

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2004, том 46, № 2, с. 349–353

УДК 541.64:542.943

### ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИБУТАДИЕНА В РАСТВОРЕ

© 2004 г. Е. И. Кулиш\*, А. Я. Герчиков\*, К. С. Чирко\*, С. В. Колесов\*, Г. Е. Заиков\*\*

\*Башкирский государственный университет  
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32

\*\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 05.03.2003 г.  
Принята в печать 13.10.2003 г.

На примере инициированного окисления ПБ в растворе в хлорбензоле качественно показано, что скорость макромолекулярной реакции зависит от структурного состояния раствора, которое определяется в свою очередь процессами агрегации макромолекул.

Проблемы окисления полимеров достаточно подробно отражены во многих работах [1–5]. В них обсуждены механизм и кинетика реакции, выделены основные черты, характеризующие сходство и различие окисления полимеров с аналогичными по строению низкомолекулярными соединениями, а также различия между процессами, протекающими в твердой полимерной матрице и в растворе. Между тем взаимосвязь между изменениями в физической структуре, молекулярной динамике и кинетикой химических реакций наблюдается и в самих растворах полимеров, поскольку для них также характерен целый спектр структурно-физических состояний, обусловленный наличием различных флюктуационных структур. В настоящей работе изучена взаимосвязь между структурообразованием ПБ в растворе и кинетикой его инициированного окисления.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку ПБ проводили двойным переосаждением этиловым спиртом из раствора в хлорбензоле. Хлорбензол очищали согласно работе [2]. Инициатор – дицетилпероксидкарбонат – перекристаллизовывали из этанола. Раствор полимера готовили при нагревании (40°C) в течение 3 ч при барботаже током инертного газа. Инициатор

E-mail: onlyalena@mail.ru (Кулиш Елена Ивановна).

вносили в раствор непосредственно перед кинетическим экспериментом. При расчете скорости инициирования для константы скорости принимали значение  $k_i$ , известное для дициклогексилпероксидикарбоната [6].

Растворы ПБ в смешанных растворителях готовили смешением объемов двух жидких фаз (раствор ПБ в хлорбензоле – второй жидкий компонент) в заданных пропорциях. Разбавление раствора ПБ при добавлении второго компонента (при постоянном объеме жидкой фазы, используемой в кинетическом эксперименте) учитывали при подсчете скорости по формуле

$$v_{\text{истинная}} = v_{\text{измеряемая}} \left( \frac{m_{\text{исх}}}{m_{\text{oc}}} \right)^n,$$

где  $m_{\text{исх}}$  – навеска ПБ в исходном растворе в хлорбензоле;  $m_{\text{oc}}$  – навеска ПБ в присутствии второго компонента;  $n$  – порядок реакции по полимеру, определяемый в ходе эксперимента.

Скорость инициированного окисления ПБ измеряли по поглощению кислорода в манометрической установке. Перемешивание раствора в реакционном сосуде при 60°C осуществляли при помощи магнитной мешалки со скоростью 200 об/мин.

