

УДК 541(64+127)

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ  
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА**

*Лемаев Н. В., Курбатов В. А., Лиакумович А. Г.*

Изучены закономерности накопления карбонильных групп при окислении полизопрена и распада его гидроперекисей. Показано, что карбонильные группы образуются на стадии продолжения цепи в результате превращения алькоксильного радикала. Оценены кинетические параметры отдельных элементарных реакций. Сделан вывод, что основной причиной низкой термостабильности полизопренового каучука являются высокие значения констант скорости элементарных реакций процесса окисления.

Полидиены значительно уступают по термостабильности полиолефинам. Визуальные наблюдения показывают, что в отсутствие антиоксидантов полизопреновый каучук начинает «течь», даже при комнатной температуре. Этот процесс усугубляется присутствием циглеровского катализатора полимеризации. Полиолефины, например полизтилен претерпевают заметную деструкцию лишь при более высоких температурах ( $200^\circ$ ) [1].

Причины низкой стабильности полидиенов до сих пор остаются неясными, что связано с отсутствием однозначных представлений о механизме деструкции и кинетических параметрах этого процесса. Существует предположение, что распад макромолекул происходит либо в результате превращения алкоксильного радикала, образующегося из перекисного [2], либо при превращении гидроперекисей [3].

Каучук получали полимеризацией изопрена на катализаторе Циглера – Натта (мольное соотношение  $TiCl_4 : Al(\text{трет}-C_4H_9)_3 = 1 : 1$ ). Исследовали два типа образцов: А – содержащий неразрушенный (катализитический) комплекс, Б – катализатор предварительно разрушали избытком этилового спирта. Каучук имел следующие характеристики: молекулярная масса  $\sim 8 \cdot 10^5$ , зольность 0,3%, содержание геля  $\sim 2\%$ .

За кинетикой накопления карбонильных групп следили методом ИК-спектроскопии по амплитуде абсорбции в области волновых чисел  $1720 \text{ см}^{-1}$ . Абсолютную концентрацию определяли по количеству образующегося гидразона в растворе окисленного полизопрена (ПИ) в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина [4] с последующим построением калибровочной зависимости амплитуды  $I$  – концентрация. Окисление проводили на воздухе в пленках каучука одинаковой толщины.

Гидроперекись получали путем окисления образца полизопрена Б и количественно определяли иодометрически [5]. Кинетику ее распада снимали в термостатированных условиях в отсутствие кислорода. Начальную концентрацию варьировали в интервале  $(3-10) \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$ .

Кинетические кривые накопления карбонильных групп носят自動ускоренный характер и в случае образца А спрямляются в логарифмических координатах  $\lg I - \lg t$  (рис. 1), причем тангенс угла наклона составляет  $1,7-1,8$ , т. е. карбонильные соединения образуются во времени практически по параболическому закону  $[\text{C=O}] = k_b t^2$  ( $k_b$  – эффективная константа скорости). Энергия активации  $E_b$ , оцененная в интервале температур  $20-60^\circ$ , оказалась равной  $9,1 \pm 1 \text{ ккал/моль}$ . В случае образца Б суммарная скорость окисления значительно меньше и реализуется линейная зависимость  $I/t = k_b' + k_b'' t$  (здесь  $k_b'$  и  $k_b''$  – эффективные константы) (рис. 2).

Значения эффективных констант скорости образования карбонильных групп приведены ниже.

$T^{\circ}$	20	40	60
$k_D \cdot 10^{11}, \text{ моль/кг}\cdot\text{с}^2$	1,5	3,7	10,0
$k_D' \cdot 10^9, \text{ моль/кг}\cdot\text{с}$	3,5	7,3	67,2
$k_D'' \cdot 10^{13}, \text{ моль/кг}\cdot\text{с}^2$	1,1	7,3	37,5

Было найдено  $E_D' \approx E_D'' \approx 18,2 \text{ ккал/моль}$ .

