

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVII

1985

№ 6

УДК 541.64:542.952.7

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т.

Обзор

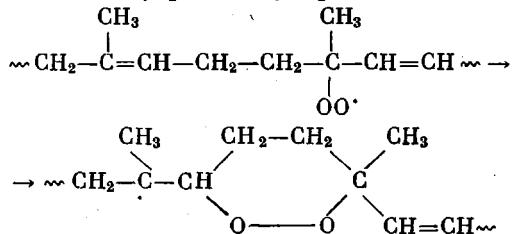
Рассмотрены экспериментальные данные по окислительной деструкции цис-1,4-полиизопрена, полибутадиена и сополимеров бутадиена и стирола. Особое внимание уделено количественным данным по деструкции каучуков при окислении и обсуждению механизма этой деструкции. Рассмотрены результаты изучения деструкции каучуков при их окислении с ингибиторами. Сформулированы нерешенные вопросы в этой области.

Широкое использование каучуков в промышленности, их сравнительно легкая окисляемость, необходимость стабилизации при переработке и эксплуатации изделий из них стимулировали исследования по окислению, деструкции и стабилизации каучуков. Исследования по кинетике окисления каучуков были начаты в 50-х годах работами Ги, Болланда, Бейтмана и позднее Бевилакуа, которыми для интерпретации результатов была успешно привлечена теория цепных реакций. По вопросам окисления и стабилизации каучуков опубликован ряд монографий и обзоров [1–13]. В последние годы получены новые экспериментальные данные, выявлены новые аспекты сложной области окисления каучуков. С точки зрения практики центральное место в проблеме окисления и стабилизации каучуков занимает вопрос о количественных соотношениях и механизме деструкции макромолекул, способах ее предотвращения. Именно в этом вопросе в последние годы получены новые результаты.

Настоящий обзор посвящен поэтому вопросам деструкции каучуков при окислении, механизму этих процессов; в обзоре систематизированы имеющиеся в этой области факты и сформулированы нерешенные вопросы.

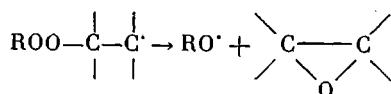
Механизм окисления полизопрена

Цис-1,4-полиизопрен (ПИ) легко окисляется как в массе, так и в растворе. Окисление протекает по цепному механизму и лимитируется скоростью реакции с мономерным звеном ПИ пероксидного радикала, который или отрывает атом Н от α -С–Н-связи, или присоединяется по двойной связи [14]. В первом случае образуется гидропероксидная группа, во втором — пероксидная группировка, чаще всего циклическая, если присоединение протекает внутримолекулярно [15–18]



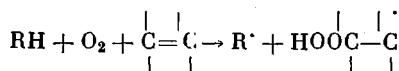
Реакция присоединения преобладает, так как на поглощенный кислород образуется ~10% титруемых иодометрически гидропероксидных групп [19]. Кроме пероксидных групп при окислении ПИ, согласно данным ПМР-спектроскопии [20], образуются эпоксидные и альдегидные группы. Эпоксидные группы могут образоваться по следующей реакции

[21]:



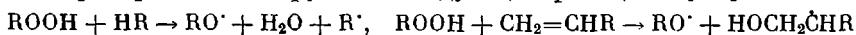
Альдегидные группы образуются, видимо, в результате распада гидропероксидных групп.

Механизм зарождения цепей в каучуках не изучен, но по аналогии с окислением углеводородов [22] можно предположить, как наиболее вероятные, следующие две реакции: $\text{RH} + \text{O}_2 + \text{HR} \rightarrow \text{R}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{R}'$ с последующим выходом радикалов из клетки и реакцией с O_2 . Тримолекулярная реакция связи $\alpha\text{-C-H}$ с O_2 предпочтительна перед бимолекулярной из-за низкой энергии такой связи C-H [22]. Возможна также тримолекулярная реакция с участием связи C=C и C-H



Для близких по строению метиллиноволеата и метиллиноволената цепи зарождаются по тримолекулярной реакции [22].

Вырожденное разветвление цепей при окислении ПИ связано с распадом гидропероксидных групп по следующим реакциям [23]:



При высоком содержании гидропероксидных групп протекает их бимолекулярный распад [23]: $\text{ROOH} + \text{HOOR} \rightleftharpoons \text{ROOH...HOOR} \rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2$.

Даже кратковременное нагревание окисленного ПИ до 403 К приводит к распаду пероксидных групп [24, 25]. Данные по кинетике распада пероксидных групп окисленного ПИ немногочисленны [26–33]. Энергия активации распада гидропероксидных групп в ПИ равна 77 кДж/моль, а в полибутадиене (ПБ) 47 кДж/моль [28]. Согласно [29], константа скорости распада гидропероксидных групп окисленного на воздухе ПИ составляет $k=1,8 \cdot 10^7 \exp(-78/RT) \text{ c}^{-1}$

Кинетика окисления полизопрена

Кинетика инициированного окисления ПИ была изучена недавно [19]; инициатором служил ДАК. Константа скорости инициирования в полимере, измеренная методом ингибиторов (по периоду индукции окисления в присутствии ионола) в диапазоне 353–373 К, равна

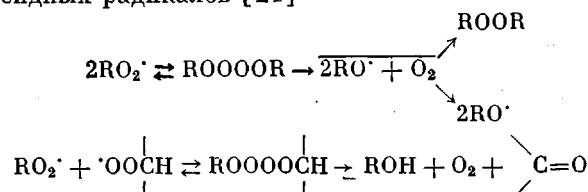
$$k_i = 8,5 \cdot 10^{14} \exp(-134/RT) \text{ c}^{-1}$$

Вероятность выхода радикалов в объем при 353 К составляет 12%, что существенно ниже, чем в растворе (40–50%). ПИ окисляется при 353 К в присутствии $3 \cdot 10^{-3} - 0,12$ моль/л инициатора цепным путем (длина цепи 3000–500 звеньев), скорость окисления $v = av_i^{1/2}$, $a = 0,64$ (моль/кг·с) $^{1/2}$. Продолжение цепи осуществляется по двум реакциям; путем внутримолекулярного присоединения по двойной связи (константа скорости k_p') и путем межмолекулярного отрыва Н со скоростью $k_p[\text{RH}]$, $[\text{RH}] = 14,7$ моль/кг. Из соотношения между поглощенным кислородом и образовавшимися гидропероксидными группами определено отношение $k_p'/k_p = 122,5$. Обрыв цепей в этих условиях ($P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па) происходит по бимолекулярной реакции между двумя пероксидными радикалами. Если предположить, что в блоке и в растворе, где $2k_t = 2 \cdot 10^5$ л/моль·с [34], обрыв цепей идет с близкими константами скорости, можно получить следующие оценки значений k_p и k_p' : $k_p = 2,1$ кг/моль·с и $k_p' = 259 \text{ c}^{-1}$.

