

УДК 541.64:542.943

МЕХАНИЗМ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ С—С ПРИ ИНИЦИИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА В МАССЕ

Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т.

Изучены кинетические закономерности поглощения O_2 и деструкции полимера при окислении пленок *цис*-1,4-полиизопрена с инициатором ДАК при 353 К. Окисление полимера протекает по цепному механизму с квадратичным обрывом цепей. Деструкция происходит в результате превращения пероксидных радикалов: $2PO_2 \rightarrow 2PO^\cdot + O_2$, $PO^\cdot \rightarrow$ распад (быстро). Быстрый распад PO^\cdot обусловлен их термической неустойчивостью из-за наличия β -пероксидной группы.

Изучению термоокислительной деструкции *цис*-1,4-полиизопрена (ПИ) посвящено большое число исследований. Среди них следует отметить работы Кузьминского [1], Фармера [2], Болланда [3], Бевилакуа [4] и Майо [5]. Предложенные ими схемы окислительной деструкции ПИ основаны на результатах химико-аналитического исследования природы мономерных продуктов окисления полиизопрена и моделирования отдельных стадий его деструкции.

Однако несмотря на достигнутые успехи, ряд важных вопросов в этой области остается нерешенным. Так, до настоящего времени окончательно не установлен механизм разрыва связей С—С материальных цепей окисляющегося ПИ [6].

В настоящей работе предпринята попытка решения этой задачи кинетическими методами. С этой целью были исследованы кинетические закономерности инициированной термоокислительной деструкции ПИ в массе.

В работе использовали безгелевый каучук СКИ-3, содержащий по данным ЯМР-спектроскопии [7] 99% *цис*-1,4-, 0,5% *транс*-1,4- и 0,5% 3,4-звеньев с $M_n=400\,000$, $[\eta]=4,5$ и плотностью 0,92 г/см³. Инициатором служил ДАК. Каучук, инициатор и антиоксидант — 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (I) и 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) (II) очищали от примесей, используя описанные ранее методики [8]. Там же приведены методики приготовления и окисления полимерных пленок и определения характеристической вязкости полимеров. Для количественной оценки реакционной способности ПИ были измерены константы скорости распада ДАК k_d и скорости инициирования k_i и рассчитана величина эффективности инициирования e .

Концентрацию полимерных гидропероксидных групп, образующихся в процессе инициированного окисления ПИ, определяли иодометрическим титрованием. При этом относительная ошибка определения концентрация [POOH] в расчете на активный кислород не превышала $\pm 30\%$. Константы скорости k_d и k_i определяли следующим образом. Навеску, содержащую известное количество ДАК (10 вес.-%), прогревали в вакууме при 80° в течение заданного времени, после чего растворяли ее в толуоле. Оптическую плотность раствора (0,4 г на 100 мл толуола) определяли на спектрофотометре СФ-8 при 348 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Константу k_d рассчитывали из кинетики падения оптической плотности растворов ПИ, подчиняющейся уравнению первого порядка. В отсутствие ингибитора $k_d=(6\pm 0,05)\cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

Константу k_i находили методом ингибиторов по периоду индукции τ окисления ПИ в присутствии ингибиторов I или II и рассчитывали по уравнению $k_i = \frac{[\ln H]_0 f}{\tau [DAK]_0}$, где $[DAK]_0$ и $[\ln H]_0$ — начальные концентрации инициатора и ингибитора соответственно, f — стехиометрический коэффициент ингибирования, который для I полагали равным 2, а для II — 2,6. Концентрацию II рассчитывали на одну независимую ингибирующую группу. Результаты измерения приведены в табл. 1. Для определения энергии активации процесса инициирования изучена зависимость k_i от температуры (табл. 2). В аррениусовой форме k_i имеет вид

$$k_i = (8,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \cdot \exp(-134 \pm 6) \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}/RT, \text{ с}^{-1}$$

