

УДК 541(64+127):542.943

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА
ГИДРОПЕРЕКИСИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИСТИРОЛА**

Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Заиков Г. Е.

Показано, что эффективная константа распада $k_3 \text{ эф}$ гидроперекиси ПС (ROOH ПС), измеряемая по отношению стационарной скорости окисления к $[\text{ROOH}]_{\text{ст}}$ и по кинетике накопления ROOH , возрастает с увеличением давления кислорода. Распад ROOH ПС в вакууме протекает как совокупность двух мономолекулярных реакций с константами скорости, различающимися на десятичный порядок величины. Доля быстро распадающейся гидроперекиси линейно возрастает с увеличением общей концентрации ROOH . Сделано предположение, что быстро распадаются полифункциональные полимерные ROOH , скорость образования которых пропорциональна $[\text{ROOH}]$. Кинетическая схема на основе этого предположения количественно описывает экспериментальные данные.

Кинетика и механизм образования и распада гидроперекисей представляют собой одну из наиболее важных частей общей теории окисления органических веществ [1].

В области полимерных гидроперекисей основные концепции выдвинуты Ченом с соавт. [2–4] и развиты Денисовым и Шляпниковым [5–8]. В соответствии с этими положениями внутримолекулярная передача свободной валентности («эстафетная передача») сопровождается образованием нескольких групп ROOH , расположенных вблизи друг от друга («блоков» ROOH). «Блочная» гидроперекись распадается быстрее одиночной. Если кислорода недостаточно для подавления реакций алкильного радикала R^\cdot , это может вызвать следующие последствия: будет нарушаться «блочность» ROOH из-за возрастания относительной скорости реакции $\text{R}^\cdot + \text{RH}$ и уменьшится коэффициент α превращения радикалов RO_2^\cdot в ROOH , так как возникающая ROOH прореагирует с радикалом R^\cdot до распада на радикалы [8–10].

Изложенные представления были подтверждены исследованиями полиолефинов – ПЭ и ПП.

В настоящей работе механизм образования и распада гидроперекисей при автоокислении полимеров был изучен на примере ПС, который синтезировали и очищали как описано в работе [11]. Методики измерения ROOH и поглощения кислорода описаны ранее [12, 13]. Разложение ROOH осуществляли в вакууме или в атмосфере кислорода с добавкой ингибитора (антиоксиданта 22-46).

На рис. 1 показаны кинетические кривые накопления гидроперекиси в процессе автоокисления ПС при 190° и давлениях кислорода от 3,3 до 66,7 кПа. Кривые имеют обычную для ROOH экстремальную форму. Максимальная величина $[\text{ROOH}]_{\text{ст}}$ уменьшается и достигается быстрее при увеличении давления кислорода.

Обе тенденции могут быть вызваны увеличением эффективной константы распада гидроперекиси $k_3 \text{ эф}$.

На рис. 1, б экспериментальные данные построены в координатах

$$\lg \left[1 - \left(\frac{[\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]_{\text{ст}}} \right)^{0.5} \right] - t \quad [11].$$

Угловые коэффициенты соответствующих прямых позволяют вычислить значение константы скорости распада перекиси. Независимым спо-

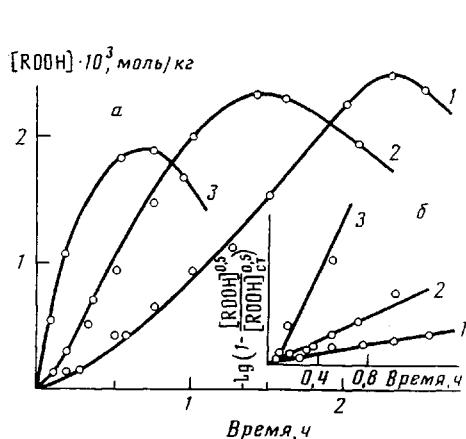


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика накопления ROOH ПС при 190° (а) и анаморфозы кинетических кривых в координатах $-\lg \left(1 - \frac{[ROOH]^{0,5}}{[ROOH]_{ct}^{0,5}} \right)$ — время (б). Давление кислорода, кПа: 1 — 3,33; 2 — 26,7; 3 — 66,7

