

Х. Л. БХАТНАГАР, М. М. СИНГ, И. С. ГУР, К. ЛАЛ

КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ  
В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 1 IX 1969)

Изучение окисления низкомолекулярных соединений привело к пониманию механизма окислительной деструкции полимерных соединений. На основе теории цепных вырожденно-разветвленных реакций Семенова (1) предложен простой метод вычисления энергий активации стадии, лимитирующей процесс распада растворенных полимеров.

Если за время  $t$  разрывается  $r$  связей полимера, то можно показать, что

$$dr/dt = W_0 - (P - Q)r, \quad (1)$$

где  $W_0$  — скорость иницирования,  $P = p_1 k_1'$ ,  $Q = p_2 k_2'$ ,  $p_1$  и  $p_2$  — вероятности разветвления и обрыва цепей, соответственно,  $k_1'$  — константа ско-

Таблица 1

Растворитель	A и E вычислены по ур-нию (10)		A и E вычислены по ур-нию (7)		$\alpha P_1 = \frac{A(7)}{A(10)}$
	E, ккал/моль	A, сек <sup>-1</sup>	E, ккал/моль	A, сек <sup>-1</sup>	
Полиэтилен					
Декалин	12,50	$3,49 \cdot 10^4$	12,31	$2,503 \cdot 10^4$	$7,17 \cdot 10^4$
Тетралин	21,00	7,99	20,63	$3,172 \cdot 10^4$	$3,97 \cdot 10^3$
$\alpha$ -Хлорнафталин	35,25	$3,40 \cdot 10^8$	25,24	$2,217 \cdot 10^7$	$6,52 \cdot 10^1$
Дифениловый эфир	26,85	$7,46 \cdot 10^4$	26,47	$3,218 \cdot 10^7$	$4,31 \cdot 10^4$
GR-S					
<i>o</i> -Хлортолуол	24,22	$5,89 \cdot 10^5$	24,61	$1,63 \cdot 10^9$	$2,80 \cdot 10^9$
$\alpha$ -Хлорнафталин	26,01	$1,72 \cdot 10^6$	25,72	$1,83 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^9$
Хлорбензол	33,84	$2,05 \cdot 10^{10}$	33,62	$2,050 \cdot 10^{13}$	$1,00 \cdot 10^9$
<i>m</i> -Ксилол	42,84	$7,81 \cdot 10^{14}$	42,49	$1,743 \cdot 10^{18}$	$2,23 \cdot 10^9$
Декалин	59,55	$3,96 \cdot 10^4$	59,01	$3,174 \cdot 10^{27}$	$0,80 \cdot 10^9$
Бутилкаучук					
Декалин	24,40	$5,006 \cdot 10^4$	24,21	$3,250 \cdot 10^9$	$6,49 \cdot 10^9$
<i>n</i> -Ксилол	18,41	$1,431 \cdot 10^4$	18,57	$1,043 \cdot 10^9$	$7,29 \cdot 10^9$
Тетралин	14,78	1,912	14,99	$1,090 \cdot 10^4$	$5,70 \cdot 10^9$
Хлорбензол	24,95	$8,519 \cdot 10^4$	22,16	$6,144 \cdot 10^9$	$7,21 \cdot 10^9$
Бромбензол	23,48	$4,855 \cdot 10^4$	23,47	$2,687 \cdot 10^9$	$5,53 \cdot 10^9$

Таблица 2

Величина E (ккал/моль), вычисленная различными методами

Растворитель	Обычный метод	Метод Лако и Мага	По ур-нию (7)	Растворитель	Обычный метод	Метод Лако и Мага	По ур-нию (7)
<i>n</i> -Ксилол	18,4	17,9	18,6	Хлорбензол	25,0	24,4	25,2
Бромбензол	23,5	23,5	23,5				