Найденные значения k_d и k_i позволяют рассчитать вероятность выхода радикалов в объем при распаде одной молекулы ДАК в ПИ: $e = k_i/2k_d = 0,13$. Эта величина су-

Таблица 1

Значения $k_{\text{И}}$, полученные методом ингибиторов
 $(P_{O_2}=10^5 \text{ Па}, 80^\circ)$

Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$, моль/кг	$[DAK]_0$, моль/кг	$\tau \cdot 10^3$, с	$k_{\text{И}} \cdot 10^5$, с $^{-1}$
I	0,45	0,122	0,48	1,53
	1,13		1,20	1,54
	2,28		2,40	1,56
	4,50		6,00	1,54
II	0,45	0,122	0,60	1,59
	0,59		0,84	1,56
	1,13		1,50	1,56
	2,28		3,06	1,58
	4,50		6,30	1,52

Среднее: $k_{\text{И}} = (1,55 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Зависимость $k_{\text{И}}$ от температуры
 $(P_{O_2}=10^5 \text{ Па}, [DAK]_0=0,122 \text{ моль/кг, ингибитор II})$

T, К	$[InH] \cdot 10^3$, моль/кг	$v_{\text{И}} \cdot 10^4$, моль/кг	$k_{\text{И}} \cdot 10^5$, с $^{-1}$	T, К	$[InH] \cdot 10^3$, моль/кг	$v_{\text{И}} \cdot 10^4$, моль/кг	$k_{\text{И}} \cdot 10^5$, с $^{-1}$
353	0,59	1,90	1,56	368	4,52	10,8	8,90
358	1,18	3,39	2,78	373	8,80	21,2	17,4
363	2,36	6,83	5,60				

щественно ниже, чем в обычных растворителях (например, в бензole $e=0,5-0,6$ [9]), что обусловлено понижением молекулярной подвижности и более высокой вероятностью рекомбинации радикалов в клетке. В ПС и в ПП, например, значения e при 353 К соответственно равны 0,033 [10] и 0,05 [11].

Среднечисленную ММ исходного и деструктированного ПИ определяли по уменьшению осмотического давления раствора полимера на модифицированном осмометре Фуосса - Мида [12] с мембранный из регенерированной целлюлозы при 27°. Образцы ПИ растворяли в смеси толуола с изоамиловым спиртом (3 : 2). Смесь предварительно насыщали аргоном. Концентрация раствора определяли по сухому остатку. Из полученного 1%-ного раствора каучука готовили растворы концентраций: 0,25; 0,5; 0,75 вес.%, для каждого из которых измеряли осмотическое давление. Используя уравнение Вант-Гоффа для разбавленных растворов: $\bar{M}_n = cRT/\pi$, где π – осмотическое давление раствора ПИ, c – концентрация ПИ в смеси, графически находили \bar{M}_n .

Полидисперсность ПИ характеризовали отношением \bar{M}_v к \bar{M}_n . \bar{M}_v рассчитывали из уравнения Марка – Куна – Хаувинка: $[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^\alpha$ (по данным работы [13] для системы ПИ – бензол $K = 1,12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,78$). Было показано, что \bar{M}_v/\bar{M}_n исходного ПИ равно 2 и практически не меняется на ранних стадиях окислительной деструкции (при изменении $[\eta]$ от 4,5 до 2,0) даже в присутствии антиоксидантов. Постоянство этого отношения в выбранных условиях позволило рассчитывать \bar{M}_n , используя значения характеристической вязкости. Число разрывов связей С–С в молях на 1 кг полимера, произошедшее ко времени t , рассчитывали из уравнения

$$S = \frac{1000}{\bar{M}_{n_0}} \left(\frac{\bar{M}_{n_0}}{\bar{M}_{n_t}} - 1 \right),$$

где \bar{M}_{n_0} и \bar{M}_{n_t} – среднечисленные ММ исходного и деструктированного ПИ соответственно.

Начальную скорость деструкции v_s вычисляли как $v_s = dS/dt$ для некоторого начального периода времени t .

