

УДК 541.64:542.943

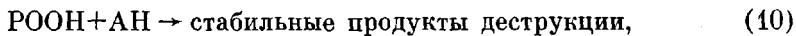
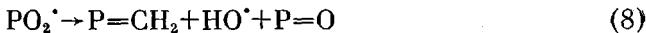
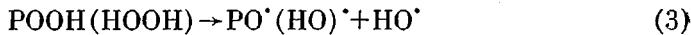
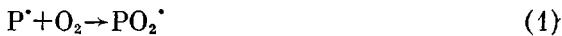
**О МЕХАНИЗМЕ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА  
В УСЛОВИЯХ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ**

**Лъев Ю. А., Сендерская Е. Е., Балашева Н. Ф.**

Исследована кинетика окислительной деструкции СКИ, стабилизированного антиоксидантами фенольного и аминного типа. Механизм деструкции в присутствии ингибиторов удовлетворительно описывается в рамках схемы, включающей разрыв полимерной цепи на стадии разрушения гидроперекиси без выхода активных свободных радикалов.

Обобщив результаты собственных исследований и работ других авторов в области окисления натурального каучука, Бевилакуа предположил, что разрыв молекулярной цепи обусловлен гомолитическим распадом полимерной гидроперекиси [1]. Для объяснения этого факта, что деструкция карбоцепных полимеров протекает как в отсутствие гидроперекисей, так и в условиях, когда гидроперекиси стабильны, был предложен механизм деструктивной изомеризации перекисного радикала [2]. Однако принятие такого механизма деструкции при ингибиранном окислении полизопрена не позволяет объяснить, почему в присутствии антиоксиданта в несколько раз уменьшается число молекул поглощенного кислорода, требующихся для того, чтобы вызвать один разрыв полимерной цепи [3, 4]. Было найдено, что ~90% всех актов деструкции полизопрена, стабилизованного антиоксидантом 2246, происходит на стадии обрыва кинетической цепи [3].

Анализ литературных данных, касающихся механизма окислительной деструкции карбоцепных полимеров в отсутствие и в присутствии антиоксидантов, позволяет предположить, что разрыв полимерной цепи при окислении стабилизированного полизопрена осуществляется главным образом на стадии разложения полимерной гидроперекиси с участием ингибитора окисления, дезактивизирующего образующиеся радикалы. Обоснованность такого предположения подтверждается результатами, полученными при исследовании кинетики окислительной деструкции ПП в присутствии ингибиторов [5]. В таком случае наиболее широко использующаяся схема окисления углеводородов и карбоцепных полимеров для ингибиранного окисления полизопрена может быть представлена следующим образом:



где RH — полимерная цепь полизопрена, AH — ингибитор окисления.

На основе этой схемы с использованием метода квазистационарных концентраций, исходя из предположения о том, что соотношения констант реакций взаимодействия кислородсодержащих радикалов с полимером и антиоксидантом (реакции (2) и (7)) практически одинаковы и примерно равны  $k_2/k_1$ , а также, пренебрегая скоростями реакций рекомбинации и изомеризации радикалов по сравнению с суммой скоростей

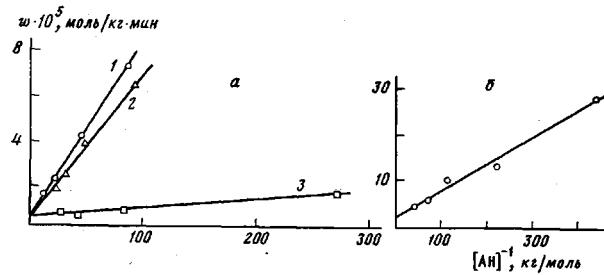


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации ионола (1), ТБ-3 (2), ДФГХ (3) (а) и неозона Д (б) на скорость деструкции СКИ при 130° в атмосфере кислорода

Рис. 2. Зависимости начальной скорости деструкции (1) и  $\text{tg} \alpha / w_0$  (2) для СКИ, стабилизированного ДФГХ, от температуры

их взаимодействия с полимером и антиоксидантом, было выведено уравнение, связывающее скорость деструкции  $w$  с концентрацией антиоксиданта

$$w = w_0 + \frac{4k_2[\text{PH}]}{k_1[\text{AH}]} w_0,$$

где  $w_0$  — скорость зарождения макрорадикалов.

