

УДК 541.64 : 542.943 : 547.313.2

© 1991 г. Л. Н. Макарова, Ю. Б. Шилов, В. А. Бунин,
Э. А. Григорян

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С АЛЛЕНОМ

В присутствии инициаторов и в режиме автоокисления изучено окисление сополимеров этилена с алленом с разным содержанием алленовых групп. Показано, что окисление протекает по радикально-цепному механизму. Получена совокупность кинетических параметров, характеризующих окисляемость сополимеров. Измерен распад гидропероксидных групп в окисляющемся сополимере на радикалы. Для сополимера, содержащего 20% алленовых групп, наблюдается незначительный рост константы скорости автоинициирования с ростом температуры. На основе полученных данных предложены условия для подбора ингибиторов с целью эффективной стабилизации сополимеров.

Впервые предложен метод получения сополимеров этилена с алленом с разным содержанием алленовых групп (СПЭА) [1]. Создание таких сополимеров представляет интерес как способ модификации и получения реакционноспособных полимеров. Количественные данные, характеризующие окисляемость сополимеров такого строения, отсутствуют. В настоящей работе изучено окисление СПЭА с разным содержанием алленовых групп. Полученная совокупность кинетических параметров позволяет количественно оценить окисляемость СПЭА, рассчитать глубину окисления в любой момент времени и прогнозировать время жизни полимера как исходного материала, а также количественно подойти к условиям его стабилизации.

Сополимеры этилена с алленом, содержащие 1,6; 4,6; 6,5 и 20% алленовых групп (СПЭА-1,6; СПЭА-4,6; СПЭА-6,5 и СПЭА-20) получали в присутствии каталитической системы $\text{VOCl}_3 + \text{Al}(\text{i}-\text{Bu})_3$ в среде очищенного гептана при 293 К [1]. Строение СПЭА исследовали методом ИК-спектроскопии. Содержание алленовых групп определяли по отношению интенсивностей полос поглощения 894 cm^{-1} для $>\text{C}=\text{CH}_2$ и 170 cm^{-1} для $\sim\text{CH}_2\sim$ с коэффициентами экстинкции $\varepsilon=125$ и $8 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$ [2]. Сополимеры очищали от катализатора, многократно обрабатывая n -гептаном и бензольно-спиртовым раствором. Для разрушения гидропероксидов добавляли HCl. Сополимеры окисляли в режиме автоокисления и в присутствии инициаторов окисления — дикумилпероксида (ДКП), пероксида бензоила (ПБ) и ДАК. Выбор инициатора зависел от температуры окисления СПЭА (табл. 1).

Поглощение O_2 измеряли на манометрической установке при постоянном давлении. Глубина окисления СПЭА не превышала 0,15 моль/кг. Скорость образования радикалов при распаде инициаторов v_i рассчитывали из уравнения $v_i = k_i[I]_0$, где k_i — константа скорости инициирования, $[I]_0$ — концентрация инициатора в полимере. Значения k_i для ДКП и ДАК взяты из работ [3,4]. Константу скорости распада ПБ на радикалы определяли по периоду индукции t при окислении СПЭА в присутствии ингибитора ионола (PhOH) из уравнения $k_i = 2[\text{PhOH}]/t[\text{ПБ}]_0$ и по скорости поглощения O_2 из отношения $k_i = v^2/a^2[\text{ПБ}]_0$. Коэффициент a определяли из опытов по окислению СПЭА в присутствии ДАК. Для ПБ $k_i = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (353,1 К); $1,34 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (358,1 К); $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (365,1 К); $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (371,1 К). При вычислении скорости поглощения O_2 в присутствии ДАК вводили поправку на выделение N_2 [4].