На рис. 1 приведена типичная кинетика поглощения кислорода, накопления гидропероксидных групп в полимере и кривая изменения его характеристической вязкости во времени. Специальными опытами было показано, что при 353–363 К окисление пленок ПИ толщиной 10–50 мкм не ограничивается диффузией кислорода в полимер. Из рис. 1 следует, что на ранних стадиях окисления ПИ только ~10% поглощенного кислорода расходуется на образование гидропероксидных групп. Этот результат согласуется с лит. данными [14] и объясняется тем, что при окислении ПИ

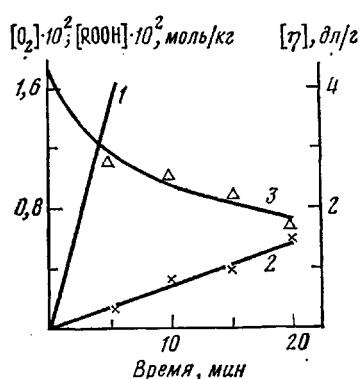


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (1), накопления гидропероксидов (2) и изменение характеристической вязкости ПИ (3) при 80° ; $[ДАК]_0=0,06$ моль/кг

Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры исходного (1) и окисленного (2) образцов ПИ

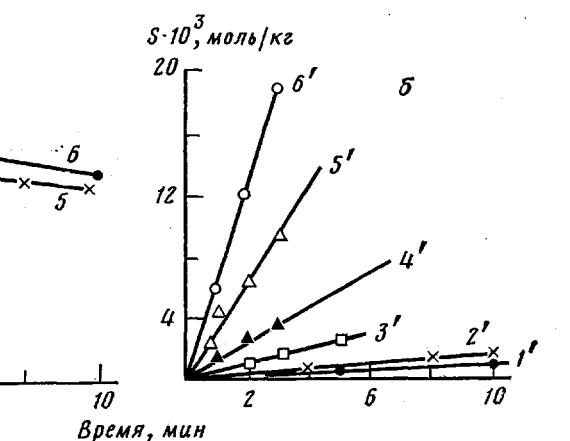


Рис. 2

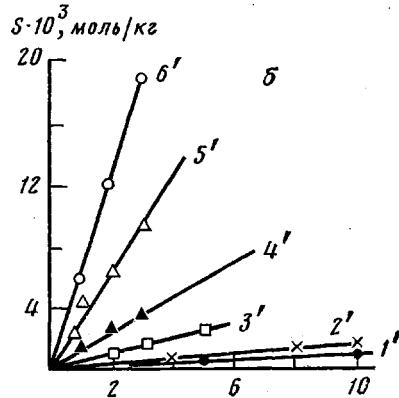
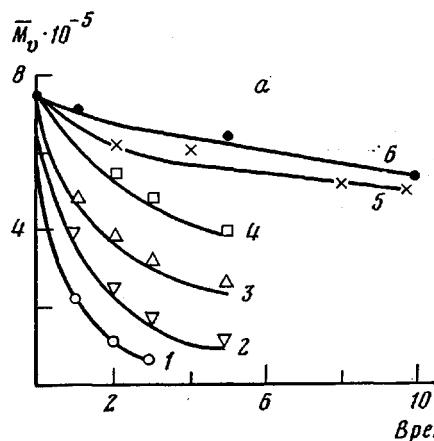


Рис. 3. Кинетика падения \bar{M}_v (а) и роста числа разрывов связей С–С (б) при окислении ПИ при 80° ; $[ДАК]_0$, моль/кг: 1, 6' – 0,122; 2, 5' – 0,061; 3, 4' – 0,03; 4, 3' – 0,015; 5, 2' – 0,006; 6, 1' – 0,003

продолжение цепи развивается по двум направлениям: по реакции внутримолекулярного присоединения пероксидного радикала по двойной связи с образованием циклического пероксида, который не титруется иодометрически, и по реакции отрыва водородного атома α -метиленовой группы с образованием гидропероксида.

