

УДК 541.64 : 547.538.141

ИНИЦИРОВАННАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ  
ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ  
В РАСТВОРЕ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

Садыхов З. А., Кулиева С. Р.

Разработана методика количественного изучения термической деструкции полиизобутилена и его сополимеров со стиролом и *n*-хлорстиролом в растворе трихлорбензола в присутствии перекиси кумила при 110–140°. Установлено, что в начальной стадии процесса при 120° скорость деструкции срединного радикала ( $P_c^{\bullet} \rightarrow$  распад) и скорость накопления диметилфенилкарбина (RO<sup>•</sup>+RH→ROH+P<sub>c</sub><sup>•</sup>) пропорциональны скорости инициирования. Найдено, что между отношением скоростей инициирования и деструкции  $w_i/w_d$  и обратным значением концентрации полимера 1/[RH] при  $w_i=\text{const}$  соблюдается строгая линейность, являющаяся подтверждением предложенной кинетической схемы инициированной термической деструкции в инертной среде.

Пиролиз полиолефинов, в частности полиизобутилена (ПИБ), изучен довольно подробно [1]. В работе [2] показано, что при разложении ПИБ солевые комплексы типа Me[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>3</sub>] при 350–360° проявляют термокаталитический эффект. Выход легких продуктов термодеструкции (до пентамера) при этом увеличивается. Установлено также, что в присутствии различных инициирующих агентов вязкость раствора ПИБ при 110° заметно снижается [3].

Цель настоящей работы — изучение кинетики и механизма инициированной термической деструкции ПИБ и его сополимеров со стиролом и *n*-хлорстиролом в инертном растворителе — трихлорбензоле. Следует отметить, что эти полимеры представляют практический интерес в производстве загущенных смазочных масел.

ПИБ и его сополимеры были получены полимеризацией изобутилена и смеси со вторым сомономером в присутствии AlCl<sub>3</sub> в растворе хлористого метила при –80° [4]. Полимеры переосаждали изопропиловым спиртом из раствора *n*-гептана и сушили в вакууме при 40–50°.

Среднечисленные молекулярные массы ПИБ и сополимеров составляли 78 000 и 80 000–83 000 соответственно.

Для сополимеров с фиксированным составом среднюю молекулярную массу звена определяли по формуле

$$\bar{M}_{\text{зв}} = \frac{c_1 m_1 + c_2 m_2}{100}, \quad (1)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — содержание изобутиленовых и стирольных звеньев в сополимере, мол.%;  $m_1$  и  $m_2$  — их соответствующие молекулярные массы.

Трихлорбензол очищали от примесей [5] путем многократного встрахивания с концентрированной серной кислотой и последующей перегонкой при 213°.

Перекись кумила была дважды перекристаллизована из этанола ( $T_{\text{пл}}=39^\circ$ ). Согласно данным работы [6], константа скорости инициирования перекиси кумила при 110–140° равна

$$\lg k_i = (13,5 \pm 1,0) - \frac{32\,000 \pm 2\,000}{RT} \quad (2)$$

Термическую деструкцию указанных полимеров в растворе трихлорбензола проводили на барботажной газометрической установке, предложенной для окислительной деструкции [6], в токе очищенного аргона. Сущность метода заключается в том, что в реактор заливали определенный объем раствора и в течение 15 мин при комнатной температуре продували аргоном, затем нагревали до необходимой температуры и подавали рассчитанное количество перекиси кумиля. Через определенные промежутки времени отбирали пробы и разбавляли их бензолом. После осаждения полимера изопропиловым спиртом определяли среднечисленную молекулярную массу в толуоле.

Число разрывов связей, приходящихся на одну макромолекулу, рассчитывали по формуле [7]

$$S = \frac{\bar{M}_0}{\bar{M}} - 1 \quad (3)$$

По тангенсу угла наклона касательной, проведенной к началу координат зависимости  $S$  от времени деструкции, находили начальную скорость деструкции  $w_d$ .