Образование пероксидных радикалов происходит в результате очень быстрого присоединения кислорода к алкильному макрорадикалу. Согласно последним данным [35], в растворе O_2 присоединяется к R с диффузионной константой скорости $\sim 10^9$ л/моль·с. В полимере эта реакция, несомненно, лимитируется скоростью диффузии O_2 к макрорадикалу.

Рекомбинация пероксидных радикалов в окисляющемся каучуке – достаточно сложный процесс. Поскольку в результате атаки RO_2^{\cdot} на разные связи C–H мономерного звена каучука образуются радикалы разной

структуры, то в окисляющемся ПИ имеются третичные, вторичные и даже первичные пероксидные радикалы. Обрыв цепей в окисляющемся ПИ включает, таким образом, механизмы реакций как третичных, так и вторичных пероксидных радикалов [21]



В работе [36] отмечается, что по первому механизму, характерному для третичных пероксидных радикалов, могут реагировать отчасти и вторичные радикалы. Роль этой реакции в деструкции макромолекул будет рассмотрена в следующем разделе.

Роль надмолекулярной структуры подложки, на которой закреплена пленка каучука, в окислении полимера изучали в работе [37] на примере трех каучуков (табл. 1). Все окисленные пленки имели мелкоглобулярную структуру, они несколько отличаются лишь конечным размером глобул и количеством нарушений структуры. Эти нарушения отражают физический рельеф подложек, так как наблюдается прямая корреляция формы и числа нарушений структуры на окисленных пленках и подложках без полимера. Таким образом, в начале окисления происходит нарушение взаимной упорядоченности макромолекул каучука вследствие усиления их сегментной подвижности. Перестройка структуры приводит к образованию наиболее выгодных переходных состояний кислорода с полимерной цепью. Чем больше ширина лент и их плотность, чем больше неупорядоченных зон, тем легче происходит переориентация сегментов цепи.

Окисление каучука сопровождается деструкцией, которая и приводит в конечном счете к образованию мелкоглобулярной структуры — наиболее энергетически выгодной конформации деструктированной полимерной молекулы. Из данных табл. 1 следует, что в случае ПИ, ПБ и СКБП-А v при прочих равных условиях зависит от природы каучука и подложки, а также от НМС молекулярной пленки. Так, скорость окисления пленок всех трех типов каучуков на алюминиевой подложке на два порядка ниже, чем на стеклянной. Из данных табл. 1 видно, что чем выше гибкость макромолекул каучука, тем более рыхлой является форма взаимной упорядоченности макромолекул и тем больше скорость окисления каучука для каждой из подложек. Такая связь между степенью упорядоченности НМС и скоростью окисления наблюдается для одного и того же полимера на разных подложках. Таким образом, скорость термоокисления диеновых каучуков (особенно на начальной стадии этого процесса) зависит в известной мере от надмолекулярной структуры.

В работе [38] калориметрическим методом исследована кинетика термического окисления ПБ. Показано, что для ПБ, как и для ПИ, кинетическая кривая тепловыделения на стадии, протекающей с возрастающей скоростью, описывается выражением $v = v_0 e^{vt}$, характерным для автокаталитического процесса окисления. Энергия активации автокатализа составляет 59 кДж/моль. Окисление на начальной стадии (в отсутствие разветвления) характеризуется $E = 94$ кДж/моль.

Термоокислительная деструкция полизопрена

В литературе прослеживается два основных подхода в изучении механизма термоокислительной деструкции ПИ. Первый заключается в идентификации продуктов расщепления связей С—С материальной цепи каучука, моделировании деструкции через синтез и превращение промежуточных продуктов окисления и аналитическом определении природы и концентрации функциональных групп на макромолекулах полимера.

Второй заключается в изучении кинетических закономерностей термоокислительной деструкции каучука. Окисление ПИ (как природного, так и синтетического) сопровождается деструкцией его макромолекул, при-

Таблица 1

Взаимосвязь скорости термоокисления с типом подложки и надмолекулярной структурой (НМС) каучука
(383 К, $P_{O_2}=10^5$ Па)

Полимер	Подложка	Толщина полимерной пленки, мкм	Характер НМС неокисленных образцов каучука	Поперечные средние размеры НМС, мкм	v , моль/кг·с
ИИ	Алюминий	1	Ленточная	0,2	
		40	То же	0,25	0,06
	Стекло	40	»	0,5	4,60
ПБ	Алюминий	1	»	0,25	
		40	»	0,3	0,08
	Стекло	40	Рыхлая, ленточная с неупорядоченными областями	0,5	4,90
СКБП-А *	Алюминий	1	Мелкая, ленточная	0,1	
		40	Ленточная	0,2	0,03
		250	»	0,5	
	Стекло	1	Ориентированная, ленточная	0,1	
		40	Ленточная	0,4	1,40
	Тефлон	1	Ленточная, неравномерная	0,1	
		40	Глобулярная	0,02	0,02

* Альтернатный транс-1,4-сополимер бутадиена с пропиленом.