Кроме гидропероксидов в малоокисленных образцах ($[\eta]=2,0$) методом ЯМР-спектроскопии (спектрометр Брукер HX-270, 20°) обнаружены пероксидные (3,72 м.д.) и эпоксидные (2,68 м.д.) группы (рис. 2).

В литературе высказывалась точка зрения о том, что деструкция ПИ происходит в результате распада гидропероксидных или пероксидных групп. Проведенные нами опыты показали, что при 353 K пероксидные группы устойчивы, деструкция не наблюдается в течение 5 ч. В то же время в условиях инициированного окисления ПИ деструкция идет с заметной скоростью (рис. 3), причем чем выше скорость инициирования, тем выше скорость деструкции. Отсюда следует, что деструкция окисляющегося ПИ связана с преобразованием пероксидных радикалов.

Для дальнейшей детализации этого вопроса была изучена зависимость скорости окисления по поглощению кислорода v_o , и скорости деструкции ПИ v_s от скорости инициирования v_i . Результаты опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические параметры окисления ПИ в атмосфере кислорода (353 К)

$[ДАК]_0$, моль/кг	$v_{ii} \cdot 10^6$, моль/кг·с	$v_{O_2} \cdot 10^4$, моль/кг·с	$v = v_{O_2}/v_{ii}$	v_{O_2}/v_{ii}	$v_s \cdot 10^6$, моль/кг·с	v_s/v_{ii}	$v_s^2 O_2/v_s \cdot 10^2$, моль/кг·с
0,003	0,045	1,28	2844	6,1	0,68	15,1	2,4
0,006	0,091	1,92	2110	6,4	1,38	15,1	2,7
0,030	0,450	4,50	1000	6,7	8,00	15,4	2,5
0,060	0,910	6,30	6,92	6,6	13,8	15,1	2,9
0,090	1,420	7,20	507	6,1	20,8	14,6	2,5
0,122	1,900	8,80	463	6,4	27,6	14,5	2,8

$$\text{Примечание. } (v_{O_2}/\sqrt{v_{ii}})_{cp} = 0,638 \pm 0,023 = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} [\text{РН}], (v_s/v_{ii})_{cp} = 15,0 \pm 0,03 = k_s/k_t.$$

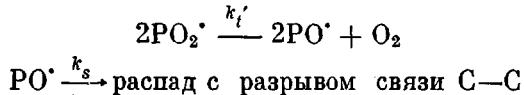
Опыты показали, что ПИ окисляется по цепному механизму с длинными цепями (500–3000 звеньев). При изменении v_{ii} в 50 раз выполняется зависимость $v_{O_2} \sim \sqrt{v_{ii}}$, что свидетельствует о квадратичном обрыве кинетических цепей. Поскольку опыты проводили при парциальном давлении кислорода 10^5 Па, для этих условий, согласно литературным данным, обрыв цепи происходит по реакции между двумя пероксидными радикалами: $2\text{PO}_2^\cdot \rightarrow \text{POOP} + \text{O}_2$ и, следовательно, скорость цепной реакции окисления

$$v_{O_2} = \frac{a_p}{\sqrt{2k_t}} \sqrt{v_{ii}},$$

где $a_p = k_p' + k_p [\text{РН}]$, k_p' – константа скорости присоединения PO_2^\cdot по двойной связи ПИ с образованием циклического пероксида, k_p – константа скорости отрыва Н от связи С–Н ПИ. Согласно нашим данным (табл. 3), в ПИ при 353 К $a_p = 0,638 \pm 0,023$ моль $^{1/2}$ кг $^{-1/2}$ с $^{-1/2}$, отношение $k_p'/k_p [\text{РН}] = 8,33$, отношение $k_p'/k_p = 122,5$ кг·моль $^{-1}$, принимая $[\text{РН}] = 14,7$ моль/кг.

