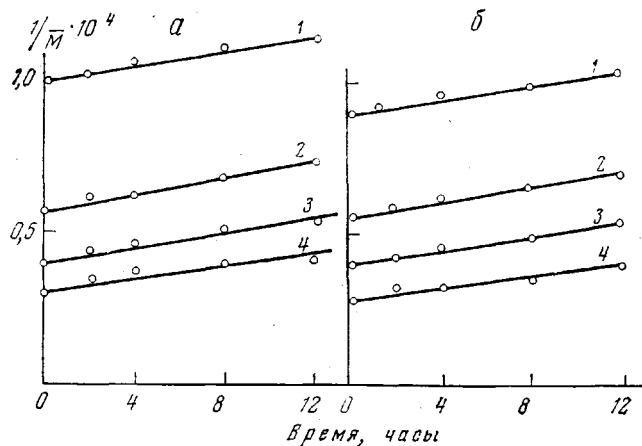


Рис. 2. Зависимость $1/\bar{M}$ от времени термической деструкции полизобутилена (а) и сополимера изобутилена со стиролом (б) в 5%-ном растворе турбинного масла «Л» при 200°C разной исходной \bar{M}_0 :
а: 1 — 10 000, 2 — 17 000, 3 — 24 000, 4 — 31 000; б: 1 — 11 000, 2 — 18 000,
3 — 24 000, 4 — 33 000

Таким образом, установлено следующее количественное соотношение между скоростью термической деструкции, молекулярной массой, концентрацией и составом сополимеров

$$w = k c \bar{M}_0^2 e^{-\alpha t}, \quad (3)$$

где k — константа скорости термической деструкции полизобутилена, λ — коэффициент, учитывающий влияние природы заместителя в стирольных мономерах на стабильность сополимера.

Таблица 1

Кинетические параметры термодеструкции полизобутилена
и сополимеров в растворе турбинного масла «Л»

Полимер	Содержание стирола в сополимере, мол. %	Эффективная константа скорости деструкции $k \cdot 10^6$, л/молр·час	$E_{\text{вн}}$, ккал/моль	λ
Полизобутилен	—	4,0	48,41	—
Сополимер изобутилена со стиролом	4,4	2,33	56,20	8,5
Сополимер изобутилена с <i>n</i> -метилстиролом	4,3	1,50	55,42	10,4
Сополимер изобутилена с 2,5-дихлорстиролом	4,7	0,75	57,33	15,2
Сополимер изобутилена с <i>n</i> -фторстиролом	3,4	0,62	58,16	22,1

Логарифмируя уравнение (3), получим следующее выражение:

$$\ln(w/c\bar{M}_0^2) = \ln k - \alpha\lambda \quad (4)$$

Из графической зависимости $\ln(w/c\bar{M}_0^2)$ от α были найдены значения λ для исследуемых сополимеров (табл. 1).

Как видно из табл. 1, λ постоянно для сополимера данного типа и его максимальное значение соответствует сополимерам изобутилена с *n*-фтор- и 2,5-дихлорстиролами, а минимальное значение — сополимеру изобутилена со стиролом.

Таким образом, установлен следующий ряд термической стабильности сополимеров: поли(изобутилен — *n*-фторстирол) > поли(изобутилен — 2,5-дихлорстирол) > поли(изобутилен — *n*-метилстирол) > поли(изобутилен — стирол) > полиизобутилен.

Следует отметить, что эта стабильность зависит как от содержания стирольных звеньев в цепи сополимера, так и от природы заместителя в ароматическом ядре (рис. 3, кривые 1—4).