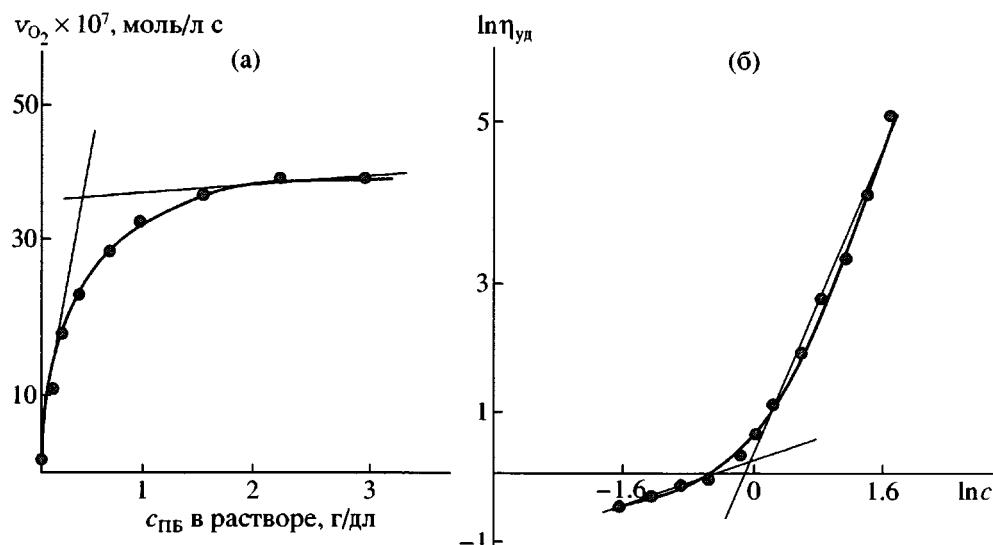


Рис. 1. Концентрационная зависимость скорости жидкофазного окисления (а) и удельной вязкости (б) растворов ПБ в хлорбензоле.

Кинетические кривые поглощения кислорода ПБ в растворе в хлорбензоле имеют линейный характер, а скорость реакции не зависит от объема исследованной жидкой фазы и скорости перемешивания, что свидетельствует о кинетическом режиме процесса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемая в эксперименте зависимость скорости окисления ПБ от его концентрации в растворе в хлорбензоле (при постоянной скорости инициирования  $v_i = 2 \times 10^{-7}$  моль/л·с) носит нелинейный характер (рис. 1а). Аналогичного вида зависимости были получены для случая инициированного окисления ПЭ и ПП в растворе в хлорбензоле при температуре  $\sim 110^\circ\text{C}$  и объясняны с позиции сопряженного окисления растворителя и полимера [2]. Однако в условиях нашего эксперимента ( $60^\circ\text{C}$ ,  $v_i = 2 \times 10^{-7}$  моль/л·с) окисление растворителя не вносит существенного вклада в процесс окисления растворенного полимера. Действительно, скорость окисления хлорбензола в указанных условиях, рассчитанная по кинетическим параметрам, приведенным в работе [2], дает величину  $v_{O_2} = 3 \times 10^{-8}$  моль/л·с, что на 1.5–2 порядка ниже наблюдаемых в эксперименте величин скорости окисления.

При ухудшении качества растворителя добавлением к раствору полимера не растворяющих

полимер, но смешивающихся с хлорбензолом жидкостей (осадителей) – сквалана ( $C_{30}H_{50}$ ) и уксусной кислоты скорость окисления ПБ в растворе понижается (рис. 2). Количество осадителя в составе смешанного растворителя выбирали таким образом, что раствор оставался однофазным. Применяемые осадители индифферентны по отношению к процессу окисления в выбранных условиях, однако их наличие в системе приводит к закономерному уменьшению скорости инициированного окисления ПБ по мере замены части растворителя осадителем.

Наблюдаемые экспериментальные зависимости могут быть объяснены с учетом структурных изменений, происходящих в растворе полимера. И при повышении концентрации полимера в растворе и при добавлении к раствору осадителя происходят изменения конформационного состояния макромолекул (уменьшение размеров макромолекулярных клубков) и надмолекулярного состояния полимера в растворе за счет протекания обратимых агрегационных процессов. В первом случае рост числа частиц и увеличение их размеров (агрегация) обнаруживаются по росту вязкости раствора. При добавлении осадителя к раствору полимера определенной концентрации уменьшение числа частиц за счет агрегации и значительное сжатие клубков вследствие ухудшения термодинамического качества растворителя, наоборот, вызывают уменьшение вязкости раствора. Однако оба процесса, несмотря на различные