чем каждый разрыв материальной цепи приводит к образованию нескольких низкомолекулярных соединений [18] и обнаруживается вплоть до комнатных температур [39]. Среди продуктов окисления НК обнаружены [3]: двуокись углерода, ацетальдегид, метилформиат, пропиональдегид, уксусная кислота, муравьиная кислота, левулиновый альдегид, ацетон, метилацетат, метанол, метакралеин, этанол, бутанол, бутенон, вода, пиро-виноградный альдегид, гександион, γ -валеролактон. Образование такой сложной смеси продуктов указывает на протекание многостадийных последовательных и параллельных реакций распада. Первые схемы распада пероксидных соединений ПИ были предложены Болландом [16, 40] и Бевилакуа [4, 5, 41]

Схема Бевилакуа

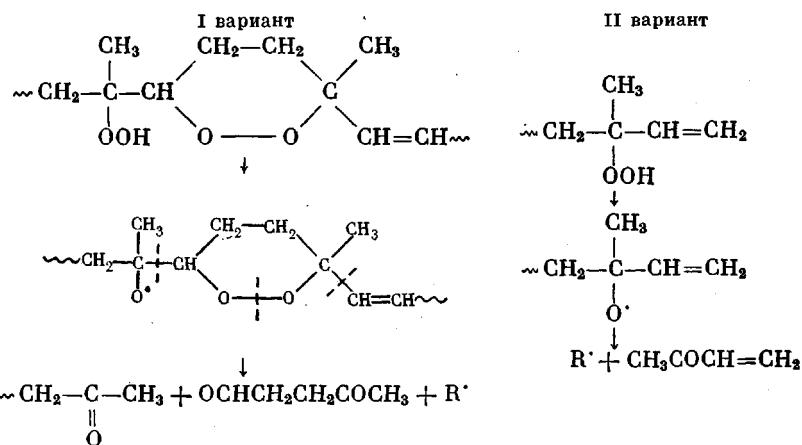
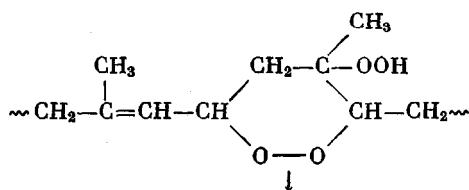
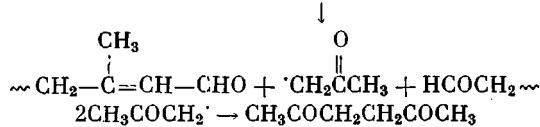
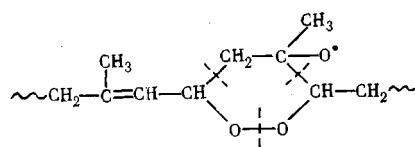


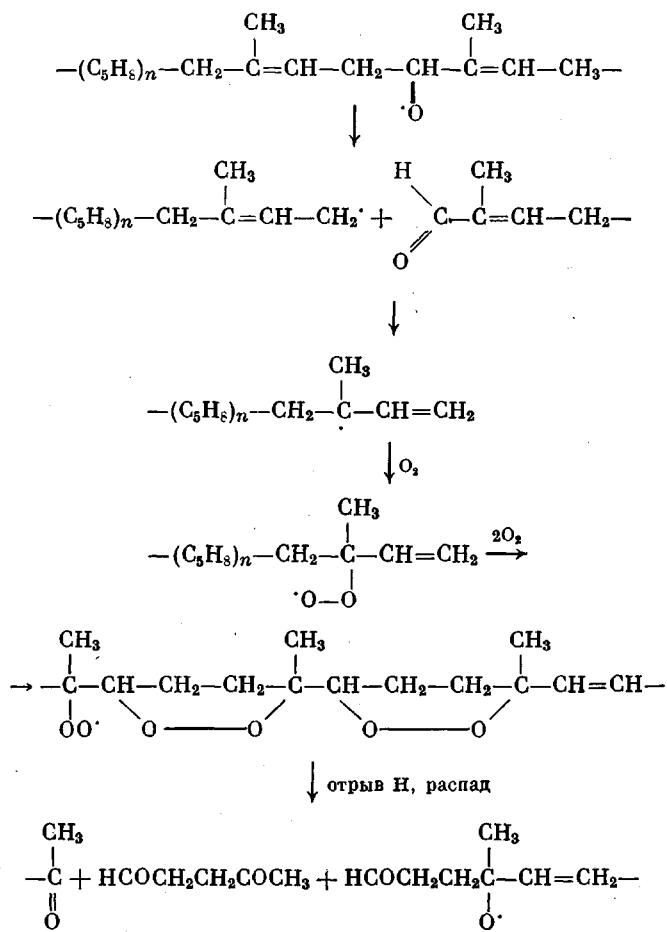
Схема Болланда



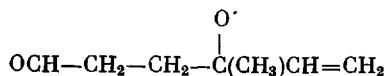


Поскольку выход 2,5-гександиона при наиболее благоприятных условиях составляет лишь небольшую долю от выхода левулинового альдегида [13, 42], можно считать, что схема Бевилакуа является основной.

Моранд [43], исследуя состав смеси летучих продуктов окислительной деструкции полизопрена с помощью ГЖХ, ЯМР- и ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии, обнаружила четыре новых соединения, концентрация которых сравнима с концентрацией левулинальдегида, метакролеина или метилвинилкетона. Идентифицированные структуры соответствовали 4-гидрокси-2-бутанолу; 4-гидрокси-4-метил-5-гексеналю, 4-метил-4-винилбутиrolактону; 5-гидрокси-6-метил-6-гептен-2-ону. Эти продукты могли образоваться в результате разрыва цепи между двумя мономерными звеньями ПИ при распаде β -алкоxильного радикала по схеме



Образующийся алcoxирадикал строения



может прореагировать со связью C—H с образованием спирта или подвергнуться распаду с образованием метилвинилкетона и (после окисления радикала $\text{OCHCH}_2\text{CH}_2\cdot$) β -оксипропионового альдегида. Алкохильный радикал может возникнуть и на метиленовой группе *b* в α -положении к двойной связи ($\sim \overset{\text{a}}{\text{CH}_2}-\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}\sim$) и давать в конечном счете новый — циклический полипероксид [44], который при разложении обычно дает кетоновый алcoxирадикал $\text{CH}_2=\overset{\cdot}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{CH}_2}-\text{C}=\text{CH}_3$.