При окислении СПЭА в присутствии инициатора и в режиме автоокисления поглощение O_2 протекает с автоускорением. Добавки ионола (PhOH) тормозят инициированное окисление СПЭА. После расходования PhOH скорость поглощения O_2 равна скорости неингибиированного окисления. Это означает, что процесс протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепей. Увеличение скорости по-

Таблица 1

Значения параметров a для СПЭА с разным содержанием алленовых групп *

Полимер	Инициатор	T, K	$a, (\text{моль}/\text{кг}\cdot\text{с})^{1/2}$	$a \cdot 10^2 (\text{моль}/\text{кг}\cdot\text{с})^{1/2} \text{ при } 365,1 K$
ПЭ	ДПК	383,1–403,1	$7,2 \cdot 10^{10} \exp(-95490/19,14 \cdot T)$	0,15
СПЭА-1,6	ДПК	388,1	$1,7 \cdot 10^{-2}$	
		393,1	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
		398,1	$1,9 \cdot 10^{-2}$	
		403,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$	
СПЭА-4,6	ПБ, ДАК	353,1–373,1	$1,86 \cdot 10^2 \exp(-26240 \pm 2140)/19,14 \cdot T$	3,27
СПЭА-20	ДАК	333,1–353,1	$1,39 \cdot 10^8 \exp(-61060 \pm 10260)/19,14 \cdot T$	25,0

* Окисление проводили в атмосфере O_2 .

Таблица 2

Значения параметров b^2 и $k_{и\text{ эф}}$ для СПЭА с разным содержанием алленовых групп

Полимер	Инициатор	T, K	$b^2, \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{с}^2$	$k_{и\text{ эф}} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$
СПЭА-1,6	ДПК	393,1	$1,2 \cdot 10^{-9}$	6,4
		398,1	$1,8 \cdot 10^{-9}$	6,4
		403,1	$1,3 \cdot 10^{-8}$	—
СПЭА-4,6	ДАК, ПБ	365,1–388,1	$2,5 \cdot 10^{30} \exp(-278490 \pm 67330)/19,14 \cdot T$	—
		365,1		0,13
		371,1		0,43
		378,1		1,68
		388,1		10,7
СПЭА-20	ДАК	338,1–358,1	$1,52 \cdot 10^{16} \exp(-163830 \pm 27500)/19,14 \cdot T$	—
		338,1		0,115
		343,1		0,143
		347,1		0,164
		353,1		0,216
		358,1		0,261

глощания O_2 обусловлено увеличением скорости инициирования за счет увеличения концентрации инициирующих продуктов. При инициированном окислении СПЭА длина цепи составляет 30–300 звеньев.

Поглощение O_2 описывается кинетическими уравнениями

$$[\Delta O_2]/t = av_a^{1/2} \quad (1)$$

$$[\Delta O_2]/t = av_a^{1/2} + b^2 t \quad (2)$$

и при $t > av_a^{1/2} b^{-2}$, $[\Delta O_2]/t \approx b^2 t$, вытекающими из механизма вырожденно-разветвленного процесса окисления (рис. 1, 2) [5].

Параметр $a = k_2 [\text{РН}]/k_b^{1/2}$ характеризует окисляемость СПЭА, k_2 и k_b – брутто-константы скорости продолжения и обрыва цепи. Параметр $b^2 = 1/4a^2 k_a$ характеризует кинетику автоокисления СПЭА и позволяет сравнить образцы СПЭА по их способности к автоокислению и вычислить эффективную константу скорости автоинициирования $k_{и\text{ эф}}$.

Значения a для СПЭА с разным содержанием алленовых групп приведены в табл. 1. Для ПЭНП оно взято из работы [6]. Константу скорости автоинициирования $k_{и\text{ эф}}$ вычисляли из опытов по автоускорению скорости поглощения O_2 по формуле $k_{и\text{ эф}} = 4b^2 a^{-2}$. Значения b^2 в режиме автоокисления и в режиме инициированного окисления совпадают. В табл. 2 приведены усредненные методом наименьших квадратов значения b^2 и рассчитанные из них $k_{и\text{ эф}}$ для СПЭА с разным содержанием алленовых групп.

