

УДК 541.64:547.538.141

**ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРОВ
ИЗОБУТИЛЕНА СО СТИРОЛОМ n-ХЛОРСТИРОЛОМ
В ХЛОРБЕНЗОЛЕ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРА****С.Р.КАФАРОВА, О.Г.АКПЕРОВ***Бакинский Государственный Университет**qafarova_s@mail.ru*

Изучено окисление полиизобутилена и сополимеров изобутилена со стиролом n-хлорстиролом в хлорбензоле в присутствии третбутил пероксида в качестве инициатора. Установлено, что зависимость скорости окисления полиизобутилена и его сополимеров от скорости инициирования имеет линейный характер до $U_{ii} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л.с.

Показано, что изменение концентрации образующихся при окислении гидропероксидов в зависимости от времени имеет экстремальный характер. Определено, что с ростом концентрации полимера увеличивается скорость окисления.

Ключевые слова: полиизобутилен, хлорбензол, инициатор, третбутил пероксид, окисление.

Известно, что для получения высоко эффективных смазочных масел широко используются полимерные соединения. Полиизобутилен (ПИБ) и его сополимеры со стиролом и производными стирола имеют практическое значение в получении загущенных масел.

Однако, при эксплуатации полимеры подвергаются окислению и термоокислительной деструкции, в результате чего ухудшаются эксплуатационные свойства загущенных ими масел. Поэтому изучение характера окисления и деструктивных процессов этих полимеров имеет определенную теоретическую и практическую значимость.

В ранее опубликованных нами работах [1,2] была исследована иницированная термоокислительная деструкция ПИБ и его сополимеров в растворе хлорбензола (ХБ) при 130°.

В настоящей работе представлены результаты изучения иницированного окисления ПИБ, изобутилена со стиролом (ИБС) и n-хлорстиролом (ИБХС) в ХБ при 120°.

Окисление полимеров проводили на манометрической установке в токе очищенного кислорода.

В качестве инициатора использовали третбутилпероксид (БП). Были использованы полимеры со средней молекулярной массой 60-70 ты-

сяч, БП был перекристаллизован из этанола.

Согласно [3], скорость окисления полимеров молекулярным кислородом в присутствии инициатора выражается уравнением:

$$v_{O_2} = \frac{k_2}{k_6^{1/2}} [PH] v_u^{1/2} + v_{ou},$$

где k_2 – константа скорости цепного окисления, k_6 – константа скорости квадратичного обрыва с участием полимерных пероксидных радикалов PO_2 , v_u – скорость инициирования, v_{ou} – скорость зарождения цепи в отсутствие инициатора, $[PH]$ – концентрация полимера, $v_{ou} = k_{ou} [PH][O_2]$ – скорость зарождения цепи.

Соотношение $\frac{k_2}{k_6^{1/2}}$ характеризует склонность полимеров к окислению молекулярным кислородом.

Скорость окисления определена по количеству поглощенного кислорода при различных концентрациях БП. По полученным экспериментальным данным был построен график зависимости v_{O_2} от $v_u^{1/2}$, который представлен на рис.1. Как видно из рис.1 зависимость скорости окисления полимеров от скорости инициирования при значениях $v_u < 0,9 - 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с имеет линейный характер. При $v_u > 0,9 - 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с наблюдается отклонение от линейности, что связано с осложнением процесса при глубоких стадиях окисления.

По наклону прямолинейного участка зависимости $v_{O_2} = f(v_u^{1/2})$ были определены значения соотношения $k_2/k_6^{1/2}$, которое равно $0,96 \cdot 10^{-3}$; $0,80 \cdot 10^{-3}$; $0,69 \cdot 10^{-3}$ (л / моль с.)^{1/2}, соответственно.

Учитывая возможность образования полимерных радикалов (P^\bullet) в результате прямого окисления полимеров и участия их в процессе роста цепи, были поставлены опыты по окислению полимеров в ХБ без инициатора.

Результаты этих опытов хорошо согласуются с данными, полученными из графика зависимости $v_{O_2} = f(v_u^{1/2})$. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, характеризующий значение скорости зарождения цепи равен $0,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с.

Согласно закономерностям жидкофазного окисления углеводородов весь поглотившийся кислород на малых глубинах окисления расходуется на образовании гидропероксидных (ГП) групп. Поэтому нами изучена кинетика накопления гидропероксидных групп при иницированном окислении ПИБ в ХБ.

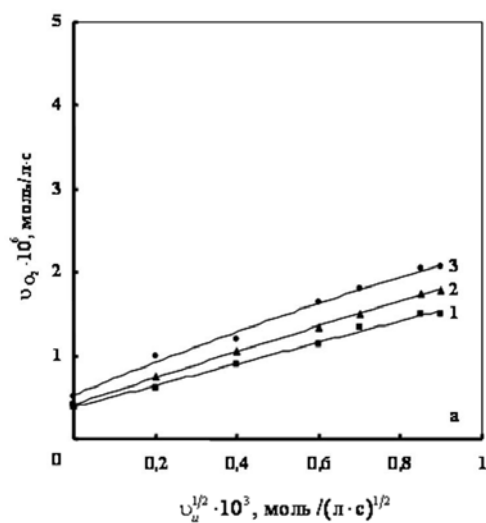


Рис. 1. Зависимость начальной скорости цепного окисления (U_{O_2}) ИБХС (1), ИБС (2), ПИБ (3) в растворе ХБ от скорости инициирования U_i при 120°

Изменение концентрации гидропероксидов контролировалось йодометрическим титрованием проб, взятых за определенный промежуток времени окисления.