Кетоновый алcoxирадикал, отрывая атом водорода от RH, образует γ -кетол или, претерпевая β -распад, дает метакролеин и β -кетол

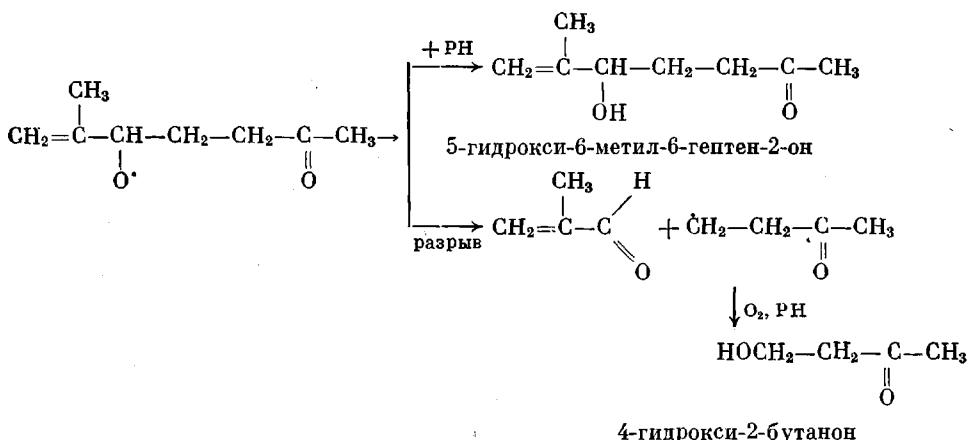
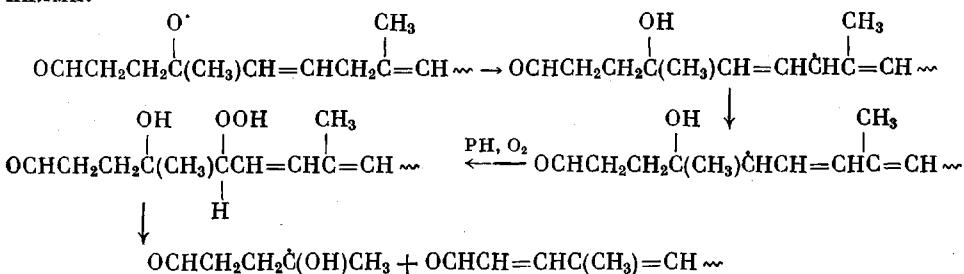
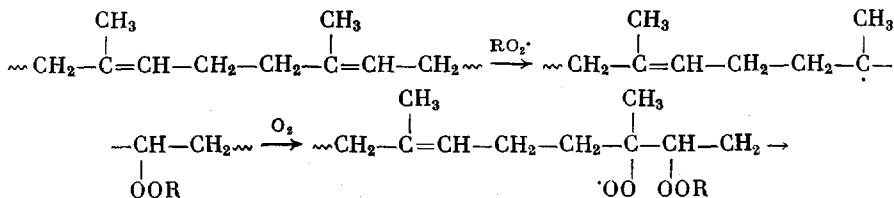


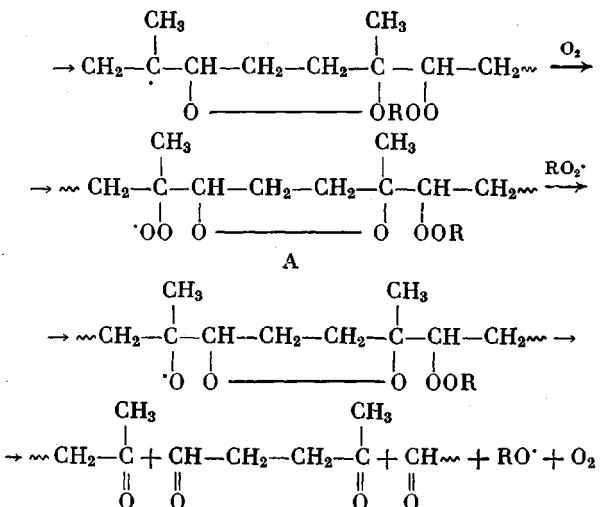
Схема Моранда по существу дополняет и уточняет схему Бевилакуа.

В работе [45] с использованием радиохимических методов было показано, что на одно расщепление связи C—C при окислении образуется одна кетонная группа и в некотором количестве альдегиды. Образование левулинового альдегида объяснено в работе [45] следующими превращениями:



Ранее Мэйо [46] предположил, что образование и распад β -алcoxипероксидных радикалов при окислительной деструкции ПИ связаны со следующими реакциями:

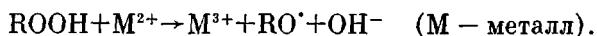




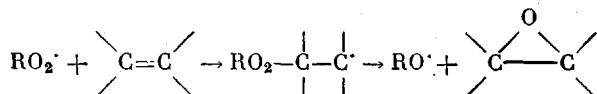
Он считал, что дипероксипероксидный радикал А не может распадаться при температурах ниже 373 К и вызывать разрыв связи С—С полимерной цепи.

Деструкция ПИ происходит лишь на стадии распада алcoxильных радикалов, которые могут образовываться тремя различными способами:

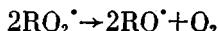
1. Распад гидропероксида



2. Присоединение пероксидного радикала к двойной связи с последующим распадом алкилпероксидного радикала



3. Бимолекулярная реакция третичных пероксидных радикалов



Природа функциональных групп, возникающих при окислении *цикло*- и *транс*-ПИ, была подробно изучена в работе [20] методами ПМР и ЯМР на ядрах ^{13}C . Показано, что при окислении каучуков действительно образуются группы $\text{CH}-\text{OOR}$ и $\text{C}-\text{OOH}$ в согласии со схемами Болланда и Бевилакуа. Наряду с гидропероксидными образуются спиртовые и эпоксидные группы. На один разрыв связи С—С поглощалось от 6 до 10 молекул кислорода (413 К). Методом ПМР обнаружены в окисленном ПИ группы CH_3-C [47], что указывает на присоединение алкильных макрорадикалов к двойным связям в условиях окисления.

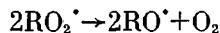
Приведенные механизмы термоокислительной деструкции ПИ едины в том, что разрыв связи С—С материальной цепи полимера происходит преимущественно при распаде третичного алcoxильного радикала. Однако до сих пор остаются неясными природа и количество элементарных стадий разрыва цепи.

Белл [48], исследуя инициированное окисление и деструкцию *цикло*- и *транс*-ПИ в растворе в хлорбензоле, показал, что на каждую кинетическую цепь приходится более чем один разрыв связи С—С полимерной цепи. Разрыв цепи на стадии инициирования не имеет места, так как число молей кислорода, потребляемых в одном акте деструкции, не зависит от способа инициирования, а нагревание окисленного НК в инертной атмосфере не приводит к деструкции.