Таблица 3

Полимер	Растворитель	A, сек <sup>-1</sup>	$\Delta H^*$	$T\Delta S^*$		$\Delta F^*$
				ккал/моль		
Бутилкаучук в растворе	Декалин	$5,01 \cdot 10^4$	24,4	-15,05	39,45	
	n-Ксилол	$1,43 \cdot 10^4$	18,4	-21,55	39,94	
	Тетралин	1,91	14,8	-23,14	37,94	
	Хлорбензол	$8,52 \cdot 10^4$	25,0	-14,62	39,63	
	Бромбензол	$4,86 \cdot 10^4$	23,5	-15,06	38,56	
Среднее						39,10
GR-S в растворе (7, 8)	Декалин	$3,96 \cdot 10^{24}$	59,55	21,38	38,17	
	n-Ксилол	$7,81 \cdot 10^{34}$	42,36	3,606	38,75	
	Хлорбензол	$2,05 \cdot 10^{10}$	33,84	-4,78	38,62	
	$\alpha$ -Хлорнафталин	$1,72 \cdot 10^6$	26,01	-11,25	37,27	
	o-Хлортолуол	$5,89 \cdot 10^5$	24,22	-13,09	37,31	
Среднее						38,04
Полиэтилен (4-6) в растворе	Декалин	$3,49 \cdot 10^{-4}$	12,5	-29,98	42,48	
	Тетралин	7,99	21,0	-22,00	43,00	
	Дефениловый эфир	$7,46 \cdot 10^4$	26,9	-14,73	41,63	
	$\alpha$ -Хлорнафталин	$3,4 \cdot 10^8$	35,3	-8,03	43,34	
	Среднее					
Полиэтилен в твердой фазе (13-16)		$10^{18,8}$	66,0	10,76	55,24	
		$10^{14,8}$	52,6	+3,44	48,16	
		$10^{12,8}$	46,0	-0,59	46,59	
	Мадорский	$4 \cdot 10^{13}$	48,0	1,14	46,86	
	Среднее					
Каучук (12) в растворе	Циклогексан (4)	$6,10 \cdot 10^7$	26,6	-9,31	35,91	
	Транс-декалин	$3,29 \cdot 10^6$	24,9	-11,71	36,61	
	Среднее					
Каучук (17) в твердой фазе	Образец № 2	$7,44 \cdot 10^{18}$	56	10,53	45,47	
	Образец № 3	$5,96 \cdot 10^{18}$	56	10,71	45,28 <sub>s</sub>	
	Образец № 4	$0,91 \cdot 10^{18}$	54	9,18	44,82	
	Среднее <sup>i</sup>					
Полиизобутилен (18) в твердой фазе		$0,92 \cdot 10^{16}$	49	5,43 <sub>e</sub>	43,56 <sub>s</sub>	
	Среднее					
Полиакрилонитрил (19)		$5,97 \cdot 10^{10}$	31	-4,27 <sub>1</sub>	35,25 <sub>1</sub>	
	Среднее					
Полиметилметакрилат (20)	М. в. 150 000	$4,46 \cdot 10^{10}$	30	-4,16	34,15 <sub>s</sub>	
	М. в. 5 100 000	$2,99 \cdot 10^{17}$	52	8,21 <sub>5</sub>	43,78 <sub>5</sub>	
	Среднее					
Среднее средних						40,68

рости реакции. После интегрирования получаем:

$$r = W_0 / \gamma [\exp(\gamma t) - 1], \quad (2)$$

где  $\gamma = Q - P$ . Степень деструкции  $\alpha = r / P_0$ , следовательно

$$\alpha = (W_0 / \gamma P_0) [\exp(\gamma t) - 1]. \quad (3)$$



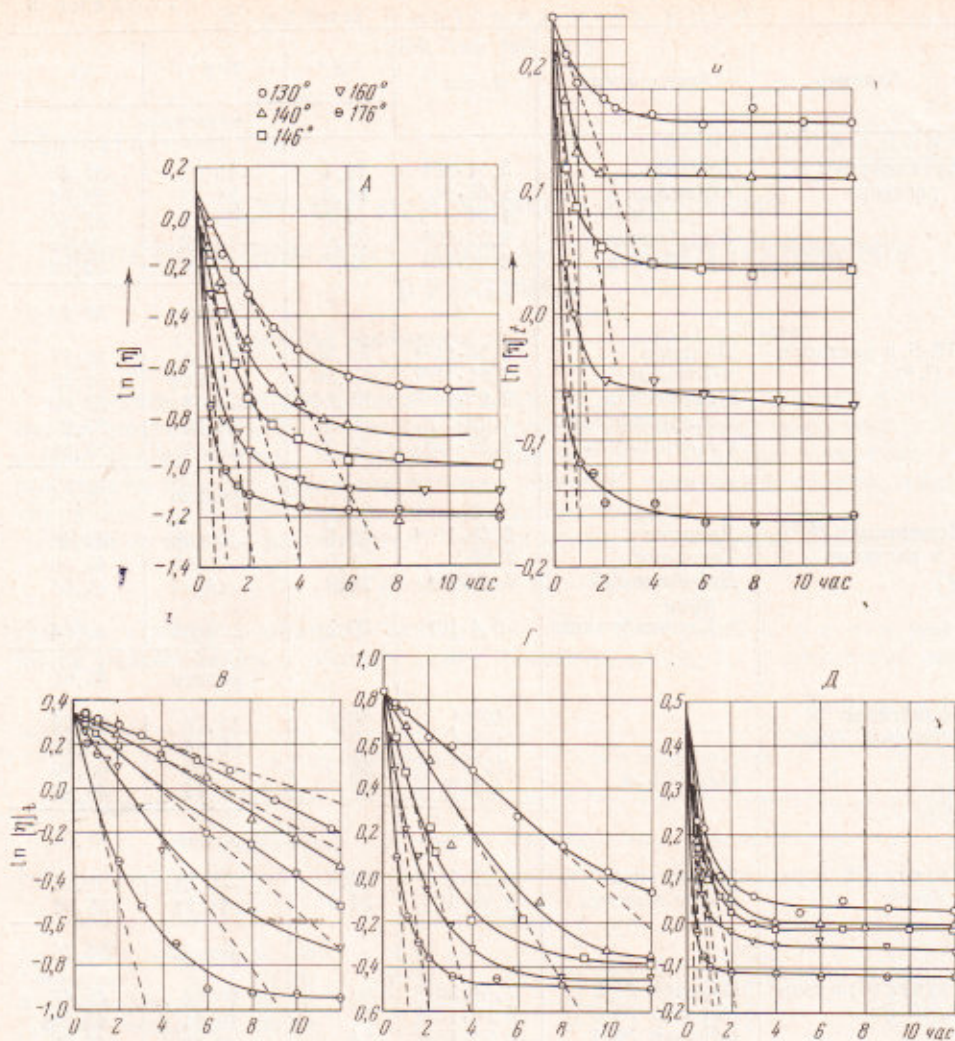


Рис. 1. Зависимость  $\ln[\eta]_t$  от времени для раствора бутилкаучука, подвергнутого деградации в бромбензоле (А), хлорбензоле (Б), *n*-гексане (В), тетралине (Д)

Когда  $\gamma = 0$ , уравнение (3) приобретает вид:

$$\alpha = (W_0 / P_0)t. \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет такой же вид, как постулированное ранее Шульцом<sup>(2)</sup>. Отсюда следует, что, по крайней мере, в начальный период  $\alpha$  растет линейно во времени и, откладывая  $\alpha$  в зависимости от  $t$ , можно определить  $W_0$ .

Если используется вискозиметрический метод изучения распада полимера в растворе, уравнение (3) необходимо преобразовать.

Пусть  $P_0$  и  $P_t$  — средняя длина цепи вначале и в момент  $t$ . Тогда

$$P_t / P_0 = 1 / (1 + r). \quad (5)$$

Допуская, что  $K$  и  $a$  в уравнении  $[\eta] = KM^a$  — одни и те же для исходного и деградированного полимера, получаем:

$$[\eta]_t = [\eta]_0 (1 + r)^{-a}, \quad (6)$$

$$(d \ln [\eta] / dt)_{\max} = -aW_0 \quad (7)$$



при условии  $d^2(\ln[\eta]_t)/dt^2 = 0$ , откуда  $W_0 = \gamma$ . Так как  $W_0$  является скоростью иницирования, то оно может быть вычислено из графика  $\ln[\eta]_t - t$  по максимальному наклону. Этот же метод можно использовать для вычисления энергии активации и предэкспоненты  $A$ , используя уравнение

$$W_0 = k_0 [\text{RH}] [\text{O}_2] = e^{\frac{kT}{h}} \times [\exp(\Delta S^*/R) \times \exp(-\Delta H^*/RT)] [\text{RH}] [\text{O}_2]. \quad (8)$$