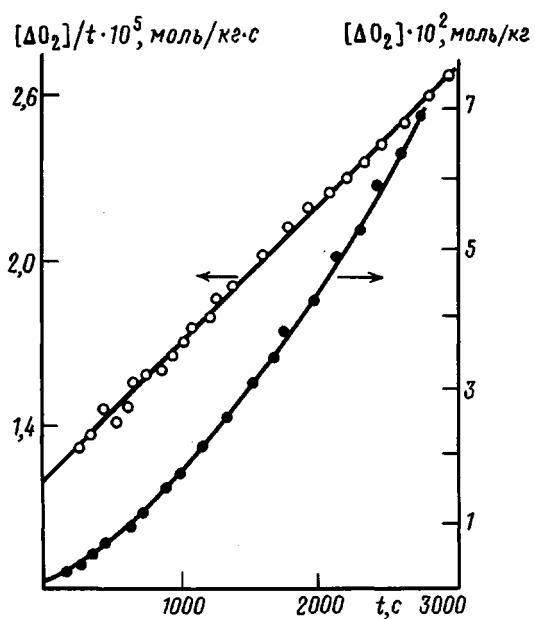


Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения O_2 при автоокислении СПЭА-4,6 при 371,1 К в атмосфере O_2 и ее трансформация в координатах $O_2/t - t$

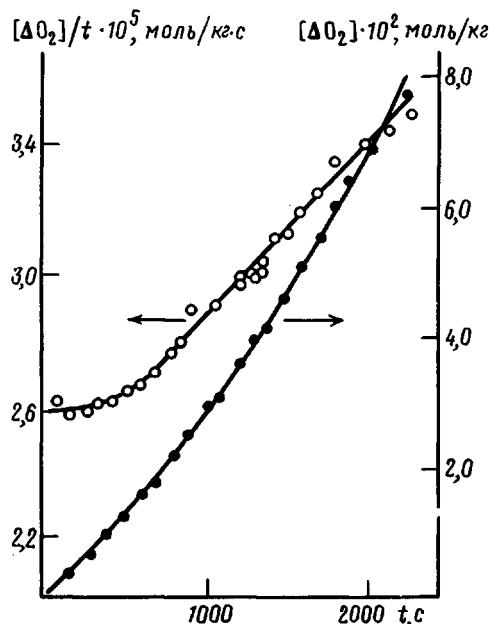


Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения O_2 при инициированном $[ПБ]_0 = 4,32 \cdot 10^{-3}$ моль/кг окислении СПЭА-4,6 при 371,1 К в атмосфере O_2 и ее трансформация в координатах $O_2/t - t$

Примечательным является тот факт, что при окислении СПЭА-20 эффективная константа скорости автоинициирования k_i слабо увеличивается с ростом температуры от 338 до 358 К. Этот факт, как и в случае жидкофазного окисления стирола [7] и фенилциклогексена [8] при повышенных температурах, обусловлен снижением выхода инициирующих продуктов на поглощенный кислород. Значительное повышение скорости поглощения O_2 при окислении СПЭА с температурой вызвано ростом параметра a .

Таблица 3

Кинетические параметры окисляемости СПЭА-20 и СПЭА-6,5 при разных парциальных давлениях

Сополимер	T, K	$p_{O_2}, \text{ кПа}$	$a, (\text{моль}/\text{кг}\cdot\text{с})^{1/2}$	$b^2 \cdot 10^9, \text{ моль}/\text{кг}\cdot\text{с}^2$	$k_i \cdot 10^6, \text{ с}^{-1}$
СПЭА-20	353,1	100	0,14	8,7	1,8
		26,3	0,12	4,5	1,2
		13,1	0,14	2,6	0,5
СПЭА-6,5	388,1	100	0,055	100	132
		26,3	0,055	31	41
		13,1	0,055	8,2	11

В температурном режиме окисления 338–388 К основным источником свободных радикалов при автоокислении СПЭА являются гидропероксиды, что было установлено следующими опытами. СПЭА был окислен в режиме автоокисления при 371 К до $[POOH]_0 = 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. При инициировании группами POOH окисления по скорости поглощения O_2 при 365,1 К из отношения $k_u = v^2 a^{-2} [POOH]^{-1}$ вычисляли $k_u = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; она совпадает с $k_u = 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, определенной из опытов по автоокислению (для СПЭА-6,5 при 365,1 К $a = 3,0 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с) $^{1/2}$).