При выводе уравнения не учитывалось влияние на скорость деструкции продуктов превращения ингибитора и продуктов окисления полимера. Поэтому очевидно, что оно может быть справедливо только для начальной стадии окисления каучука. Если принятая схема окисления полизопрена согласуется с механизмом его окислительной деструкции в присутствии ингибиторов и допущения, сделанные при выводе уравнения для скорости деструкции правомочны, то зависимость начальной скорости от обратной концентрации антиоксиданта должна описываться прямой линией, по величине тангенса угла наклона которой ( $\text{tg} \alpha$ ) может быть рассчитано соотношение  $k_1/k_2$ , характеризующее эффективность антиоксиданта.

Образцы каучука для исследования готовили на основе промышленного СКИ, стабилизированного 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом), который очищали от содержащегося в нем антиоксиданта двукратным переосаждением этианолом из 2%-ного раствора в толуоле. Исследуемые антиоксиданты после предварительной перекристаллизации вводили в толуольные растворы переосажденного каучука. Стабилизованный полимер выделяли из толуольного раствора испарением растворителя при комнатной температуре; следы растворителя удаляли вакуумированием.

Контроль за изменением ММ каучука вели с помощью вискозиметрического метода. Окисление навески каучука 0,06 г, измельченной на 5–7 частей, проводили в стеклянной ампуле, которую после заполнения кислородом помещали в масляную баню, где поддерживали заданную температуру с точностью  $\pm 0,2^\circ$ . После окисления в течение выбранного промежутка времени (значительно меньше продолжительности индукционного периода) навеску каучука растворяли в 10 мл толуола. Измерение вязкости раствора проводили в вискозиметре Уббелоде при 25°; концентрация полимера в растворе составляла 0,1 г/дл. Характеристическую вязкость рассчитывали по формуле, приведенной в работе [6]. Средневязкостную молекулярную массу  $M_n$  рассчитывали с использованием констант уравнения Марка – Куна – Хаувиника [7]:  $[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.745}$ . С учетом результатов работы [8]  $M_n$  рассчитывали из соотношения  $M_n = 2 M_n^0$ . Среднюю скорость деструкции находили по формуле

$$w = 10^3 (1/M_n - 1/M_n^0)/\tau,$$

где  $M$  и  $M_n$  соответственно среднечисленные ММ окисленного и исходного каучука,  $\tau$  — время окисления каучука.

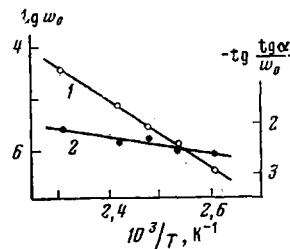


Рис. 2

На рис. 1, а представлена зависимость начальной скорости деструкции СКИ при 130° в атмосфере кислорода от концентрации антиоксидантов фенольного типа: ионола, бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил) сульфида (ТБ-3) и 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) (ДФГХ). Полученные данные показывают, что зависимость скорости деструкции полимера от обратной концентрации антиоксидантов с удовлетворительной точностью описывается прямыми линиями, экстраполяция которых до значения  $[AH]_0^{-1}=0$  приводит к пересечению их с осью ординат в одной точке, соответствующей  $w_0$ . Это позволяет с уверенностью полагать, что в условиях эксперимента исследуемые антиоксиданты фенольного типа практически не влияют на скорость зарождения макрорадикалов.

#### Кинетические параметры деструкции СКИ в условиях ингибиционного окисления при 130° в атмосфере кислорода

Ингибитор	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/кг·мин	$k_7/k_2$	Ингибитор	$w_0 \cdot 10^5$ , моль/кг·мин	$k_7/k_2$
Ионол ТБ-3	0,6±0,2 0,6±0,2	4,3·10 <sup>2</sup> 5,4·10 <sup>2</sup>	ДФГХ Неозон Д	0,6±0,2 1,5±0,6	1,2·10 <sup>4</sup> 1,4·10 <sup>3</sup>

Аналогичная линейная зависимость начальной скорости деструкции от обратной концентрации наблюдалась и при стабилизации каучука N-фенил-2-нафтиламином-неозоном Д. Однако значение  $w_0$  в этом случае оказалось в ~2 раза выше, чем при использовании в качестве ингибиторов замещенных фенолов (рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что реакции неозона Д, например  $AH + O_2 \rightarrow A^+ + HO_2^-$ , вносят заметный вклад в увеличение скорости зарождения макрорадикалов. Повышение скорости зарождения макрорадикалов в присутствии неозона Д подтверждает сделанное ранее заключение о его роли как инициатора окислительной деструкции при использовании смесей антиоксидантов для стабилизации СКИ [9].