Для выяснения влияния строения цепи сополимеров на начальную скорость их термической деструкции нами была рассчитана доля последовательных изобутиленовых звеньев \bar{L}_A^n при высоких степенях сополимеризации

$$\bar{L}_A^n = \int_{a_0}^a \bar{U}(a) l_A^n da, \quad (5)$$

где $\bar{U}(a)$ — нормированная функция дифференциального распределения состава сополимера, для нахождения которой был использован метод Скейста [7]; l_A^n — доля последовательных изобутиленовых звеньев длиной $\geq n$ при малых конверсиях, найденная согласно [8]

$$l_A^n = nP_{AA}^{n-1} - (n-1)P_{AA} \quad (6)$$

$$P_{AA} = \frac{r_A x_i}{r_A x_i + 1}$$

где P_{AA} — условная вероятность нахождения мономера А справа от А при малых конверсиях, x_i — состав мономерной смеси в данный момент времени, a_0 и a — доли изобутилена в начальный и данный момент времени в мономерной смеси, n — число мономерных звеньев, r_A — константа сополимеризации изобутилена, определенная нами аналитическим методом [9].

Согласно разработанной программе на алгоритмическом языке «АЛГОЛ» для ЭВМ*, было рассчитано значение \bar{L}_A^n .

Из сопоставления $\bar{L}_A^n - \alpha$ и $\frac{w_\alpha}{w} - \alpha$ (рис. 4) видно, что с увеличением

содержания стирольных звеньев в сополимере симбатно уменьшается как доля последовательных изобутиленовых звеньев, так и отношение скоростей термической деструкции сополимера w_α и полиизобутилена w . Следовательно, минимальное отношение w_α/w скоростей соответствует минимуму доли наиболее длинных изобутиленовых последовательностей

* Выражаю глубокую благодарность Р. Н. Махмудзаде за составление программы расчета \bar{L}_A^n .

($n \approx 30-34$) в цепи сополимера. Откуда следует, что первичный акт случайных разрывов C—C-связи сополимера происходит, по-видимому, в наиболее длинных изобутиленовых последовательностях.

Хроматографический анализ состава продуктов термического разложения показал, что легкими продуктами термического разложения полизобутилена при 250° являются углеводороды фракции C₄—C₈ (табл. 2). В аналогичных условиях легкими продуктами термического разложения сополимеров с фиксированным составом в основном были жидкые углево-

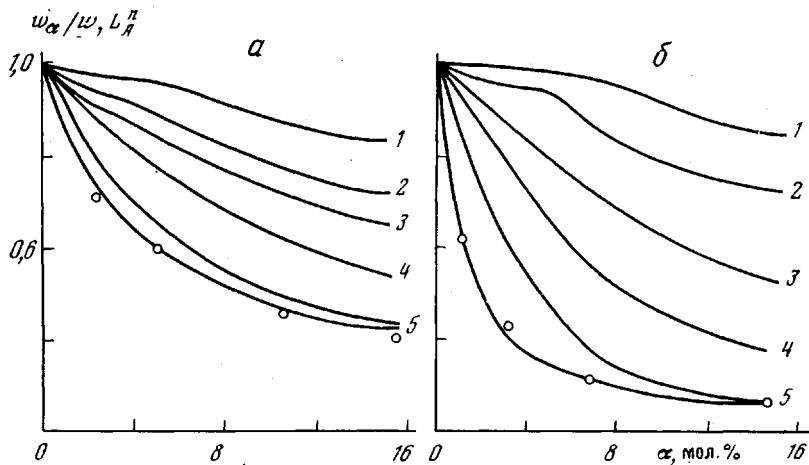


Рис. 4. Зависимость L_A^n и отношения скоростей термической деструкции w_α/w от содержания стирольных звеньев α в сополимерах изобутилена со стиролом (α) и 2,5-дихлорстиролом (β); $n=12$ (1), 18 (2), 22 (3), 26 (4) и 30 (5)

дороды C₄—C₈ (табл. 2). Суммарный выход этих фракций полизобутилена и сополимеров составлял 18 и 6–8 вес. % соответственно.

При вакуумировании остатков деструктированных сополимеров стирольные мономеры не были обнаружены.

УФ-спектральным анализом доказано, что содержание ароматической части во всех остатках деструктированных образцов сополимеров увеличивается на 4–5 вес. %, что свидетельствует о повышенной термической стойкости фрагментов макроцепи, содержащих стирольные группы.