Гидроперекисные группы при термическом распаде расходуются по закону первого порядка. Аррениусовское выражение для константы скорости этого процесса в интервале температур 53–92° имеет следующий вид:  $k_i^B = 1,8 \cdot 10^7 \exp(-18600 \pm 1000/RT) \text{ с}^{-1}$ .

Это выражение практически идентично найденному в работе [3] для гидроперекисных групп, полученных механодеструкцией перекисных вул-

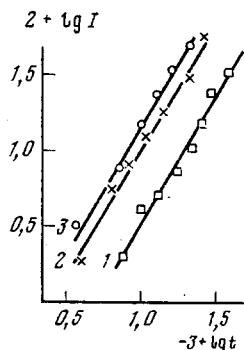


Рис. 1

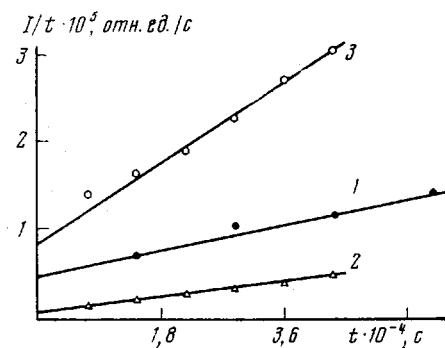


Рис. 2

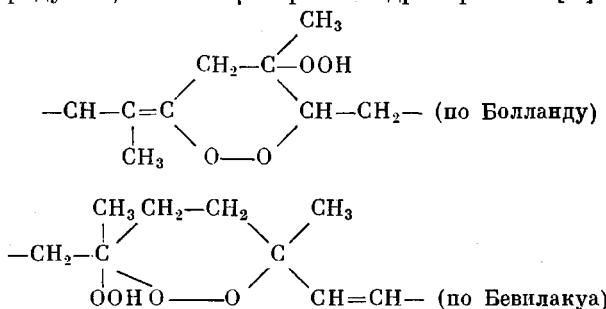
Рис. 1. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых накоплений карбонильных групп при окислении полизопренового каучука (образец А): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60°

Рис. 2. Зависимость скорости накопления карбонильных групп во времени при окислении полизопренового каучука (образец Б): 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60°. Для прямой 1 ордината  $I/t \cdot 10^5$

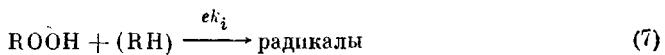
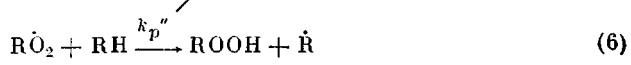
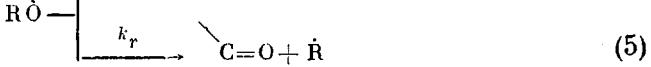
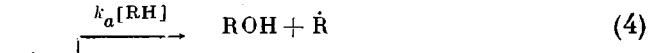
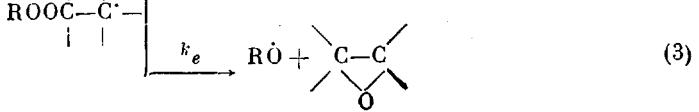
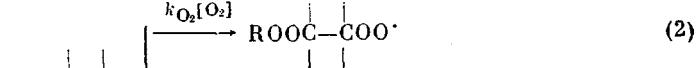
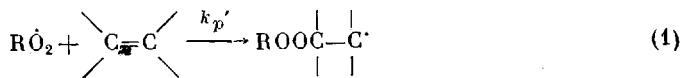
канализаторов ПИ. Таким образом, кинетически́е закономерности термическо́го превращения гидроперекисей ПИ не зависят от способа их получения и от наличия вулканизационной сетки.

Такие факты, как нулевой порядок по кислороду при окислении ПИ [6], отсутствие гелеобразования в отличие от термодеструкции [7], высокая растворимость кислорода по сравнению с полиолефинами [8] позволяют считать, что основным типом радикалов, ведущих кинетические цепи окисления, являются перекисные.