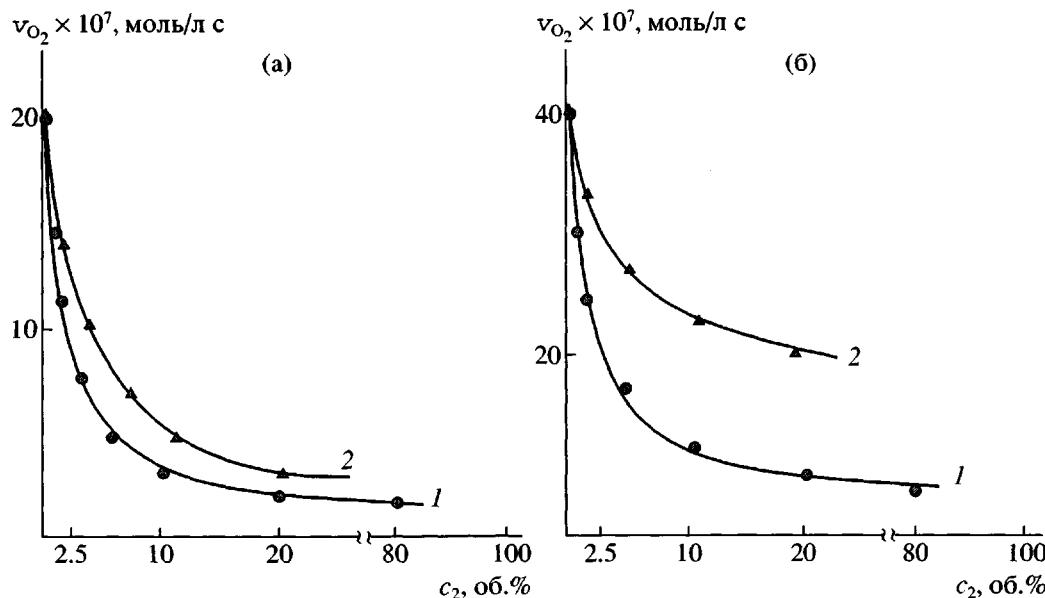


Рис. 2. Зависимость скорости инициированного окисления ПБ в растворе от содержания в хлорбензоле второго компонента  $c_2$  – сквалана (1) и уксусной кислоты (2). Концентрация раствора 0.1 (а) и 1.5 г/дл (б).

внешние проявления, приводят к одному и тому же результату – распределению звеньев цепей по доступности в реакции с кислородом. То, что такие процессы могут оказывать влияние на кинетику химической реакции и обусловливать композиционную неоднородность продуктов реакции, отмечали в работе [7] для случая жидкофазного хлорирования ПЭ.

Вискозиметрическое исследование растворов ПБ в хлорбензоле в диапазоне температур, отвечающих условиям эксперимента, показывает, что область исследуемых концентраций включает переход от разбавленного раствора к полуразбавленному, представляющему собой систему соприкасающихся макромолекулярных клубков, при некоторой концентрации  $c^*$  (кроссовер). Значение  $c^*$  определяется по перегибу на концентрационной зависимости относительной вязкости  $\eta \sim c^\delta$  в двойных логарифмических координатах (рис. 1б) и для данных условий составляет  $\sim 1$  г/дл. В разбавленных растворах, представляющих собой системы изолированных макромолекул с наиболее развернутыми (для данных условий) конформациями и максимально доступными для атаки кислородом звеньями ПБ, общее повышение содержания полимера в растворе способствует увеличению скорости окисления. После достижения концентрации  $c^*$  раствор переходит в систему взаимно перекрывающихся клубков с возникно-

вением областей сравнительно плотной упаковки звеньев, в которых становятся возможными локальные диффузионные затруднения для доступа кислорода, возрастающие по мере увеличения концентрации раствора. В эксперименте это проявляется в уменьшении степени влияния концентрации раствора на скорость окисления ПБ.

При окислении 0.1%-ного (разбавленного) и 1.5%-ного (полуразбавленного) растворов ПБ в хлорбензоле имеют место линейные зависимости скорости окисления от концентрации инициатора

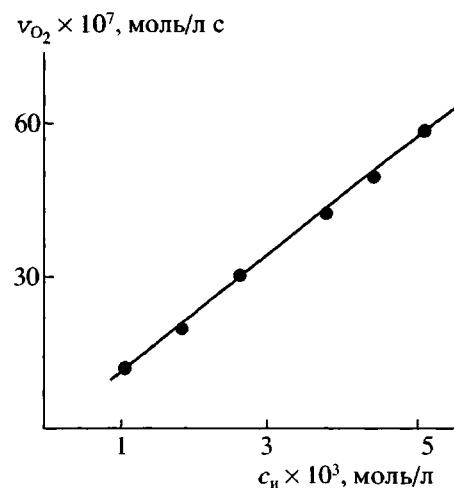


Рис. 3. Зависимость скорости окисления ПБ в хлорбензоле от содержания инициатора в растворе с концентрацией 0.1 г/дл.