Рис. 2. Кинетика распада ROOH в вакууме при 180° (а) и полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых (б). $[ROOH]_0 \cdot 10^{-3}$, моль/кг: 1 — 1,65; 2 — 1,18; 3 — 0,78

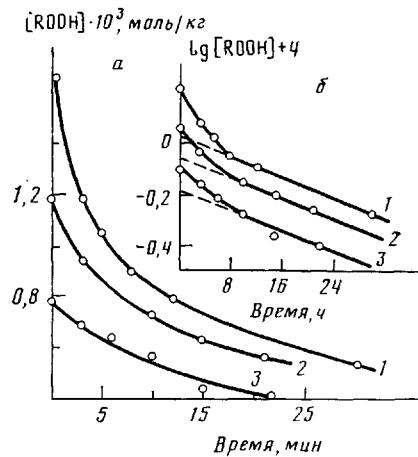


Рис. 2

собом та же величина может быть определена из соотношения $w_{ct}/[ROOH]_{ct}$.

В табл. 1 показаны результаты экспериментальных измерений и вычислений $k_{3\text{ эф}}$ двумя независимыми методами — по накоплению ROOH и как отношение стационарных значений w_{ct} и $[ROOH]_{ct}$.

Как видно из приведенных данных, величина $k_{3\text{ эф}}$ существенно увеличивается с ростом давления кислорода. Таким образом, при окислении ПС также наблюдается влияние $[O_2]$ на [ROOH].

Обращает на себя внимание тот факт, что значения $k_{3\text{ эф}}$, вычисленные из отношения $w_{ct}/[ROOH]_{ct}$, значительно выше аналогичных величин, определенных из кинетики накопления ROOH. Это соответствует очень малым значениям коэффициента α (выхода ROOH на поглощенный кислород), который вычисляется как $\alpha = ([ROOH]_{ct} \cdot k_3)/w_{ct}$.

Однако в данном случае трактовка обнаруженных закономерностей в рамках предложенной в работе [5, 6] гипотезы встречает затруднения. Изменение давления кислорода более чем на порядок оказывает несущественное влияние на значение α , несмотря на то что его абсолютная величина весьма мала ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$).

Результаты непосредственного анализа кинетики распада $[ROOH]_0$ ПС в вакууме показаны на рис. 2. Видно, что для всех трех исходных $[ROOH]_0$ мономолекулярный закон распада соблюдается лишь на конечной стадии разложения. Экстраполяция линейной части полулогарифм-

Таблица 1

Влияние давления O_2 на эффективную константу скорости распада гидроперекиси ПС при 190°

P_{O_2} , кПа	$[ROOH]_{ct} \cdot 10^3$, моль/кг	$w_{ct} \cdot 10^3$, моль/кг·с	$k_{3\text{ эф}} \cdot 10^3$, с ⁻¹		α
			$w_{ct}/[ROOH]_{ct}$	из кинетики накопления	
3,3	2,5	1,9	7,6	0,21	0,028
13,3	2,4	5,3	22	0,30	0,014
26,6	2,4	6,9	29	0,59	0,020
40,0	2,2	7,2	33	1,3	0,039
66,5	1,9	7,9	42	2,0	0,047

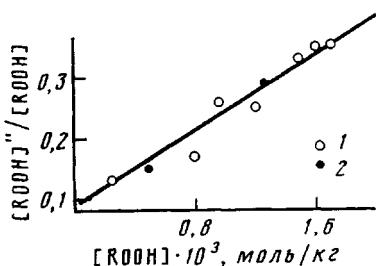


Рис. 3

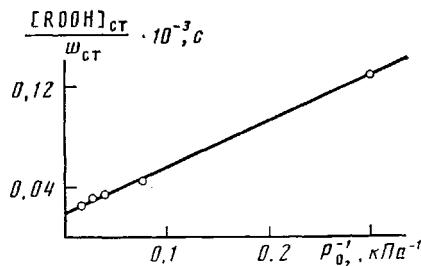


Рис. 4

Рис. 3. Доля быстро распадающихся ROOH как функция $[ROOH]_0$. 1 – распад в вакууме ROOH окисленного ПС; 2 – распад в вакууме ROOH после разбавления окисленного ПС свежим