В отличие от прочих углеводородных субстратов при окислении полидиенов образуются сугубо индивидуальные соединения. Помимо традиционных карбонил-, гидроксилсодержащих продуктов (спиртов) образуются эпоксидные продукты, а также  $\beta$ -пероксигидроперекиси [7]



В целом механизм окисления можно представить следующей принципиальной схемой [2, 7]:



где RH — полимер,  $e$  — вероятность образования радикалов при распаде гидроперекисей,  $k$  — константы скорости реакции элементарных стадий.

Таким образом, кинетика окисления полидиенов может быть описана в рамках известных зависимостей радикально-цепных реакций окисления.

Если предположить, что карбонильные группы образуются в результате превращений перекисного радикала и гидроперекисей (реакции (5), (7) и (8)), то можно записать

$$\frac{d[C=O]}{dt} = k_d[R\dot{O}_2] + k_d'[R\dot{O}_2]^2 + k_d''[ROOH]$$

( $k_d$  — брутто-константы скорости образования  $C=O$ ).

В общем случае  $w_i = w_i^0 + ek_i [ROOH]$ , где  $w_i$  — суммарная скорость инициирования,  $w_i^0$  — постоянная скорость образования радикалов,  $ROOH$  — текущая концентрация гидроперекиси.

Рассмотрим случай, когда  $w_i^0 \ll ek_i [ROOH]$ , т. е. основным источником инициирующих радикалов является образующаяся гидроперекись. Тогда

$$[R\dot{O}_2] = \left( \frac{w_i}{k_t} \right)^{0.5} = \frac{\alpha ek_p k_i [RH] t}{2k_t},$$

$$[ROOH] = \frac{ek_i}{k_t} \left( \frac{\alpha k_p [RH]}{2} t \right)^2 [9],$$

где  $\alpha$  — доля поглощенного кислорода, перешедшего в гидроперекись,  $k_p$  — брутто-константа скорости продолжения цепи.

Подставляя соответствующие выражения для  $[R\dot{O}_2]$  и  $[ROOH]$ , получим

$$\frac{d[C=O]}{dt} = \left( \frac{\alpha ek_i k_p [RH]}{2k_t} \right)^2 t \left( \frac{2k_d k_t}{\alpha ek_i k_p t} + k_d' + \frac{k_d'' k_t}{k_i \alpha} \right)$$

На начальных стадиях окисления при достаточно малых  $t$

$$\frac{d[C=O]}{dt} = \frac{\alpha ek_d k_i k_p [RH]}{2k_t} t$$

Интегрируя это выражение, находим

$$[C=O] = \frac{\alpha e k_d k_i k_p [RH]}{4k_t} t^2$$

Такая зависимость, как мы видели, выполняется для образца А. Следовательно, накопление карбонильных групп осуществляется на стадии продолжения цепи в режиме вырожденного разветвления. Эффективная константа скорости  $k_D$  оказывается равной  $\alpha e k_d k_i k_p [RH]/4k_t$ .

Проанализируем второй случай, когда  $w_i^0$  соизмерима с  $e k_i [ROOH]$ . Скорость накопления карбонильных групп будет равна

$$\frac{d[C=O]}{dt} = k_d \left( \frac{w_i^0 + e k_i [ROOH]}{k_t} \right)^{0.5}$$

В этих условиях

$$[ROOH] = \frac{\alpha k_p}{2} \left( \frac{e k_i}{k_t} \right)^{0.5} [RH]^{1.5} t \times \\ \times \left[ \frac{\alpha k_p}{2} \left( \frac{e k_i}{k_t} \right)^{0.5} [RH]^{0.5} t + \left( \frac{w_i^0}{e k_i [RH]} \right)^{0.5} \right]$$

При подстановке этого выражения в предыдущее имеем

$$\frac{d[C=O]}{dt} = k_d \left( \frac{w_i^0}{k_t} \right)^{0.5} + \frac{\alpha e k_d k_i k_p [RH]}{2k_t} t$$

Данное уравнение после интегрирования отвечает эмпирической зависимости, полученной для образца Б. Откуда

$$k_D' = k_d \left( \frac{w_i^0}{k_t} \right)^{0.5}, \quad k_D'' = \frac{\alpha e k_d k_i k_p [RH]}{4k_t}$$

Константы  $k_D$  и  $k_D''$  идентичны по смыслу, однако, количественно  $k_D > k_D''$ , например, при  $60^\circ$  в  $\sim 30$  раз.