Переход от O_2 к воздуху приводит к снижению значений b^2 и k_u , что указывает на количественное снижение концентрации инициирующих продуктов (табл. 3).

Брутто-распад гидропероксидных групп в окисляющемся СПЭА был измерен следующим образом. При автоокислении СПЭА-4,6 и СПЭА-6,5 концентрация групп POOH достигает максимального значения $[POOH]_{\max}$ и при дальнейшем окислении практически не меняется. Поскольку при $[POOH] = [POOH]_{\max}$ поглощение O_2 протекает с постоянной скоростью v , для скорости образования и распада группы POOH справедливо уравнение $v = k_p [POOH]_{\max}$, где k_p – характеризует брутто-распад группы POOH.

Для СПЭА-6,5 при 365,1 К при $[POOH]_{\max} = 2,38 \cdot 10^{-2}$ моль/кг $v = 7,9 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с, $k_p = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Выход радикалов в объем $e = k_u / 2k_p$ при распаде гидропероксидных групп составляет 0,04. Для СПЭА-4,6 при 388,1 К $[POOH]_{\max} = 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, $v = 8,2 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с, $k_p = 45 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $e \approx 0,013$. Для сравнения в окисленном ПЭ при 388,1 К группы POOH распадается в присутствии ингибитора с $k_p = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $e \approx 0,01$ [9].

Полученные данные показывают, что окисляемость СПЭА-20 ниже 1,4-цис-полиизопренового каучука в расчете на 1 кг массы полимера [10, 11].

Гидропероксиды присутствуют в исходном СПЭА и образуются в процессе окисления СПЭА. Низкая термостабильность гидропероксидов при наличии остатков катализатора (в исходном неочищенном СПЭА содержится до 0,2 вес. % катализаторов и $[POOH]_0 \approx (1-5) \cdot 10^{-3}$ моль/кг) приводит к тому, что при повышенных температурах гидропероксиды становятся интенсивным источником свободных радикалов. Чтобы выяснить роль гидропероксидов при ингибированном окислении СПЭА, проведено окисление СПЭА-6,5, содержащего $[POOH] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, в присутствии ионола (PhOH), стабильных нитроксильных радикалов ($>NO^\cdot$), 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидилового эфира 2-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксифенил)пропионовой кислоты ($ArOH-NH$) и диметил-бис-(4-фениламинофенокси)силана (C-1) при 388,1 К. Выбор ингибиторов обусловлен тем, что коэффициент ингибирования f для $>NO^\cdot$, $ArOH-NH$ и C-1 зависит от структуры образующегося гидропероксида. Например, в окисленном ПП, содержащем преимущественно гидропероксиды «блочного» строения, ингибиторы $>NO^\cdot$, $ArOH-NH$ и C-1 приобретают способность к многократному обрыву цепей ($f > 30$), тогда как при окислении ПЭ образуются одиночные гидропероксиды, практически не влияющие на коэффициент f [12]. Высокие коэффициенты ингибирования f