Исследование влияния температуры на  $w_0$  окислительной деструкции СКИ, стабилизированного ДФГХ (рис. 2, прямая 1), позволило определить значение эффективной энергии активации в процессе зарождения макрорадикалов ( $136 \pm 15$  кДж/моль), которое соответствует энергиям активации, характерным для разложения гидроперекисей в углеводородной среде в присутствии ингибитора (113–164 кДж/моль [10]). Вместе с тем, как показывают данные, приведенные на рис. 2 (прямая 2), параметр  $\lg \alpha/w_0$  слабо зависит от температуры. Это также подтверждает правильность принятой схемы деструкции полимера в условиях ингибиционного окисления, поскольку известно, что разность между энергиями активации реакций продолжения цепей окисления и обрыва на ингибиторе ( $E_2 - E_1$ ) мала и для ингибиторов фенольного типа при окислении углеводородов составляет ~20 кДж/моль [11]. Рассчитанное по данным, приведенным на рис. 2, значение  $E_2 - E_1$  для окисления СКИ в присутствии ДФГХ равно  $34 \pm 12$  кДж/моль.

Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать соотношение констант  $k_7/k_2$  (таблица), которое является наиболее часто используемой характеристикой эффективности действия ингибиторов окисления. При этом полагали  $[RH] = 14,7$  моль/кг. Для ионола и ТБ-3 найденное соотношение  $k_7/k_2$  соответствует значению, характерному для ингибирования окисления СКИ антиоксидантами фенольного типа [12]. Вполне согласуется с существующими представлениями и более высокое значение  $k_7/k_2$  для неозона Д. Вместе с тем найденное значение  $k_7/k_2$  для ДФГХ, на порядок превышающее соответствующее значение для неозона Д, по-видимому, свидетельствует о протекании в присутствии ДФГХ реакций ингибирования окислительной деструкции полизопрена, не включенных в схему и не учтенных при выводе кинетического уравнения для  $w_0$ , например реакций, приводящих к увеличению длины полимерных цепей.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что механизм окислительной деструкции полиизопрена в присутствии ингибиторов удовлетворительно описывается в рамках схемы, включающей разрыв полимерной цепи на стадии разрушения гидроперекиси, которая в присутствии антиоксиданта протекает без выхода активных свободных радикалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Bewilaqua E. M.* In: Oxidation and antioxidants/Ed. Lundberg W. O. N. Y.-L.: John Wiley and Sons, 1962, v. 2, p. 857.
2. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 57, вып. 6, с. 1090.
3. Bell C. L. M., Tiller R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 7, p. 1289.
4. Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 408.
5. Шляпникова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 9, с. 529.
6. Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярновесового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 30.
7. Синтетический каучук/Под. ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1976, с. 68.
8. Пиогровский К. Б., Дыкина Т. В., Иванова Л. М., Эренбург Е. Г. Каучук и резина, 1979, № 6, с. 11.
9. Карпова Л. В., Львов Ю. А., Сендерская Е. Е., Терещенко Н. П. Каучук и резина, 1976, № 9, с. 31.
10. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 87.
11. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 527.
12. Иванова Л. М., Пчелинцев В. В., Дыкина Т. Д., Пиогровский К. Б. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 8, с. 1815.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
2.VI.1981

#### ON THE MECHANISM OF DEGRADATION OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE IN CONDITIONS OF INHIBITED OXIDATION

*L'vov Yu. A., Senderskaya Ye. Ye., Balasheva N. F.*

#### Summary

The kinetics of the oxidative degradation of synthetic isoprene rubber stabilized by phenol and amine antioxidants has been studied. The mechanism of the degradation in the presence of inhibitors is described satisfactorily in the framework of the scheme including the scission of polymer chain on the stage of hydroperoxide decomposition without the yield of active free radicals.