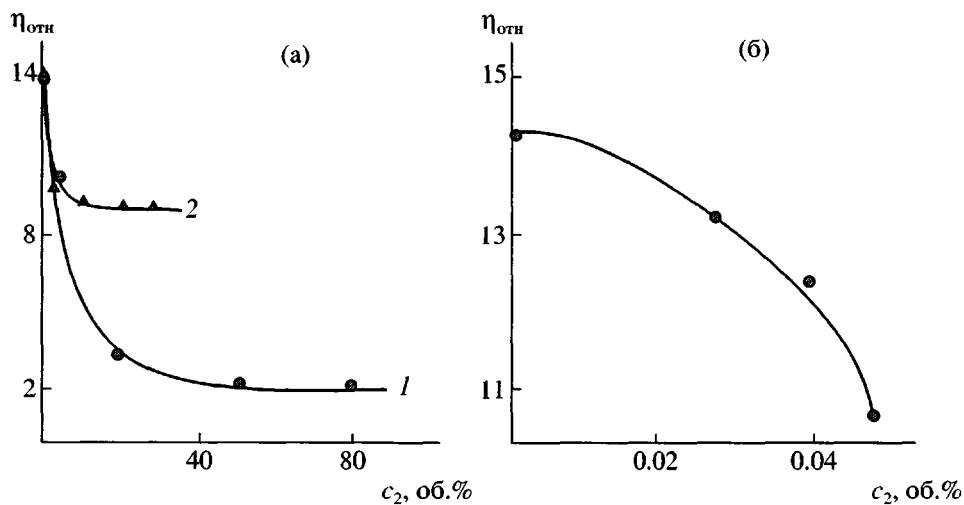


Рис. 4. Зависимость относительной вязкости раствора ПБ в смешанном растворителе от содержания в хлорбензоле второго компонента  $c_2$  – сквалана (1) и уксусной кислоты (2) (а), а также воды (б). Концентрация раствора 1.5 г/дл.

ра, что свидетельствует о линейном обрыве кинетических цепей (рис. 3). Это хорошо согласуется с результатами работы [2] по жидкофазному окислению ПЭ и ПП, при котором также наблюдали линейный обрыв цепей и отмечали, что данный факт составляет наиболее важное различие между окислением углеводородов и полимеров в твердой фазе (квадратичный обрыв) и полимеров в растворе.

Сравнение значений концентраций раствора, при которых происходит перелом на кривых зависимостей скорости и логарифма удельной вязкости от содержания ПБ в растворе, позволяет

констатировать, что уменьшение доступности звеньев начинает проявляться несколько раньше, чем достигается перекрывание клубков. По-видимому, это связано с тем, что даже в разбавленном растворе возможно образование флюктуационных макромолекулярных структур вследствие протекания обратимых агрегационных процессов [8]. Об этом можно судить по численному значению тангенса угла наклона касательной к начальному участку зависимости вязкости от концентрации раствора полимера в двойных логарифмических координатах. Степенной показатель  $\delta$  в скейлинговой зависимости  $\eta \sim c^\delta$  в данном случае больше 1 ( $\delta = 1.1$ ), т.е. даже в области разбавленных растворов макромолекулы не изолированы, а могут быть объединены в агрегаты. Очевидно, что протекание агрегационных процессов в разбавленном и тем более в полуразбавленном растворе приводит к нелинейному характеру концентрационной зависимости скорости инициированного окисления ПБ в хлорбензоле.

В системе ПБ–хлорбензол–сквалан и ПБ–хлорбензол–уксусная кислота с увеличением содержания осадителя существенно (особенно в случае сквалана) уменьшается относительная вязкость растворов (рис. 4а). Уменьшение  $\eta_{\text{отн}}$  обусловлено, как отмечено выше, значительным сжатием макромолекулярных клубков и усилием процессов межмолекулярной агрегации вследствие ухудшения термодинамического качества смешанного растворителя. Оба фактора (увеличение