Рис. 4. Зависимость эффективной константы распада ROOH от давления O_2 при 190°

ческой анаморфозы на ось ординат дает возможность определить то количество ROOH, которое распадается с константой скорости $k_3' - [ROOH]_0'$. Очевидно, что общая концентрация гидроперекиси включает еще и перекиси, распадающиеся по иному кинетическому закону. Как показывает построение в полулогарифмических координатах, эта часть гидроперекисей ($[ROOH]''$) разлагается также по мономолекулярному закону. Однако константа скорости этого процесса k_3'' намного больше k_3' . Аналогичное явление – суперпозиция двух экспонент в кинетике распада ROOH – отмечено в работах [2, 5] для ROOH ПП. Для полного описания кинетики этой реакции необходимо знать и третий параметр $\beta = [ROOH]''/[ROOH]_0$ – долю быстро распадающейся гидроперекиси перед началом распада. Тогда $[ROOH] = [ROOH]_0 [\beta e^{-k_3'' t} + (1-\beta) e^{-k_3' t}]$. Очевидно, что по мере распада ROOH в вакууме эта доля будет уменьшаться. Для кинетики окисления важна величина эффективной константы скорости распада в данный момент реакции, т. е. в самом начале разложения при $t \rightarrow 0$ (здесь имеется в виду не время окисления, а время распада ROOH в вакууме). При этих условиях можно принять, что $\beta = \text{const}$. Легко видеть, что $k_{3\text{,эф}} \sim \beta$.

$$k_{3\text{,эф}} = (d \ln [ROOH]/dt)_{t \rightarrow 0} = \beta k_3'' + (1-\beta) k_3' \approx \beta k_3''$$

В табл. 2 показаны результаты измерений всех трех параметров распада гидроперекисей ПС, накапливающихся в ходе окисления при 180° и давлении кислорода $26,7 \text{ кПа}$ и разложенных в вакууме при той же температуре. Добавление ингибиторов при распаде ROOH в вакууме или атмосфере кислорода не изменяет кинетики процесса. Это свидетельствует об отсутствии заметного вклада в распад гидроперекиси индуцированного процесса. В некоторых опытах окисленный ПС разбавляли свежим. Разбавление не влияет на величины определяемых констант, что является аргументом в пользу мономолекулярности обоих направлений разложения гидроперекисей.

Из табл. 2 видно, что с увеличением $[ROOH]_0$ константы k_3' и k_3'' практически не изменяются. Сравнительно большой разброс соответствую-

Таблица 2

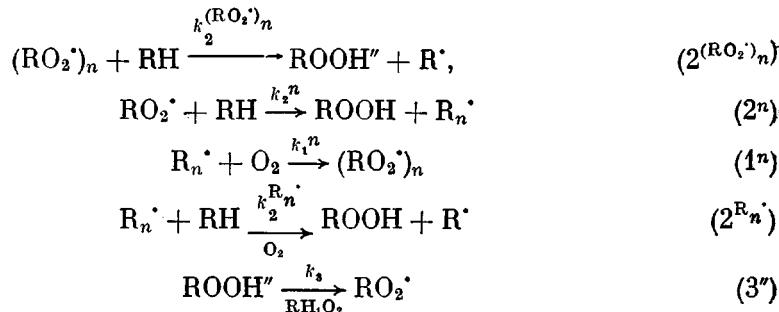
**Параметры распада ROOH ПС при различных степенях окисления
(Разложение в вакууме при 180°)**

Опыт, №	$[ROOH]_0 \cdot 10^3$, моль/кг	$k_3' \cdot 10^3$		$k_3'' \cdot 10^3$		$\beta = [ROOH]''/[ROOH]_0$	Опыт, №	$[ROOH]_0 \cdot 10^3$, моль/кг	$k_3' \cdot 10^3$		$k_3'' \cdot 10^3$		$\beta = [ROOH]''/[ROOH]_0$
		c^{-1}		c^{-1}					c^{-1}		c^{-1}		
1	0.25	0.5		9.8		0.13	5	1.25	1.0		9.0		0.29
2	0.50	0.8		4.9		0.15	6	1.50	1.1		7.8		0.33
3	0.95	0.8		10.0		0.26	7	1.60	0.4		6.1		0.35
4	1.20	0.4		5.4		0.25							

ших значений обусловлен тем, что первичный параметр k_3' , от которого зависят определяемые величины остальных, задается хвостовой частью кинетической кривой, где возрастает экспериментальная ошибка в измерении концентрации гидроперекиси. Значения β линейно зависят от $[ROOH]_0$ (рис. 3).