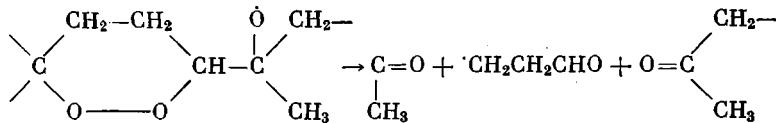
Ценные результаты по кинетике деструкции получены в работе [49], где изучали окисление ПИ в бензольном растворе с инициаторами ДАК, ди-трет-бутилпероксидом и дibenзоилпероксидом при 333–353 К. Каучук окисляется в этих условиях цепным путем; в ходе окисления идет его деструкция. Показано, что число разрывов связей С–С в расчете на число генерированных радикалов примерно постоянно, не зависит от введенного инициатора и близко к единице (0,9–1,1). Авторы полагают, что деструкция происходит в актах обрыва цепи при распаде аллоксирадикалов, возникающих из пероксидных радикалов. Мэйо [50] получил аналогичные данные, окисляя НК в растворе при различных условиях инициирования.

Исследования по инициированному (дипероксид бензоила) окислению НК в массе также дали подобные результаты [51, 52].

Убедительное доказательство того, что деструкция окисляющегося ПИ происходит в актах, следующих за бимолекулярной реакцией пероксидных радикалов, было получено недавно в работе [19], где изучали кинетику окисления и деструкции ПИ. В пленки ПИ вводили инициатор (ДАК) и измеряли скорость окисления v и скорость деструкции полимера v_s (осмотически). Было показано, что при 353 К и варьировании концентрации ДАК от 0,003 до 0,12 моль/кг окисление протекает цепным путем и $v \sim v_1^{1/2}$, а $v_s \sim v_1$, т. е. прямо пропорциональна скорости обрыва цепей. Отношение $v_s/v_1 = 15$, т. е. на один акт обрыва двух цепей рвется 30 связей С–С. Этот на первый взгляд странный результат объясняется следующими обстоятельствами. Во-первых, при рекомбинации третичных пероксирадикалов преобладает направление



Во-вторых, образовавшийся радикал RO^{\cdot} чрезвычайно неустойчив, так как по соседству с аллоксигруппой находится пероксидный мостик, что и вызывает его быстрый распад с выделением тепла, например

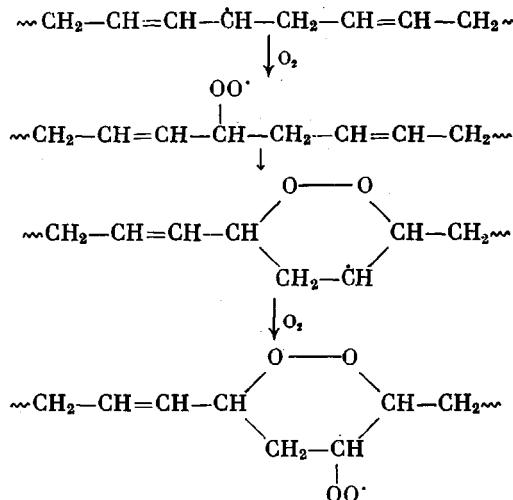


По оценке, сделанной в работе [19], для такого распада $\Delta H^\circ = -97$ кДж/моль. Этим и обусловлено то, что такой радикал распадается быстрее, чем успевает прореагировать со связью С–Н. В условиях автоокисления аллоксирадикалы возникают и при распаде гидропероксидных групп. Очевидно, что такие радикалы неустойчивы и распадаются. Однако вклад деструкции в актах вырожденного разветвления, очевидно, будет невысоким из-за того, что главным источником аллоксирадикалов и в этом случае будет бимолекулярная реакция $2\text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow 2\text{RO}^{\cdot} + \text{O}_2$, протекающая быстрее, чем обрыв цепей по реакции $2\text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$. Таким образом, и при автоокислении распад гидроперекисных групп служит своеобразным «спусковым крючком», за которым следует серия реакций образования и распада радикалов RO^{\cdot} .

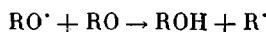
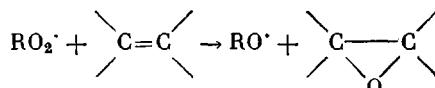
Окисление полибутадиена

Окисление ПБ исследовано в меньшей степени, чем ПИ. Изучение продуктов окисления методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием [53] показало следующее. Окисление ПБ на воздухе при комнатной температуре сопровождается накоплением групп О–Н, С–О и С=О-групп. Кинетика их накопления носит S-образный характер. Концентрация цис-метиновых групп уменьшается, а транс-групп растет. Предложена схема окисления, аналогичная схемам окисления ПИ, включающая образование и изомеризацию алкильных радикалов (это приводит к цис-транс-изомеризации), образование пероксидных радикалов, их внутримолекулярное присоединение по двойной связи с образованием циклических пероксидов и

реакцию RO_2^\cdot со связью С—Н с образованием гидропероксидной группы



Продукты окисления цис-ПБ в работе [54] были изучены методом ЯМР-спектроскопии на ^{13}C ; ПБ окисляли в виде пленок при 360–440 К. По сравнению с ПИ при окислении ПБ образуется больше эпоксидных и спиртовых групп и меньше пероксидных. Количество эпоксидных, спиртовых, гидропероксидных и пероксидных групп в расчете на одно мономерное звено составляет 0,19; 0,18; 0,06 и 0,04. Образование спиртовых и эпоксидных групп рассматривается как свидетельство интенсивно протекающих реакций



При окислении ПИ, как мы видели, это направление превращения RO_2^\cdot практически не реализуется. По-видимому, распаду радикала $\text{ROOC}-\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}$ препятствует в случае ПИ то, что один из атомов С в этой группировке третичный. В случае окисления ПБ оба атома С вторичные, и это облегчает распад такого радикала и образование окиси. Окисление ПБ сопровождается интенсивным спшиванием, иногда преобладающим над деструкцией макроцепей. Химические механизмы спшивания остаются пока не выясненными. Многое не установлено и в механизме окисления ПБ, в частности соотношение между отрывом Н и присоединением RO_2^\cdot по двойной связи, соотношение между внутримолекулярным и межмолекулярным продолжением цепи, не изучен распад гидроперекисных групп и т. д.