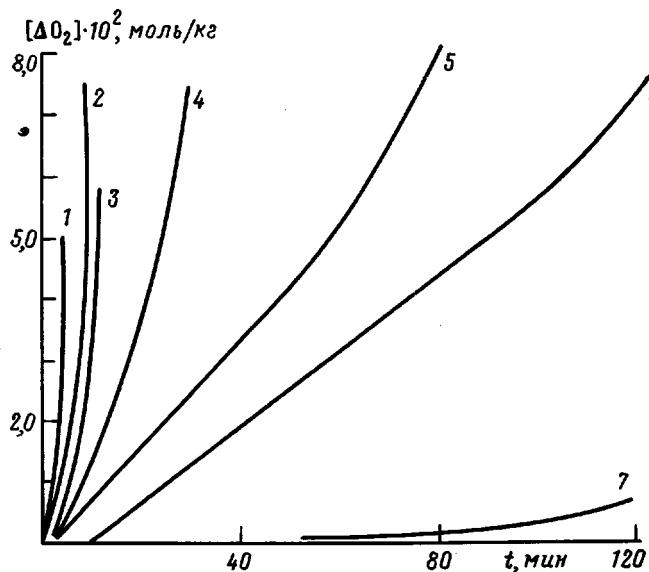


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения O_2 при окислении СПЭА-6,5, содержащего $[POOH]=1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг без ингибитора (2) в присутствии $[>NO^{\cdot}]=5,37 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (3), $ArOH-NH=5,24 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (4), $[PhOH]=5,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (5), $[C-1]=5,26 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (6). Для сравнения приведены кинетические кривые поглощения O_2 при окислении ПП, содержащего $[POOH]=5,48 \cdot 10^{-2}$ моль/кг без ингибитора (1) и в присутствии $[ArOH-NH]=1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (7). Окисление проводили в O_2 при 388,1 К

в присутствии групп РООН «блочного» строения обусловлены образованием HO_2^{\cdot} -радикалов и их способностью участвовать в регенерации ингибитора [12]. Гидропероксидные группы окисленного СПЭА-6,5 не приводят к увеличению коэффициента ингибирования f , для $>NO^{\cdot}$ и $ArOH-NH$ коэффициент $f \leq 1$ (рис. 3). Ингибитор С-1 является более эффективным ингибитором окисления, чем PhOH, $>NO^{\cdot}$ и $ArOH-NH$ (рис. 3, кривая 6). Это связано с тем, что С-1 и продукты его превращения, в частности хинонимин, обрывают цепи окисления как с пероксидными, так и алкильными радикалами и одновременно разрушают гидропероксиды, что снижает скорость вырожденного разветвления цепей [13]. Таким образом, для эффективной стабилизации СПЭА требуются ингибиторы или системы комплексного действия, способные активно реагировать с радикалами и одновременно разрушать образующиеся гидропероксиды без образования свободных радикалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бунин В. А., Григорян Э. А., Дьячковский Ф. С., Калечиц И. В., Пачина Л. Г., Табер А. М. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Т. 8. Черноголовка, 1980.
2. Григорян Э. А., Бунин В. А., Кошткова Е. А., Вакин Н. А., Мусаелян И. Н., Капулков М. Г., Иоффе Л. М., Цветкова В. И., Богомолова И. М., Бородько Ю. Г., Калечиц И. В., Чуканов Н. В., Дьячковский Ф. С., Ениколоян Н. С. Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Т. 9. Черноголовка, 1982.
3. Киргин А. В., Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т., Ефимов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2236.
4. Рогинский В. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
5. Денисов Е. Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М., 1990. 287 с.
6. Шилов Ю. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979.
7. Филиппова Т. В., Светкина Е. Ю., Блюмберг Э. А., Дальтон Ю. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 1. С. 170.
8. Рубайло В. Л., Гагарина А. Б., Эмануэль Н. М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213. № 1. С. 151.
9. Zolotova N. V., Denisov E. T. // J. Polymer Sci. A-1. 1971. Т. 9. № 11. Р. 3311.
10. Пиогровский К. Б., Иванова Л. М., Пчелинцев В. В., Дыкина Т. В. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 7. С. 1635.

11. Лемаев Н. В., Курбатов В. А., Лиакумова А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 375.
12. Киргин А. В., Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т., Ефимов А. А. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 1. С. 58.
13. Макарова Л. Н., Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т., Гольденберг В. И. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 1.

Отделение Института химической
физики им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
03.09.90

L. N. Makarova, Yu. B. Shilov, V. A. Bunin, E. A. Grigoryan

KINETIC REGULARITIES OF OXIDATION OF COPOLYMERS
OF ETHYLENE WITH ALLENE

S u m m a r y

Oxidation of copolymers of ethylene with allene with various content of allene groups has been studied in the presence of initiators and in the autoxidation regime. Oxidation was shown to proceed following the radical-chain mechanism. The kinetic parameters of the oxidation process were obtained. The decay of hydroperoxide groups in oxidized copolymer up to radicals has been measured. For the copolymer containing 20% of allene groups the slight increase of the rate constant of autoinitiation with increase of temperature is observed. On the basis of obtained data the conditions of the choice of inhibitors for effective stabilization of copolymers are proposed.