Таким образом, доля быстро распадающейся гидроперекиси возрастает с увеличением $[ROOH]$. Поэтому величина эффективной константы скорости распада гидроперекиси будет функцией степени окисления. С другой стороны, $k_{3\text{af}}$ зависит и от давления кислорода (табл. 1).

Для описания наблюдающихся кинетических закономерностей может быть предложена следующая модель: быстро распадающаяся гидроперекись образуется как продукт дальнейшего окисления моногидроперекиси путем отрыва атома Н по соседству с гидроперекисной группой. Таким образом, имеются два источника возникновения «блочных» гидроперекисей: традиционный, через внутримолекулярную («эстафетную») передачу свободной валентности, и межмолекулярный, посредством цепного окисления уже образовавшихся гидроперекисей. Ниже проанализирована кинетическая схема, соответствующая второму пути, который является более общим случаем. Предполагается, что концентрация соответствующих радикалов сравнительно мала, поэтому они участвуют лишь в продолжении цепи, а не в обрыве. Индексом n далее обозначены процессы и радикалы, в которых имеется перекисная группа. Двумя штрихами обозначена быстро распадающаяся гидроперекись.



В стационарных по радикалам и ROOH условиях

$$\frac{d[R\cdot]_n}{dt} = k_2^n [RO_2\cdot][ROOH] - k_1^n [R_n\cdot][O_2] - k_2^{R_n\cdot} [(R_n\cdot)][RH] \approx 0$$

$$\frac{d[RO_2\cdot]}{dt} = k_1^n [R_n\cdot][O_2] - k_2^{(RO_2\cdot)_n} [RO_2\cdot]_n [RH] \approx 0$$

$$\frac{d[ROOH]''}{dt} = k_2^{(RO_2\cdot)_n} [RO_2\cdot]_n [RH] - k_3'' [ROOH] \approx 0$$

$$[R\cdot]_n = \frac{k_2^n [RO_2\cdot] [ROOH]}{k_1^n [O_2] + k_2^{R_n\cdot} [RH]}$$

$$[RO_2\cdot]_n = \frac{k_1^n [R\cdot][O_2]}{k^{(RO_2\cdot)_n} [RH]} = \frac{k_1^n [O_2]}{k_1^n [O_2] + k_2^{R_n\cdot} [RH]} \cdot \frac{k_2^n [RO_2\cdot][ROOH]}{k_2^{(RO_2\cdot)_n} [RH]}$$

$$[ROOH]''_{\text{cr}} = \frac{k_1^n [O_2]}{k_1^n [O_2] + k_2^{R_n\cdot} [RH]} \cdot \frac{k_2^n [RO_2\cdot][ROOH]}{k_3'' \cdot k_2^{R_n\cdot} [RH]}$$

Для общей концентрации гидроперекиси

$$[ROOH]_{\text{cr}} = \frac{k_2 [RO_2\cdot][RH]}{k_3}$$

Тогда

$$\beta_{\text{cr}} = \frac{[ROOH]_{\text{cr}}''}{[ROOH]_{\text{cr}}} = a \frac{[O_2]}{[O_2] + b} [ROOH], \quad (1)$$

где

$$a = \frac{k_2^n k_3}{k_2^R n k_2 [\text{RH}]^2 k_3''}, \quad b = \frac{k_2^R n [\text{RH}]}{k_1^n}$$

В начале окисления, когда скоростью распада ROOH можно пренебречь по сравнению со скоростью накопления, $d[\text{ROOH}]''/d[\text{ROOH}] = -c[\text{ROOH}]$, где

$$c = \frac{k_1^n [\text{O}_2] k_2^n}{(k_1^n [\text{O}_2] + k_2^R n [\text{RH}]) k_2 [\text{RH}]}$$

тогда

$$[\text{ROOH}]'' = \frac{c}{2} [\text{ROOH}]^2 \text{ и } \beta = \frac{c}{2} [\text{ROOH}]$$