Окислительная деструкция сополимера бутадиена с пропиленом

СКБП-А из-за наличия двойной связи легко окисляется. Его окисление с инициатором было впервые изучено в работе [55]. Исходный полимер с $M=68\,000$ содержал, согласно ИК-анализу, 89% *транс*-1,4-, 7% *цис*-1,4-, 3% 1,2-звеньев. Инициатором служил ДАК, температура окисления 353 К. СКБП-А окисляется цепным путем, длина цепи меняется от 420 до 250 звеньев при варьировании ДАК от 0,06 до 0,18 моль/кг. Константа скорости инициирования в полимере составляет $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Скорость окисления прямо пропорциональна $[\text{ДАК}]^n$, отношение $v/v_i = 0,20 \text{ моль}^n \text{ кг}^n \cdot \text{с}^{-n}$, а отношение констант $k_p(2k_t)^{-1/2} = vv_i^{-1/2}$ [РН], где $[\text{РН}] = 10,4 \text{ моль/кг}$, равно $1,95 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^n \cdot \text{кг}^n \cdot \text{с}^{-n}$. Это в ~ 3 раза меньше, чем для ПИ, и пониженная окисляемость сополимера связана, видимо, с тем, что в нем затруднено внутримолекулярное продолжение цепи, интенсивно

протекающее при окислении ПИ. Окисление сополимера сопровождается интенсивной деструкцией: при $v_i = 3,10 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с скорость деструкции макромолекул $v_s = 4,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, а $v_s/v_i = 15$, т. е. такое же, как при окислении ПИ. Механизм деструкции остается, однако, невыясненным; не исключено, что в деструкцию вносит свой вклад и мономолекулярный распад пероксидных радикалов [56, 57].

Ингибирирование окислительной деструкции полизопрена

Ингибиторы окисления (фенолы, ароматические амины) тормозят окисление каучуков, обрывая цепи по реакции с пероксидными радикалами. Закономерности ингибирированного окисления ПИ такие же, как и окисления углеводородов, в частности олефинов [23]. Скорость поглощения кислорода в цепной реакции окисления должна быть

$$v = \frac{k_p[\text{PH}]v_i}{fk_{\text{InH}}[\text{InH}]} + v_i \cong \frac{k_p[\text{PH}]v_i}{fk_{\text{InH}}[\text{InH}]},$$

что, как правило, согласуется с экспериментом. Здесь f – стехиометрический коэффициент ингибирирования; k_{InH} относится к реакции ингибитора InH с пероксирадикалами. Вычисленные по этой формуле из экспериментальных данных отношения констант $k_p(2k_i)^{-1}$ приведены в табл. 2. Деструкция в окисляющемся ПИ, как было показано в работе [19], происходит в результате быстрого распада радикалов RO_2^{\cdot} , образующихся при диспропорционировании пероксирадикалов. Поскольку в таком случае $v_s \sim [\text{RO}_2^{\cdot}]^2$, то введения ингибитора, понижающего скорость окисления в n раз, должно уменьшить скорость деструкции в n^2 раз. Однако, как показано в работе [58], такого сильного замедления деструкции не наблюдается. Например, введение $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ионола в окисляющийся ПИ (353 К, $P_{\text{O}_2} = 10^5$ Па, $v_i = 1,9 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) понижает скорость окисления в 90 раз, а скорость деструкции – всего в 7 раз. Расчет показал [58], что в присутствии ионола деструкция по реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RO}_2^{\cdot}$ в этих условиях протекает со скоростью $4 \cdot 10^{-9}$ моль/кг·с, в то время как измеренная экспериментально $v_s = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с, т. е. на три порядка медленее. Кинетические закономерности деструкции ПИ в ходе окисления в присутствии ингибиторов были изучены недавно в работах [58, 59] на примере ряда фенолов и ароматических аминов. Было установлено, что скорость деструкции прямо пропорциональна квадрату скорости инициирования и обратно пропорциональна концентрации ингибитора

$$v_s = C \cdot v_i^2 [\text{InH}]_0^{-1}$$

В то же самое время в этих условиях скорость ингибирированного окисления

$$v = av_i [\text{InH}]_0^{-1} + bv_i,$$

где для ионола $b=3$, а не 1, как это вытекает из схемы цепного ингибирированного окисления RH, если считать радикал In^{\cdot} не способным продолжать цепь [23]. Следовательно, In^{\cdot} участвует в продолжении цепи. Мало вероятно, чтобы столь малоактивный феноксильный радикал, как радикал ионола, продолжает цепь, отрывая атом водорода от связей C–H. Видимо, в условиях окисления реализуются иные способы продолжения цепи, а процессы деструкции и продолжения цепи в окисляющемся ПИ связаны друг с другом. В работе [58] показано, что, поскольку в экспериментальной зависимости v от v_i и $[\text{InH}]_0$, $b > 1$, то, следовательно, $[\text{In}^{\cdot}] \sim v_i$ и $v_s \sim \sim [\text{RO}_2^{\cdot}] [\text{In}^{\cdot}]$, так как $v_s \sim v_i^2 [\text{InH}]_0^{-1}$ (эксперимент) и $v \sim [\text{RO}_2^{\cdot}] \sim \sim v_i [\text{InH}]_0^{-1}$.

Таким образом, кинетическими методами доказано, что скорость деструкции в ингибирированном окислении ПИ происходит по реакции RO_2^{\cdot} с радикалом ингибитора In^{\cdot} . Экспериментальные данные по окислению и деструкции ПИ в присутствии ряда ингибиторов представлены в табл. 2. Видно, что для каждого из изученных фенолов и аминов произведение $v_s [\text{InH}]_0 \cdot v_i^{-2}$ сохраняется постоянным, т. е. кинетический закон, который отмечен выше, выполняется для ингибиторов разного строения. Значения

Таблица 2

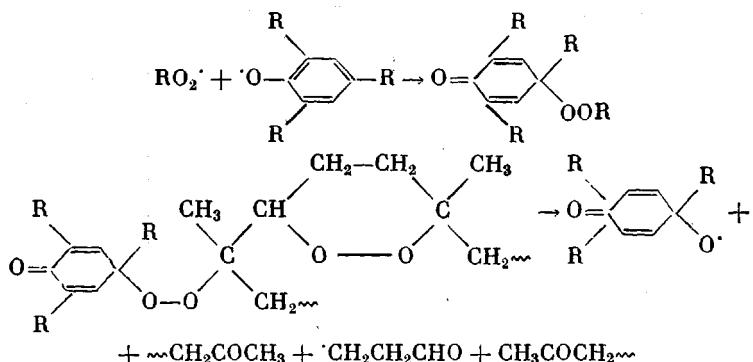
Кинетические характеристики ингибиторов окисления и деструкции ПИ [58, 59]
(353 К, $P_{O_2} = 10^5$ Па)

Ингибитор *	$k_{InH} (2k_i)^{-1/2}$, (кг/моль·с) $^{1/2}$	$\frac{v_s [InH]_0}{v_i^2} \cdot 10^{-3}$, с
	43	5,5
	36	2,5
	36	-
	32	-
	36	-
	36	-
	52	2,1
	333	0,27
	3,9	1,4
	4,6	1,3

* $R' = C(CH_3)_3$.