В основу количественного изучения механизма инициированной термической деструкции положено исследование зависимости начальной скорости деструкции от скорости инициирования  $w_i$ .

В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость начальных скоростей деструкции ПИБ и сополимера изобутилена с 24,5 вес. % *n*-хлорстирола от скорости инициирования при концентрации полимера 5 вес. % и при 120°. Как видно из этого рисунка, скорость деструкции пропорциональна скорости инициирования, что свидетельствует о мономолекулярном распаде макрорадикалов.

Значения коэффициентов пропорциональности  $b$ , найденные из рис. 1, а также кинетические параметры  $k_2/k_1$  и  $E_{af}$  инициированной термической деструкции ПИБ и сополимеров в растворе трихлорбензола приведены ниже.

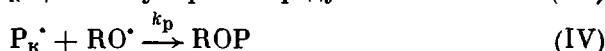
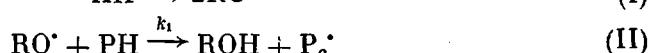
| Полимер  | ПИБ   | сополимер изобутилена со стиролом | сополимер изобутилена с <i>n</i> -хлорстиролом |
|--|-------|-----------------------------------|--|
| Содержание стирольного мономера в сополимере, вес. % | —     | 25,4                              | 24,5   |
| $b$  | 0,45  | 0,35                              | 0,35   |
| $k_2/k_1$ , моль/л                                   | 2,1   | 2,6                               | 2,4  |
| $E_{af}$ , ккал/моль                                 | 20,47 | 21,21                             | 22,85  |

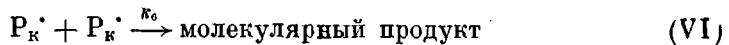
В ходе эксперимента методом хроматографического анализа была фиксирована начальная скорость накопления диметилфенилкарбина (PH+RO<sup>·</sup> → ROH+P<sub>c</sub><sup>·</sup>) при инициированной термической деструкции ПИБ.

Как видно из рис. 2, между скоростью накопления диметилфенилкарбина (w<sub>kon</sub>) и скоростью инициирования также соблюдается строгая линейность.

Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что в пределах ошибки эксперимента скорость деструкции близка к скорости накопления спирта.

Таким образом, на основании изложенных экспериментальных данных можно составить следующую кинетическую схему инициированной термической деструкции исследуемых полимеров в инертном растворителе — трихлорбензоле:





где ПК – перекись кумиля, РН – полимерная молекула,  $P_c^{\cdot}$ ,  $P_k^{\cdot}$  – срединные и концевые макрорадикалы соответственно, а  $k_i$ ,  $k_1$ ,  $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_2$  и  $k_6$  – константы вышеуказанных элементарных реакций.

Инициирование процесса по стадии (II) в присутствии перекиси кумиля ведет к образованию почти исключительно срединных или околосрединных макрорадикалов.

Разрыв полимерной цепи (II) в результате распада срединного макрорадикала  $P_c^{\cdot}$  приводит к образованию двух соизмеримых по величине ос-

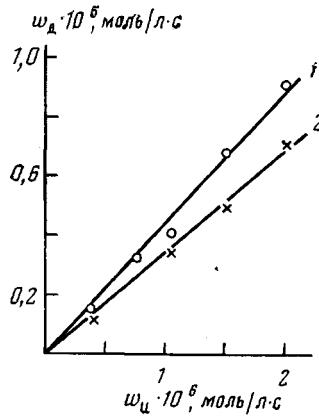


Рис. 1

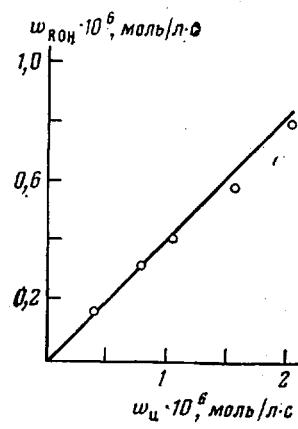


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости термической деструкции полимеров от скорости инициирования в 5%-ном растворе трихлорбензола при 120°; 1 – ПИБ, 2 – сополимер изобутилена с *n*-хлорстиролом

Рис. 2. Зависимость скорости накопления диметилфенилкарбинола от скорости инициирования при термической деструкции ПИБ в 5%-ном растворе трихлорбензола при 120°.