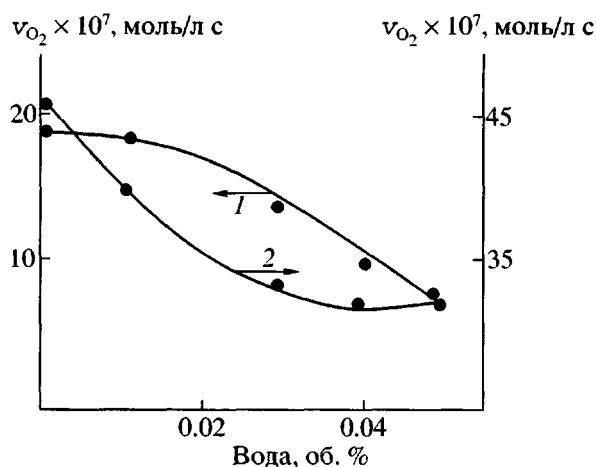


Рис. 5. Зависимость скорости окисления раствора ПБ в смеси хлорбензол–вода от содержания в ней воды. Концентрация раствора 0.1 (1) и 1.5 г/дл (2).

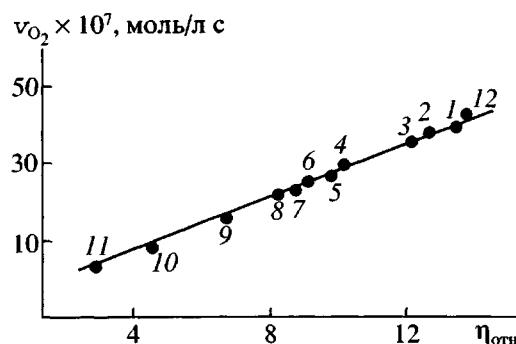


Рис. 6. Зависимость скорости жидкофазного инициированного окисления ПБ от относительной вязкости раствора с концентрацией 1.5 г/дл в смеси хлорбензола с водой (1, 2), уксусной кислотой (3, 4, 6, 8) и скваланом (5, 7, 9–11), взятыми в количестве 0.02 (1), 0.04 (2), 1.0 (3, 5), 2.0 (4, 7), 10.0 (6), 20.0 (8), 4.0 (9), 15.0 (10) и 50.0 об. % (12). 12 – Исходный раствор ПБ в хлорбензоле.

плотности клубка и степени агрегирования макромолекул) создают существенные затруднения для диффузии кислорода к звеньям полимера, что, по-видимому, и вызывает уменьшение скорости инициированного окисления ПБ.

Аналогичная ситуация отмечается в случае ухудшения качества растворителя добавкой воды. Особенность системы заключается в том, что хлорбензол и вода относятся к системам с крайне низкой взаимной растворимостью – насыщенные растворы хлорбензола в воде и воды в хлорбензоле содержат не более 0.05 мас. % второго компонента. Но даже в этом концентрационном диапазоне (при переходе от раствора ПБ в “сухом” хлорбензоле к раствору ПБ в хлорбензоле, равновесно насыщенном водой) наблюдается уменьшение относительной вязкости раствора, вызванное

указанными выше причинами (рис. 4б), и резкое уменьшение скорости окисления ПБ (рис. 5).

В случаях изменения структуры растворов за счет ухудшения качества растворителя добавлением осадителей между скоростью окисления и относительной вязкостью, выступающей как интегральная структурная характеристика, может иметь место прямая зависимость (рис. 6).

Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что конформационная и надмолекулярная структура полимера в растворе наряду с другими факторами (химической природой полимера, растворителя, инициатора, температурой и т.д.) в значительной мере определяет скорость его жидкофазного окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11.
- Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 306.
- Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2513.
- Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия, 1990.
- Денисов Е.Т. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 6. С. 1090.
- Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.
- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. С. 48.
- Ариништейн А.Э. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1992. Т. 101. № 4. С. 1209.

## Features of Polybutadiene Oxidation in Solution

E. I. Kulish\*, A. Ya. Gerchikov\*, K. S. Chirko\*, S. V. Kolesov\*, and G. E. Zaikov\*\*

\*Bashkortostan State University,  
ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

\*\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Using the initiated oxidation of PB in a chloroform solution as an example, it was shown that the rate of macromolecular reactions depends on the structural state of solution, which, in turn, is defined by macromolecular aggregation processes.