коэффициента $C = v_s [InH]_0 v_i^{-2}$ меняются от ингибитора к ингибитору, т. е. проявляется специфика ингибитора, точнее, образующегося из него радикала в актах деструкции ПИ. Не наблюдается корреляции между $k_{InH} (2k_i)^{-1/2}$ и C . Например, оба изученных фенола имеют одинаковый параметр $k_{InH} (2k_i)^{-1/2}$, но коэффициенты C различаются в 2 раза (табл. 2). Все изложенные факты можно объяснить в рамках следующего механизма взаимодействия RO_2^\cdot и феноксильного радикала. Известно, что пероксидные радикалы присоединяются к 2,4,6-триалкилфеноксильным радикалам с образованием хинолидных пероксидов. В том случае, когда такой пероксид образуется из алкилпероксирадикала, он достаточно устойчив и с заметной скоростью распадается при температурах выше 400–450 К [60]. Однако при окислении ПИ образуются и ведут окисление пероксидные

радикалы, имеющие еще и пероксидный мостик. Поэтому образующиеся из таких RO_2^{\cdot} хинолидные пероксины, по всей вероятности, термически не устойчивы и подвергаются быстрому распаду с согласованным разрывом двух связей C—C и двух связей O—O [58]



Диссоциация одной связи O—O хинолидного пероксида протекает с затратой энергии в 122 кДж/моль [60]. Согласованный распад по приведенной выше схеме требует затраты энергии всего в 24 кДж/моль [58], что и объясняет его быстрое протекание. Быстрый распад таких пероксидов, образующихся при окислении ПИ, объясняет и тот факт, что при $[\text{InH}]_0 \rightarrow \infty$ скорость ингибированного окисления $v \rightarrow 3v_i$ (а не к v_i , согласно схеме), так как деструкция пероксида ведет к продолжению цепи. В случае окисления ПИ с аминами деструкция RO^{\cdot} , имеющего пероксидный мостик, происходит вслед за реакцией $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{In}^{\cdot} \rightarrow \text{RO}^{\cdot} + \text{InO}^{\cdot}$.

Изложенные выше результаты существенно расширяют современные знания об ингибиторах окисления каучуков. Впервые показано, что ингибиторы, тормозя окисление каучука, вместе с тем принимают участие в окислительной деструкции и в силу этого в разной степени тормозят окисление и деструкцию. Способность тормозить деструкцию зависит от строения радикала ингибитора. Отбор наиболее эффективных ингибиторов, очевидно, недостаточно производить только по их способности тормозить окисление, а необходимо проверять при этом интенсивность деструкции полимера. Новые подходы необходимы и при подборе наиболее эффективных ингибиторов окислительной деструкции каучуков.

Заключение

Как видно из рассмотрения последних работ по окислению каучуков, в настоящее время достаточно обоснована схема окислительной деструкции ПИ, предложенная Бевилакуа, с дополнениями и уточнениями, сделанными в более поздних работах. Доказано, что окисление ПИ сопровождается интенсивным внутримолекулярным присоединением пероксидного радикала по двойной связи с образованием циклических пероксидов. Это и приводит к интенсивной деструкции, которая протекает через распад неустойчивых алкооксирадикалов, главным источником которых является бимолекулярная реакция пероксидных радикалов типа: $2\text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow 2\text{RO}^{\cdot} + \text{O}_2$. Меньше ясности в механизме окисления ПБ. Из анализа продуктов (функциональных групп) окисления ПБ следует, что достаточно интенсивно идет межмолекулярное продолжение цепи с образованием спиртовых и эпоксидных групп. Однако общей картины того, как развивается окисление ПБ, нет, как нет и количественных соотношений между различными направлениями продолжения цепи. Интенсивно протекающее сшивание цепей маскирует деструкцию ПБ, конкретные акты сшивания и деструкции при окислении ПБ остаются не ясными. Возможно, сшивание происходит в результате присоединения RO_2^{\cdot} по двойной связи, но не исключено присоединение к двойным связям R' и RO^{\cdot} макрорадикалов. Механизм окисления каучуков, полученных сополимеризацией бутадиена с другими мономерами, практически не изучен.

В области окислительной деструкции каучуков, включая окисление ПИ, можно выделить следующие важные, но не изученные в достаточной степени вопросы.

1. Недостаточно изучена структура и не исследован распад гидропероксидных и особенно пероксидных групп в каучуках. Считается, но не доказано, что источником радикалов являются только гидропероксидные группы. Вполне возможно, что и распад пероксидных групп С—ОО—С— вносит в инициирование важный вклад. Нет количественных характеристик распада пероксидов разного строения в каучуках.

2. Достаточно много данных о влиянии металлов на окисление каучуков, однако эти данные носят качественный характер, и многое в этом важном вопросе остается не ясным. Участвуют ли металлы в зарождении цепей или только катализируют распад пероксидных групп? Каково соотношение между термическим и каталитическим распадом пероксидных групп на радикалы в каучуках? Каким образом влияют металлы на деструкцию каучука?

3. Окислительная деструкция в зависимости от строения каучука, полученного сополимеризацией, практически не изучена. Как она протекает? Каково соотношение между деструкцией и спшиванием макромолекул? Ответ на эти вопросы позволил бы прогнозировать структуры, более устойчивые к деструкции.