В литературе по окислительной деструкции полимеров обсуждаются два механизма разрыва связи С–С с участием пероксидных радикалов. Пероксидный радикал может распадаться с разрывом связи С–С мономолекулярно [15]. В этом случае следует ожидать, что $v_s \sim v_{O_2} \sim \sqrt{v_{ii}}$, но, как видно из табл. 3, это не наблюдается.

Два пероксидных радикала могут реагировать с образованием аллоксирадикалов, подвергающихся затем деструкции [16]



С таким механизмом полученные данные хорошо согласуются: $v_s \sim v_{ii}$ и $v_s \sim v_{O_2}^2$. Отношение $v_s/v_{ii} = 15,0 \pm 0,3$, т. е. на один акт обрыва цепи приходится 15 актов образования аллоксирадикалов с их последующим распадом (табл. 3).

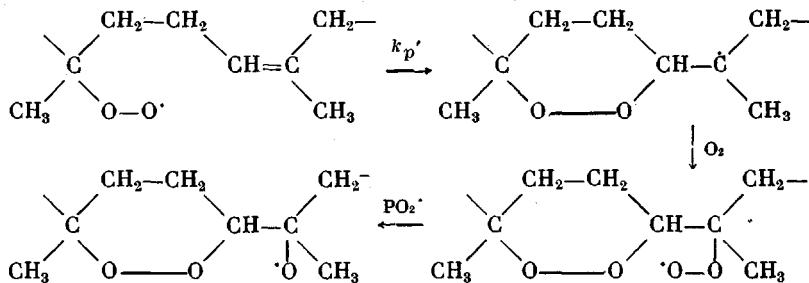
Диспропорционирование пероксидных радикалов с образованием аллоксирадикалов характерно для третичных радикалов, а именно такие радикалы образуются при окислении ПИ. Образовавшиеся радикалы PO^\cdot могут реагировать по параллельным реакциям



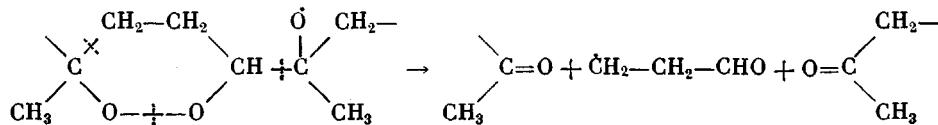
Рассматривая PO^\cdot как аллоксильный радикал, аналогичный, например, трет-бутилкисильному радикалу, можно оценить отношение констант скорости этих двух реакций. Отношение k_a/k_s для $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^\cdot$, реагирующего с *n*-бутиленом, равно 5 (по данным работы [9]: $k_{\text{толуол}}/k_s = 1,3$ и $k_{\text{бутилен}}/k_{\text{толуол}} = 4$, откуда $k_a/k_s = 5$). Отсюда $k_a[\text{ПИ}]/k_s = 5 \cdot 14,7 = 73,5$ моль/кг,

т. е. доля распавшихся PO_2^{\cdot} будет $\sim 1,4\%$, что не согласуется с $v_s/v_u = 15$ (табл. 3), т. е. эти величины расходятся на 2–3 порядка.

Объяснение этому противоречию следует искать в специфике строения радикалов PO_2^{\cdot} , возникающих при окислении ПИ. Выше уже отмечалось, что окисление ПИ сопровождается интенсивным присоединением PO_2^{\cdot} по двойным связям с образованием пероксидных мостиков.