колков, один из которых всегда будет иметь свободную валентность у конца цепи. В среде инертного растворителя превращением концевого макрорадикала в срединный путем его взаимодействия с соседней макромолекулой можно пренебречь. Это подтверждается, в частности, экспериментальными данными, где  $w_d \approx w_{ROH}$  (рис. 1 и 2), хотя в расплаве имеет место такое превращение [8]. Рекомбинацией срединных макрорадикалов (II) можно также пренебречь (экспериментально это подтверждается отсутствием спивки).

По данным УФ-спектрального анализа по содержанию оксикумилы RO<sup>·</sup> в деструктированных образцах ПИБ показано, что скорость рекомбинации стадии (IV)  $w_{ROH} \approx 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$  при  $w_u = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$  и 120°.

Таким образом, путем измерения среднечисленной молекулярной массы фиксируется только разрыв полимерной цепи (III), скорость которого равна

$$w_d = k_d [P_c^{\cdot}] \approx k_i [RO^{\cdot}] [PH] \quad (4)$$

В стационарных условиях можно написать следующую систему дифференциальных уравнений баланса радикалов [RO<sup>·</sup>], [P<sub>c</sub><sup>·</sup>] и [P<sub>k</sub><sup>·</sup>]:

$$\frac{d[RO^{\cdot}]}{dt} = w_u - k_i [RO^{\cdot}] [PH] - k_p [RO^{\cdot}] [P_k^{\cdot}] - k_2 [RO^{\cdot}] \quad (5)$$

$$[\text{RO}^{\cdot}] = \frac{w_{\text{и}}}{k_1[\text{PH}] + k_p[\text{P}_c^{\cdot}] + k_2} \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{P}_c^{\cdot}]}{dt} = k_1[\text{PH}][\text{RO}^{\cdot}] - k_d[\text{P}_c^{\cdot}] \quad (7)$$

$$[\text{P}_c^{\cdot}] = \frac{k_1[\text{RO}^{\cdot}][\text{PH}]}{k_d} \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{P}_c^{\cdot}]}{dt} = k_d[\text{P}_c^{\cdot}] - k_p[\text{P}_c^{\cdot}][\text{RO}^{\cdot}] - k_s[\text{P}_c^{\cdot}]^2 \quad (9)$$

Выражением  $k_s[\text{P}_c^{\cdot}]^2$  можно пренебречь, тогда

$$[\text{P}_c^{\cdot}] = \frac{k_s[\text{P}_c^{\cdot}]}{k_p[\text{RO}^{\cdot}]} = \frac{k_1}{k_p} [\text{PH}] \quad (10)$$

Подставляя значения радикалов  $[\text{P}_c^{\cdot}]$ ,  $[\text{RO}^{\cdot}]$  и  $[\text{P}_c^{\cdot}]$  в уравнение (4), получим

$$w_{\text{д}} = w_{\text{и}} \frac{k_1[\text{PH}]}{2k_1[\text{PH}] + k_2} \quad (11)$$

Согласно уравнению (11), при постоянной концентрации полимера скорость деструкции пропорциональна скорости инициирования, что подтверждено экспериментально (рис. 1).