Как мы упоминали, в состав образца А входит неразрушенный катализатор полимеризации. Влияние ионов металлов переменной валентности на окисление (здесь  $Ti^{n+}$ ) обычно оказывается в реакции распада гидроперекисей. На этом основании можно сделать вывод, что причиной вырожденно-разветвленного режима деструкции и более высоких его скоростей в случае образца А является присутствие в нем реакционноспособных соединений титана, которые, однако, практически полностью \* теряют свою активность при взаимодействии со спиртом. В таком случае  $E_i^B - E_i^A = E_D'' - E_D \approx 9.2 \text{ ккал/моль}$ . Используя найденное значение  $E_i^B$ , получаем  $E_i^A = 9.5 \text{ ккал/моль}$ . Поскольку  $k_D'/k_D'' = 4(k_t w_i^0)^{0.5}/\alpha e k_p k_i [RH]$ , то можно записать  $E_D' - E_D'' = 0.5E_i^0 + 0.5E_i^B - E_i^A - E_i^B \approx 0$ . По данным работы [10],  $E_p - E_t = 8.1 \text{ ккал/моль}$ . Полагая, что  $E_t \approx 2 \text{ ккал/моль}$ , находим  $E_i^0 \approx 55.4 \text{ ккал/моль}$ . Это значение достаточно близко к энергии активации пиролиза ПИ. Можно предположить, что инициирующие радикалы могут образовываться в каучуке также за счет его термической деструкции.

Далее, для образца Б можно записать  $E_d^B = -0.5E_i^0 + 0.5E_i^B + 18.2 \approx -8.5 \text{ ккал/моль}$ , либо  $E_d^B = 18.2 - E_i^B - E_p + E_t \approx -8.5 \text{ ккал/моль}$ . Для образца А  $E_d^A = 9.1 - E_i^A - E_p + E_t \approx -8.4 \text{ ккал/моль}$ .

Таким образом, наблюдается хорошее совпадение энергий активации деструкции перекисного радикала для двух различных образцов. Этот факт однозначно свидетельствует о непротиворечивости предлагаемого кинетического описания и формального механизма.

Однако отрицательное значение  $E_d$  позволяет считать, что эта величина является эффективной. Действительно, в соответствии с вышеприводимой

\* Об этом свидетельствует и совпадение кинетических параметров распада гидроперекисей, оцененных как в настоящей работе, так и в работе [3].

схемой в случае образования карбонильных групп на стадии алcoxильного радикала получаем

$$k_d = \frac{k_r k_e k_p' [RH]}{(k_r + k_a [RH]) (k_{O_2} [O_2] + k_e)}$$

В настоящее время не имеется возможности оценить энергии активации констант скорости, входящих в это уравнение, тем более в условиях твердой фазы. Можно лишь полагать, что ответственным за отрицательное значение  $E_d$  является в первую очередь энергия активации константы скорости отрыва атома водорода алcoxильным радикалом. Хотя с увеличением температуры  $k_d$  будет уменьшаться, тем не менее общая скорость процесса будет расти.

Таким образом, очевидно, карбонильные группы образуются в основном в результате мономолекулярного превращения радикалов, продолжающих кинетические цепи ( $RO_2$  (вероятнее  $RO$ )). Эта реакция может протекать лишь с разрывом макромолекулы. Следовательно, число образующихся групп  $C=O$  эквивалентно числу актов деструкции, а полученные константы являются константами скорости деструкции.

Для выяснения причин низкой термической стабильности полизопрена по сравнению с полиолефинами, например полипропиленом (ПП), проведем сопоставление констант  $k_p$ ,  $k_i$ ,  $k_t$ ,  $k_d$ .