4. Очень мало данных по деструкции каучуков в присутствии ингибиторов. Доказано на примере окисления ПИ, что радикалы ингибитора принимают участие в этом процессе. Однако детальный механизм такой деструкции не изучен. Не исследована деструкция других каучуков и сополимеров в присутствии ингибиторов. Ясно, однако, что ингибирование деструкции протекает по иным кинетическим закономерностям, чем ингибирование окисления, и эта сторона вопроса нуждается в специальном изучении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М.: Госнаучтехиздат, 1957.
2. Scott G. Atmospheric Oxidation and Antioxidants. Amsterdam: Elsevier, 1965.
3. Norling P. M., Tobolsky A. V. In: Thermal Stability of Polymers/Ed. by Conley R. N. Y.: Dekker, 1970, v. 1, p. 145.
4. Bevilacqua E. M. Ibid., p. 189.
5. Bevilacqua E. M. Autoxidation and Antioxidants/Ed. by Lundberg W. O. N. Y.: Wiley-Intersc., 1962, Ch. 18.
6. Shelton J. R. Bevilacqua E. M. Rubber Chem. Technol., 1972, v. 45, № 2, p. 359.
7. Shelton R. J. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, № 4, p. 949.
8. Mayo F. R., Egger K., Irwin K. C. Rubber Chem. Technol., 1968, v. 41, № 3, p. 271.
9. Dunn J. R. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, № 4, p. 960.
10. Dunn J. R., Scanlan J. In: The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances/Ed. by Bateman L. L.: Maclarens, 1963, Ch. 18.
11. Пиогровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов. М.: Химия, 1980.
12. Дун Р. В кн.: Стереорегулярные каучуки/Под ред. Солтмена У. М.: Мир, 1981.
13. Morand J. L. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, № 5, p. 1094.
14. Howard J. A. Rubber Chem. Technol., 1974, v. 47, № 4, p. 976.
15. Farmer E. H. Trans. Faraday Soc., 1942, v. 38, № 8, p. 340.
16. Farmer E. H., Bloomfield G. F., Sundralingham A., Sutton D. A. Ibid., p. 348.
17. Bolland J. L. Ibid., 1950, v. 46, № 8, p. 358.
18. Bevilacqua E. M., English E. S. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 152, p. 495.
19. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 782.
20. Golub M. A., Hsu M. S., Wilson L. A. Rubber Chem. Technol., 1975, v. 48, № 5, p. 953.
21. Comprehensive Chemical Kinetics. Amsterdam: Elsevier Co., 1980, v. 16, ch. 1, p. 3.
22. Денисов Е. Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. М.: ВИНИТИ, 1981, т. 9, с. 83.
23. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 85.
24. Kaplan M. L., Kelleher P. G. J. Polymer Sci. A-1, 1970, v. 8, № 11, p. 3163.
25. Casale A., Porter R. S., Johnson J. F. Rubber Chem. Technol., 1971, v. 44, № 3, p. 534.
26. Beniska J., Stander E. Chem. zvesti, 1963, v. 17, № 3, p. 330.
27. Ильина Е. А., Кавун С. М., Тарасова З. Н. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 5, с. 388.
28. Синицына З. А., Багдасарьян Х. С., Милютинская Р. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 265.

29. Лемаев Н. В., Курбатов В. А., Лиакумович А. Г. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 375.
30. Каевун С. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1976.
31. Узбекова А. Х., Мещерская Т. Д., Пчелинцев В. В., Иванова Л. М. ЖПХ, 1983, т. 56, № 10, с. 2135.
32. Dunn J. R. Rubber Chem. Technol., 1978, v. 51, № 4, p. 686.
33. Ivan G., Giurginca M. Kautschuk. und Gummi Kunstst, 1978, № 5, S. 324.
34. Bateman L., Gee G. Trans. Faraday Soc, 1951, v. 47, № 2, p. 155.
35. Maillard B., Ingold K. U., Scaiano J. C. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, № 15, p. 5095.
36. Lindsay D., Howard J. A., Horswill E. C., Iton L., Ingold K. U., Cobbley T., Li A. Canad. J. Chem., 1973, v. 51, № 2, p. 870.
37. Баранец И. В., Пчелинцев В. В., Новикова Г. Е., Трунова Д. Н. ЖПХ, 1983, т. 56, № 10, с. 2306.
38. Большакова С. И., Запорожская Е. А., Кузьминский А. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 9, с. 660.
39. Bevilacqua E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 20, pp. 5394, 5396.
40. Bolland J. L., Hughes H. J. Chem. Soc., 1949, № 2, p. 492.
41. Bevilacqua E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, № 3, p. 1029.
42. Bevilacqua E. M., Norling P. M. Science, 1965, v. 147, p. 289.
43. Morand J. L. Rubber Chem. Technol. 1977, v. 50, № 2, p. 373.
44. Shelton J. R., Pecsok R., Koening J. L. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 844.
45. Barnard D., Cain M. E., Cunneen J. I., Houseman T. H. Rubber Chem. Technol., 1972, v. 45, № 3, p. 381.
46. Mayo F. R. Ind. Engng Chem., 1960, v. 52, № 4, p. 614.
47. Miller G. M., Nercissian A. Z. J. Macromolec. Sci. Chem., 1982, v. 17, p. 1489.
48. Bell C. L. M. Trans. Inst. Rubber Ind., 1965, v. 41, № 2, p. 212.
49. Tobolsky A. V., Mercurio A. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 21, p. 5535.
50. Mayo F. R., Egger K. W., Irwin K. G. In: Sci Papers of Int. Symp. Macromolec. Chem. Tokyo and Kyoto, 1966, v. 11, p. 7.
51. Frick N. H. In: Philosophiae Doctor Thesis. N. Y.: Princeton Univ., 1963.
52. Norling P. M. Philosophiae Doctor Thesis Princeton Univ. N. Y., 1964.
53. Pecsok R. L. Rubber Chem. Technol., 1976, v. 49, № 5, p. 1010.
54. Gemmer R. V., Golub M. A. Polymer Preprints, 1976, v. 17, p. 676.
55. Трунова Л. Н., Пчелинцев В. В. ЖПХ, 1982, т. 55, № 7, с. 1625.
56. Эмануэль Н. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2653.
57. Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 3, с. 615.
58. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
59. Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 624.
60. Рогинский В. А., Дубинский В. З., Миллер В. Б. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, № 12, с. 2808.

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

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.IV.1984

MECHANISMS OF OXIDATIVE DEGRADATION OF DIENE RUBBERS

Pchelintsev V. V., Denisov Ye. T.

Summary

The experimental data on oxidative degradation of *cis*-1,4-polyisoprene, polybutadiene and butadiene-styrene copolymers are reviewed. The main attention is paid to quantitative data on degradation of rubbers during oxidation and to the mechanism of this degradation. The results of the study of degradation of rubbers during their oxidation with inhibitors are discussed. The unsolved problems of this field are formulated.