Лако и Мага<sup>(3)</sup> получили значения  $E$ , предполагая

$$(d[\eta]_t/dt)_{\max} \propto \exp(-E/RT) \quad (9)$$

без какого-либо теоретического обоснования. Следовательно, уравнение (9) не дает никаких сведений о предэкспоненте реакции иницирования. Обычно значения  $E$  и  $A$  получаются путем построения графика  $\ln(t)$  и измерения значений начальных углов наклона ( $^{1-4}$ ). Нетрудно видеть, что (8) дает больше информации при использовании тех же исходных данных. Согласно обычному методу ( $^2$ )

$$\alpha = k_1 t. \quad (10)$$

Сравнивая уравнения (10) и (4), получаем:

$$k_1 = W_0/P_0. \quad (11)$$

Наблюдаемая энергия активации соответствует наиболее медленному процессу, а таким процессом, по всей вероятности, является именно стадия иницирования по реакции  $\text{RH} + \text{O}_2$  или в результате распада гидропероксидных групп.

Интересной особенностью кинетики деструкции является тот факт, что среднее значение  $\Delta F^*$  для деструкции при  $400^\circ \text{K}$  равно  $40,68$  ккал/моль (табл. 3) для разных полимеров как в растворе, так и в твердой фазе. Даже в твердом состоянии, когда полимер распадается в вакууме,  $\Delta F^* \approx 40$  ккал/моль. Этот факт, по-видимому, связан с тем, что процесс распада  $\text{ROOH}$  по  $\text{O}-\text{O}$ -связи играет важную роль в деструкции полимеров.

Факультет прикладных наук  
Университета Курукшетра  
Харьяна, Индия  
Химический факультет  
Университета Курукшетра  
Курукшетра, Индия

Поступило  
18 III 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. <sup>2</sup> G. V. Schulz, E. Husemann, H. J. Lohman, Zs. Phys. Chem., 52, 23 (1942). <sup>3</sup> C. Lacau, M. Magat, Disc. Farad. Soc., 388 (1947). <sup>4</sup> K. Lal, M. M. Singh, H. L. Bhatnagar, Indian J. Chem., 5, 412 (1967). <sup>5</sup> K. Lal, H. L. Bhatnagar, ibid., 6, 148 (1968). <sup>6</sup> K. Lal, H. L. Bhatnagar, ibid., 7, 259 (1969). <sup>7</sup> I. S. Gur, H. L. Bhatnagar, ibid., in press. <sup>8</sup> I. S. Gur, H. L. Bhatnagar, Indian J. Techn., in press. <sup>9</sup> M. H. Singh, Ph. D. Thesis, Kurukshetra Univ., Kurukshetra, India, 1968. <sup>10</sup> M. M. Singh, H. L. Bhatnagar, Indian J. Chem., in press. <sup>11</sup> M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 34, 11 (1933). <sup>12</sup> P. S. Sarfare, H. L. Bhatnagar, A. B. Biswas, J. Appl. Polym. Sci., 4, 2199 (1963). <sup>13</sup> H. H. G. Jellinek, J. Polym. Sci., 10, 506 (1953). <sup>14</sup> H. H. G. Jellinek, ibid., 4, 13 (1949). <sup>15</sup> S. L. Madorsky, ibid., 9, 133 (1952). <sup>16</sup> S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Stand., 62, 219 (1959); 53, 361 (1954). <sup>17</sup> S. Straus, S. L. Madorsky, Ind. Eng. Chem., 48, 1212 (1950). <sup>18</sup> S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Nat. Bur. Stand., 53, 361 (1954). <sup>19</sup> S. L. Madorsky, S. Straus, ibid., 63A, 261 (1959). <sup>20</sup> S. L. Madorsky, J. Polym. Sci., 11, 491 (1953).

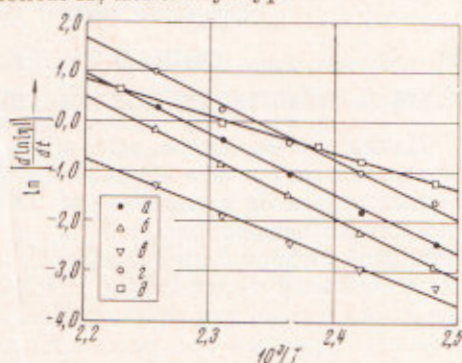


Рис. 2. Изменение  $\ln\left(\frac{d}{dt} \ln[\eta]_t\right)$  в функции  $1/T$  для систем бутилкаучука с бромбензолом (а), хлорбензолом (б), *n*-ксилолом (с), декалином (д), тетралином (е)