**Константы  $k_p$  и  $k_t$ .** Относительная константа скорости продолжения цепи  $k_p [RH]/k_i^{0.5}$  была оценена для ПИ Пиотровским [6] и оказалась равной при  $80^\circ 75 \cdot 10^{-2}$  (моль/кг·с)<sup>0.5</sup>. Для аморфного полипропилена приводится значение  $\sim 1,2 \cdot 10^{-2}$  [11].

**Константа  $k_t$ .** При  $80^\circ$  для ПИ можно вычислить  $k_t \sim 10^{-4}$ , для ПП —  $7 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$  [12].

**Константа  $k_d$ .** В случае ПП  $k_d$  была оценена на основе данных работы [13] ( $115^\circ$ ) как  $w_s/(w_i/k_t)^{0.5}$  ( $w_s$  — скорость деструкции).

При использовании  $k_t \approx 10^6 \text{ кг/моль·с}$  [11]  $k_d$  оказалась равной  $\sim 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ .

Для ПИ  $k_d = \frac{4k_D k_t}{\alpha e k_p k_i [RH]}$ . Из работы [6] можно вычислить  $\alpha \approx 1,7 \cdot 10^{-2}$ . Приблизительно оценено значение  $k_t^A \approx 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ . Экстраполированное к  $115^\circ$  значение  $k_D$  составляет  $4 \cdot 10^{-10} \text{ кг/моль·с}^2$ . Предполагая  $e = 10^{-2} - 10^{-1}$ ,  $k_t \sim 10^6 \text{ кг/моль·с}$ ,  $\frac{k_p}{k_i^{0.5}} [RH] \approx 10^6$  (моль/кг·с)<sup>0.5</sup>, находим  $k_d \approx 2,8 \cdot 10^{-(1-2)} \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что основной причиной, обусловливающей низкую термостабильность полизопрена являются высокие значения элементарных констант скорости процесса окисления: распада гидроперекисей и продолжения кинетической цепи.

Авторы признательны Р. А. Алиулловой и Р. А. Шамсиевой за помощь при проведении эксперимента.

Казанский химико-технологический  
инstitut им. С. М. Кирова  
Производственное объединение «Нижнекамскнефтехим»

Поступила в редакцию  
16 XI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Г. Паверман, Г. Н. Кашина, М. С. Акугин. Высокомолек. соед., Б19, 808, 1977.
2. J. L. Morand, Rubber. Chem. Technol., 50, 373, 1977.
3. С. М. Кавун, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., Б17, 388, 1975.
4. В. Г. Баранова, А. Г. Панков, Н. К. Логинова, Методы анализа в производстве мономеров для СК, «Химия», 1975, стр 120.
5. З. Манясеек, Д. Берек, Высокомолек. соед., 3, 1104, 1961.
6. К. Б. Пиотровский, Л. М. Иванова, В. В. Пчелинцев, Т. В. Дыкина, Ж. прикл. химии, 51, 1635, 1978.

7. M. A. Golub, M. S. Pisu, L. A. Wilson, Rubber Chem. Technol., 48, 953, 1975.
  8. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А16, 1736, 1974.
  9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 120.
  10. G. D. Mendenhall, R. A. Nathan, M. A. Golub, J. Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 17, 726, 1976.
  11. J. C. W. Chien, D. S. T. Wang, Macromolecules, 8, 920, 1975.
  12. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 11, 918, 1962.
  13. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А18, 408, 1976.
- 

## KINETICS AND MECHANISM OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYISOPRENE RUBBER

*Lemayev N. V., Kurbatov V. A., Liakumovich A. G.*

### S u m m a r y

The regularities of the accumulation of carbonyl groups during the oxidation of polyisoprene and decay of its hydroperoxides have been studied. The formation of carbonyl groups during the chain propagation as a result of the transformation of alkoxy radical was proved. The kinetic parameters of elementary reactions were evaluated. It was concluded that the main reason of the low thermal stability of polyisoprene rubber is the high values of the rate constants of elementary reactions of the oxidation process.

---

---