На рис.2 приведена зависимость концентрации полимерных гидропероксидов от времени окисления.

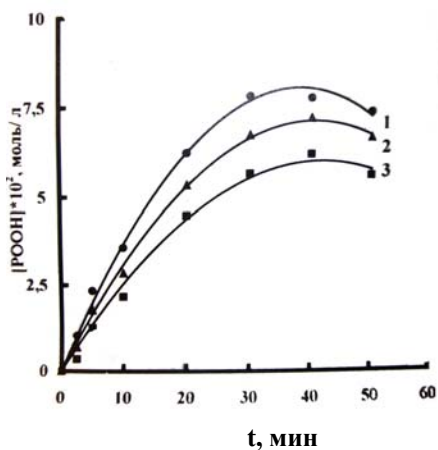


Рис. 2. Кинетические кривые накопления ГП при 120° , $U_i = 5 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с., $P_{O_2} = 760$ мм.рт.ст., $[C]_{пол.} = 140$ г/л, 1 – ПИБ, 2 – ИБС, 3 – ИБХС

Из рисунка видно, что график зависимости концентрации образующихся гидропероксидов от времени проходит через максимум. Умень-

шение концентрации гидропероксидов через определенный промежуток времени, видимо, связано, с изменением соотношения скоростей образования и расхода гидропероксидов в пользу последнего.

Изучена также зависимость скорости окисления от концентрации полимеров в ХБ при 120° (рис.3). Установлено, что с увеличением концентрации полимеров линейно растет скорость окисления U_{O_2} , хотя на начальных участках кинетических кривых (до 0,5-0,6 моль/л) наблюдается некоторое отклонение этой зависимости от линейности. Это связано, по-видимому, с меньшей вероятностью реакции взаимодействия инициатора с полимером ($RO_2^* + PH$) при малых концентрациях полимера.

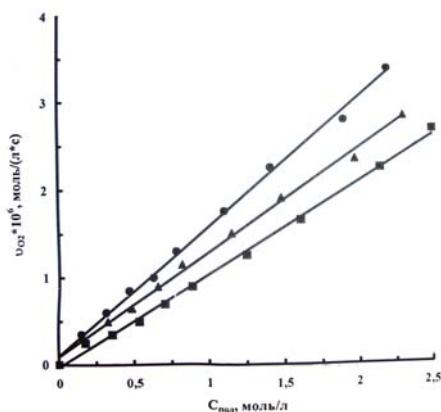


Рис. 3. Зависимость скорости цепного окисления от концентрации полимеров в ХБ при 120°, $P_{O_2}=760$ мм.рт.ст., 1 – ПИБ, 2 – ИБС, 3 - ИБХС

Проведенное исследование по изучению инициированного окисления ПИБ и его сополимеров в ХБ при 120° показало, что выявленные закономерности окисления практически совпадают с общими закономерностями окисления полиолефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафарова С.Р., Акперов О.Г. Изучение инициированной деструкции сополимеров изобутилена со стиролом и п-хлорстиролом в растворе. //Вестник БГУ, серия естественных наук. 1999, №3, с.59.
2. Кафарова С.Р. О механизме инициированной термоокислительной деструкции полиизобутилена и сополимеров изобутилена со стиролом и п-хлорстиролом в растворе //Вестник БГУ, серия естественных наук. 2004, №2, с.23.
3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 365 с.

POLİİZOBUTİLEN, İZOBUTİLEN-STİROL VƏ İZOBUTİLEN N-XLORSTİROL BİRGƏ POLİMERLƏRİNİN İNİSIATOR İŞTİRAKI İLƏ XLORBENZOLDA OKSİDLƏŞMƏSİ

S.R.QAFAROVA, O.H.ƏKBƏROV

XÜLASƏ

Poliizobutilen və onun izobutilen-stirol və izobutilen n-xlorstirolla birgə polimerlərinin xlorbenzolda inisiator iştirakı ilə oksidləşməsi öyrənilmişdir. İnisiator olaraq tret-butilperoksidindən istifadə edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, polimerlərin oksidləşmə sürətinin həyəcənlanma sürətindən asılılığı $U < 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/l·s qiymətinə qədər düz xətlə asılıdır.

Göstərilmişdir ki, oksidləşmə nəticəsində əmələ gələn hidroperoksidlərin qatılığının dəyişməsi ekstremal xarakter daşıyır. Təyin edilmişdir ki, polimerlərin qatılığının artması ilə oksidləşmə sürəti artır.

Açar sözlər: Poliizobutilen, xlorbenzol, inisiator, tret-butilperoksid, oksidləşmə.

POLYIZOBUTYLENE IZOBUTYLENE-STYRENE AND IZOBUTYLENE-PCHLOROSTYRENE OXIDATION IN CHLORBENZENE IN THE PRESENCE OF INITIATOR

S.R.GAFAROVA, O.H.AKBAROV

SUMMARY

Polyizobutylene izobutylene-styrene and izobutylene-pchlorostyrene oxidation in chlorbenzene in the presence of initiator has been studied. Tretbutylperoxide has been used as an initiator. It has been established that the dependence of polymer oxidation rate on the initialization rate has a linear character up to $U_i < 1.0 \cdot 10^{-6}$ mol/l·s. It is shown that a change in the concentration obtained under the oxidation of hydroperoxides has an extremal character. It is also established that the rate of oxidation increases with an increase in polymer concentration.

Key words: Polyizobutylene, initiator, chlorbenzene, oxidation, tretbutylperoxide.

Поступила в редакцию: 10.05.2011 г.

Подписано к печати: 27.07.2011 г.