Возникающие при диспропорционировании таких PO_2^{\cdot} радикалы PO^{\cdot} резко отличаются от обычных алcoxирадикалов по своей склонности к распаду. Распад алкильного алcoxирадикала – эндотермическая реакция: например, для распада трет-бутоксирадикала $\Delta H^{\circ}=84$ кДж/моль [17]. Алкоксильный радикал с β -пероксидной группой может распадаться с согласованным разрывом связи О–О



Такой распад экзотермичен. Если положить энергию разрыва связи С–С, равной 339 кДж/моль, связи О–О – 167 кДж/моль, а образования связи π –С–О в карбонильной группе 314 кДж/моль, то для такого распада $\Delta H=-97$ кДж/моль. Следовательно, такой распад должен идти гораздо быстрее, чем распад алкильных алcoxирадикалов. Поэтому можно принять, что $k_{ts} \gg k_a[\text{RH}]$ и положить $v_s=2k_{ts}[\text{PO}_2^{\cdot}]^2=\frac{k_{ts}}{k_t}v_u$, или $k_{ts}/k_t=v_s/v_u=15$.

Это отношение констант скорости близко к таковому для диспропорционирования трет-бутилпероксирадикалов (12,6 при 353 К [16]). Для обрыва цепей при окислении ПИ в декалине $2k_t=2 \cdot 10^5$ л/моль·с (измерена методом прерывистого освещения [18]). Приняв эту константу скорости, получаем $k_{ts}=1,5 \cdot 10^6$ кг/моль·с.

Таким образом, полученные результаты по кинетике деструкции ПИ в условиях инициированного окисления убедительно доказывают, что деструкция каучука происходит в результате быстрого распада неустойчивых алкоксипероксидных радикалов, возникающих в реакции диспропорционирования пероксидных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Гостехиздат, 1957.
2. Farmer E. H., Sundralingham A. J. Chem. Soc., 1942, № 2, p. 121.
3. Bolland J. L. Proc. Roy. Soc., 1946, v. 186, № 1006, p. 216. Bolland J. L., Hughes H. J. Chem. Soc., 1949, № 2, p. 492.
4. Bevilacqua E. M. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 1, p. 495.
5. Mayo R. R., Egger K., Irwin K. C. Rubber Chem. and Technol., 1968, v. 41, № 3, p. 271.
6. Norling P. M., Tobolsky A. V. Thermal stability of polymers / Ed. Conley R. N. Y., 1970, p. 145.
7. Хачатуров А. С., Абраменко Е. Л. В кн.: Контроль производства синтетических каучуков / Под ред. Гармонова И. В. Л.: Химия, 1980, с. 206.
8. Пчелинцев В. В., Иванова Л. М., Пиогровский К. Б., Дыкина Т. В. Ж. прикл. химии, 1978, № 10, с. 2367; № 8, с. 1815, № 7, с. 1635.

9. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
10. Карпухин О. Н., Похолок Т. В., Шляпинтох В. Я. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 22.
11. Рогинский В. А., Шанина Е. Л., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 5, с. 1167.
12. Жуков И. И., Поддубный И. Я., Лебедев А. В. Коллоидн. ж., 1948, т. 11, с. 151.
13. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 7, с. 961.
14. Gotoh M. A., Hsu M. S. Rubber Chem. and Technol., 1975, v. 48, № 5, p. 953.
15. Трофимова Н. Ф., Харитонов В. В., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 651.
16. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 62.
17. Comprehensive Chemical Kinetics, v. 16. N. Y.: Elsevier Publ. Co., 1980.
18. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc., 1951, v. 47, № 2, p. 155.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического
каучука им. С. В. Лебедева
Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 XI 1981

**MECHANISM OF THE RUPTURE OF C—C BONDS DURING INITIATED
OXIDATION OF *cis*-1,4-POLYISOPRENE IN BULK**

Pchelintsev V. V., Denisov Ye. T.

S u m m a r y

The kinetic regularities of absorption of O₂ and degradation of polymer during oxidation of *cis*-1,4-polyisoprene films with 2,2-azobisisobutyronitrile initiator at 353 K have been studied. Oxidation proceeds following the chain mechanism with square termination of chains. Degradation proceeds as a result of transformation of peroxide radicals: 2PO₂• → 2PO[•]+O₂, PO[•] → decay (quickly). The quick decay of PO[•] is related with their thermal instability being a result of the presence of β-peroxide group.