После преобразования уравнения (11) получим

$$\frac{w_{\text{и}}}{w_{\text{д}}} = 2 + \frac{k_2}{k_1[\text{PH}]} \quad (12)$$

Графическая обработка экспериментальных данных по уравнению (12) представлена на рис. 3. Как видно из рисунка, зависимость отношения скоростей инициирования и деструкции ( $w_{\text{и}}/w_{\text{д}}$ ) от обратного значения концентрации полимера в растворе трихлорбензола

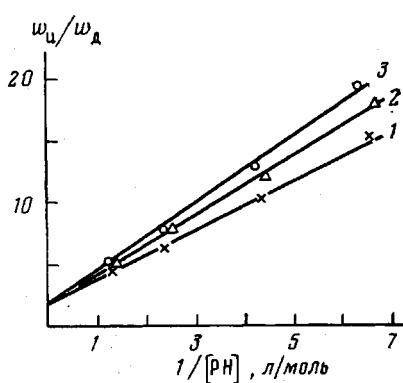


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость отношения скоростей инициирования и деструкции от обратного значения концентрации полимера в растворе трихлорбензола:

1 — ПИБ; 2 — сополимер изобутилена с *n*-хлорстиролом, 3 — сополимер изобутилена со стиролом; 140°,  $w_{\text{i}}=5,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с

Рис. 4. Зависимость  $\lg w_{\text{д}}$  от обратной температуры для сополимера изобутилена с *n*-хлорстиролом

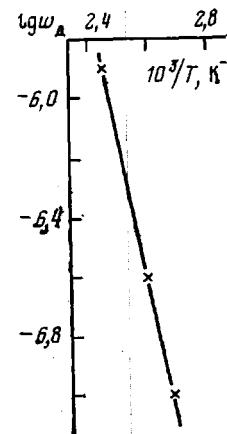


Рис. 4

концентрации полимеров ( $1/[PH]$ ) при  $140^\circ$  и  $w_i=5,2 \cdot 10^{-6}$  моль/л·с строго линейна. Это является важным аргументом, подтверждающим предложенную кинетическую схему механизма инициированной термической деструкции ПИБ и сополимеров. По тангенсу угла наклона были вычислены отношения констант  $k_2/k_1$ , значения их приведены выше. Как видно, константы для исследуемых полимеров при равных прочих условиях имеют близкие значения.

Эффективная энергия активации инициированной деструкции полимеров, найденная из зависимости  $\lg w_d$  от  $1/T \cdot 10^3$  (рис. 4), в случае сополимеров несколько выше по сравнению с ПИБ.

Выражаем глубокую благодарность Е. Т. Денисову за участие в обсуждении полученных результатов.

Азербайджанский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
19 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967.
2. Ю. А. Сангалов, Ю. А. Прочухан, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., В20, 689, 1978.
3. А. М. Романов, Б. А. Долгоплоск, Б. А. Ерусалимский, Докл. АН СССР, 105, 298, 1955.
4. З. А. Садыхов, Ф. М. Алиев, Ученые записки Азгосуниверситета, серия хим. наук, 2, 18, 1971.
5. А. Вайсбергер, Органические растворители, «Наука», 1965.
6. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Пиогровский, Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Черноголовка, 1976, стр. 23.
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 103.
8. И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 529, 1972.

---

#### INITIATED THERMAL DEGRADATION OF POLYISOBUTYLENE AND ITS COPOLYMERS IN TRICHLOROBENZENE SOLUTION

Sadykhov Z. A., Kulieva S. R.

#### Summary

The method of the quantitative study of thermal degradation of polyisobutylene and its copolymers with styrene and *p*-chlorostyrene in trichlorobenzene solution in presence of cumyl peroxide at 110-140° has been worked out. It was shown that in the initial stage of the process at 120° the rate of the degradation and the rate of dimethylphenylcarbynyl accumulation were proportional to the rate of the initiation. The linear relation between ratio of initiation and degradation rates ( $w_i/w_d$ ) and inverse value of polymer concentration ( $1/[PH]$ ) at  $w_i=\text{const}$  was found. This fact confirms the proposed kinetic scheme for the initiated thermal degradation in inert medium.

---