Таким образом, в начале и в стационарных по ROOH условиях доля быстро распадающейся ROOH пропорциональна общей концентрации гидроперекиси. Из рис. 3 видно, однако, что соответствующая прямая проходит не через начало координат. Отсекаемый на оси ординат отрезок, по-видимому, соответствует доле «блочной» гидроперекиси, которая является постоянной в течение всего процесса окисления. Эту долю можно отнести за счет «эстафетного» механизма возникновения «блочной» гидроперекиси. Другая компонента быстро распадающихся ROOH возникает как вторичный продукт окисления уже возникших одиночных ROOH . Если, как это видно из табл. 2, $k_3'' \gg k_3'$, то уже при небольших значениях $\beta k_{3\text{,af}} \approx \beta k_3$ и эффективная константа скорости $k_{3\text{,af}}$ распада ROOH будет зависеть от концентрации кислорода так же, как β . Тогда в соответствии с формулой (1) в координатах $k_{3\text{,af}}^{-1} - P_{\text{O}_2}^{-1}$ экспериментальные данные должны давать линейную функцию.

Как видно из рис. 4, в изученном диапазоне давлений кислорода ($P_{\text{O}_2} = 3,3 - 66,7$ кПа) такая зависимость выполняется для величины $k_{3\text{,af}}^{-1} = w_{\text{ct}}/[\text{ROOH}]_{\text{ct}}$.

Значения параметра $k_{3\text{,af}}$, определяемого по кинетике накопления ROOH , в рамках предложенной модели является результатом усреднения по тем ROOH , для которых наблюдается линейная корреляция $\lg[1 - -([\text{ROOH}]/[\text{ROOH}]_{\text{ct}})^{0,5}] - t$. Естественно, что в области малых значений $[\text{ROOH}]$, где параметр β невелик, получаются заниженные значения $k_{3\text{,af}}$. Это хорошо видно по данным табл. 1.

Таким образом, показано, что гидроперекиси, накапливающиеся в процессе автоокисления ПС, состоят из двух компонент — быстро и медленно распадающихся, константы распада которых при 180° различаются на десятичный порядок. Доля первых возрастает с концентрацией кислорода и со степенью окисления ПС. Эффективные константы скорости распада ROOH , вычисленные из отношения стационарных скоростей окисления и $[\text{ROOH}]_{\text{ct}}$, также на порядок превышают аналогичные величины, полученные из накопления ROOH . Оба значения возрастают с концентрацией кислорода, однако их отношение, связанное с коэффициентом α выхода ROOH в реакции продолжения цепи радикалом RO_2^\cdot , сохраняется примерно постоянным.

Экспериментальные данные соответствуют модели образования гидроперекиси, согласно которой полифункциональные (быстро распадающиеся) гидроперекиси являются продуктом цепного окисления моногидроперекисей. Рост эффективной константы скорости распада ROOH объяснен увеличением доли «блочных» ROOH .

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. Н. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
2. Chein I. C. W., Vandenberg E. I., Jabloner H. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 381.

3. Chein I. C. W., Jabloner H. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 393.
4. Chein I. C. W. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 2, p. 375.
5. Zolotova N. V., Denisov E. T. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, № 11, p. 3311.
6. Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2513.
7. Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1364.
8. Денисов Е. Т. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 6, с. 1422.
9. Кирюшин С. Г., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 490.
10. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 2, с. 91.
11. Гольдберг В. М., Белицкий М. М., Красоткина И. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 303.
12. Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1720.
13. Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А., Белицкий М. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 947.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19.XI.1984

**KINETICS AND MECHANISM OF FORMATION AND DECAY
OF HYDROPEROXIDE IN THE COURSE OF OXIDATION
OF POLYSTYRENE**

Gol'dberg V. M., Yesenin V. N., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

The effective constant of decay of PS hydroperoxide (ROOH PS) measured from the ratio of the stationary rate of oxidation to $[ROOH]_{st}$ and from the kinetics of ROOH accumulation is shown to be increased with increase of the O_2 pressure. Decay of ROOH PS in vacuum proceeds as a combination of two monomolecular reactions having the rate constants differing by an order of magnitude. The fraction of peroxide having the higher rate of decay is increased linearly with increase of total ROOH concentration. The fast decay of polyfunctional polymeric ROOH being formed with the rate proportional to $[ROOH]$ is assumed. The kinetic model based on this assumption describes the experimental data quantitatively.