Таким образом, термическая деструкция полизобутилена и сополимеров протекает путем случайных разрывов C—C-связей цепи, согласно

Таблица 2

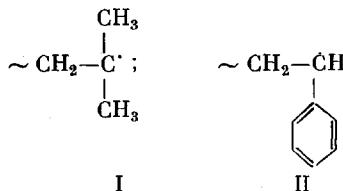
Состав легких продуктов термического разложения полизобутилена и сополимеров при 250°

Полученный компонент	Выход компонента, вес. %			
	полизобутилен	сополимер изобутилена с 4,4 мол. % стирола	сополимер изобутилена с 4,3 мол. % <i>n</i> -метилстирола	сополимер изобутилена с 4,7 мол. % 2,5-дихлорстирола
Метан	8,7	—	0,98	0,78
Этан — этилен	2,8	—	0,68	0,46
Пропан — пропилен	9,6	0,33	—	—
Бутены-1	38,0	2,19	3,66	3,95
Пентены	40,9	—	—	—
2-этилбутен-1		97,48	94,71	—
Гексены	—	—	—	94,78
Ароматические соединения	—	Следы	Следы	Следы

принятой схеме [10], с образованием макрорадикалов, которые, в свою очередь, распадаются по радикально-цепному механизму, образуя при этом как полимерные осколки, так и легкие углеводородные фракции.

Можно предполагать, что реакция термического разложения этих полимеров в растворе минерального масла сопровождается следующими конкурирующими реакциями: миграцией свободной валентности вдоль цепи, реакцией передачи цепи на компонент масла и реакцией рекомбинации.

Высокая термическая стабильность сополимеров по сравнению с полизобутиленом, по-видимому, обусловлена тем, что при переходе от радикала типа I к радикалу типа II



из-за эффекта сопряжения (делокализация неспаренного электрона) реакционноспособность последнего уменьшается и, следовательно, снижается скорость реакции деполимеризации и передачи цепи на компонент масла, а скорость реакции рекомбинации, на которую определенное влияние оказывает природа заместителей в стирольных мономерах, напротив, по-видимому, возрастает.

Такое явление было также обнаружено Долгоплоском и его сотрудниками [11, 12] при термическом разложении сополимеров метилметакрилата с различными сомономерами.

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
3 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Сб. Моторные топлива, масла и жидкости, под ред. К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, Гостоптехиздат, 1957.
- З. А. Садыхов, Ф. М. Алиев, Азерб. химич. ж., 1970, № 3, 22.
- Н. И. Каверина, Е. Г. Семенидо, Ж. прикл. химии, 29, 1856, 1956.
- А. А. Бунят-заде, В. М. Андросова, Докл. АН АзербССР, 5, 26, 34, 1970.
- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 103.
- З. А. Садыхов, Н. А. Нечитайло, Г. П. Афанасова, Высокомолек. соед., A15, 637, 1973.
- J. Skeist, J. Amer. Chem. Soc., 68, 1781, 1946.
- W. Ring, J. Polymer. Sci., B1, 323, 1963.
- А. И. Езриелиев, Э. Л. Брокина, Е. С. Роскин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
- С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, Изд-во иностр. лит., 1967, стр. 106.
- Г. П. Белоновская, С. Г. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Докл. АН СССР, 128, 1179, 1959.
- Б. А. Долгоплоск, Б. И. Тинякова, Химич. пром-сть, 1961, № 11, 52.

THERMAL DEGRADATION OF MODIFIED POLYISOBUTYLENE

Sadykhov Z. A.

Summary

Kinetic regularities of the thermal degradation of polyisobutylene and copolymers of isobutylene with vinyl aromatic monomers are studied in the solution of low viscous oil distillate («L» grade turbine oil). It has been found that the rate of thermal degradation is proportional to the square of polymer molecular mass and the first rate of concentration. It has been found that by increase of the content of styrene units in the copolymer composition both the part of subsequent isobutylene units in a chain and the ratio of copolymer and polyisobutylene thermal degradation rates in the solution decrease symbatically.