

順-1,4-聚丁二烯的热氧化

IV. 自催化过程中的有效支鏈反应动力学*

陈忠汉 錢保功

(中国科学院应用化学研究所)

在前一报^[1]中业已闡明,順-1,4-聚丁二烯純胶在热氧化时的吸氧动力学为一S型曲线,曲线的行为可用游离基型的退化支鏈反应机理来解释。然而,考虑到过去的解释仅限于若干定性的說明^[1,2],且文献中已有的吸氧动力学公式多系描述低分子烴类的氧化过程^[2,6-10],难于反映高分子固体的整个吸氧过程^[2]。有鉴于此,为了进一步闡明順-1,4-聚丁二烯的吸氧动力学的特征,本文拟在普遍公認的烴类氧化机理^[10]的基础上,增添若干补充假定并重新进行动力学推导,提出有效支鏈反应程度的相对系数这一概念,借以处理已取得的实验数据(包括过去已发表的一些数据在内)。在本文中將表明,这种处理能更好地說明在变化温度与催化剂浓度后我們所得的結果,且具有一定的普遍意义。

动力学推导

由于过氧化氢物是烴类自动催化氧化过程的主要中間产物^[3-5],同时这种产物进而又可以分解成游离基以发展支鏈反应^[6-9],因之現有文献中关于这一氧化过程的动力学描述,通常均采用普遍公認的游离基型退化支鏈反应机理进行推导^[2,6-10],其中可用最著名的 Bolland^[6,7] 等的公式作为代表**:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_3(k_7/k_6)^{1/2}[RH][ROOH]$$

然而,从这一公式的推导过程来看,它应该只反映当所有过氧化氢物均按分解成游离基的反应进行时的氧化过程。但是,目前业已有了証明^[5,10],在烴类氧化过程中所生成的一系列复杂含氧产物,其来源除一部分通过游离基机理外,还有一部分可由过氧化氢物直接轉化而得,即过氧化氢物既可分解成游离基,也可生成稳定的氧化产物。因之, Bateman^[9] 认为,对于上述 Bolland 等公式中的 k_7 应改写成 ik_7 , 并把 i 称之为“引发效率因子”。但該作者对于这一修改的实质并无进一步的說明,而且在氧化机理及动力学推导中也未得到应有的反映。

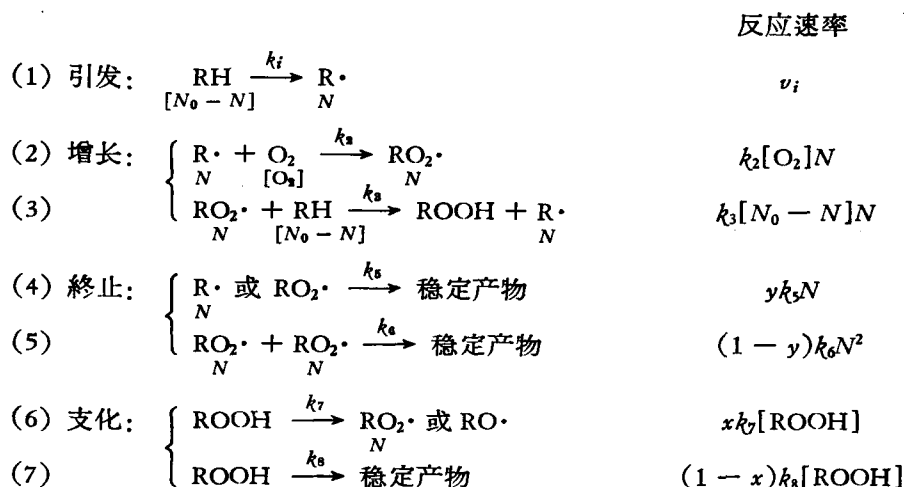
此外,从已有的动力学推导过程中还可看出,在通常采用的氧化机理中,終止步骤一般只考虑双基終止^[6-10],这对于液态低分子烴类来讲也許是正确的。但对于高分子固体而言,必需考虑到反应是在高分子聚集态这一高粘性介质中进行,而且初生活化中心通常仅在长鏈高分子的某些“弱点”处形成,其运动不仅受整个高分子鏈本身的运动所限制,

* 本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

** 此处的 k_3 , k_6 , k_7 分别相当于下列反应机理中反应(3)、(5)、(6)的反应速度常数。

而且还因高分子聚集态的高粘性而极难扩散。因之,在这种条件下就不能不考虑单基终止^[11,12]。

根据上述情况,我們拟在一般公认的氧化机理^[2,10]基础上,增加过氧化氢物不經游离基的反应(反应7)及单基终止(反应4)这两个步骤,并进行相应的动力学推导,氧化的各基本步骤是:



其中 x 为支化分数; y 为单基终止分数。

在这一机理中,由于考虑到氧化过程系在恒压的純氧(750 毫米汞柱)中,以及无扩散障碍的条件下进行,此时 $[\text{RO}_2\cdot] \gg [\text{R}\cdot]$ ^[9,10],故双基终止可只考虑反应(5),而可将其他两个可能的终止步骤(即 $[\text{RO}_2\cdot] + [\text{R}\cdot]$ 及 $[\text{R}\cdot] + [\text{R}\cdot]$)略而不計^[10]。

若令聚合物中可活化的中心数为 N_0 ,在时间为 t 时已活化的中心数为 N ,則活化中心数及过氧化氢物在反应过程中的淨形成速率将分别为:

$$\frac{dN}{dt} = v_i + x k_7 [\text{ROOH}] - y k_4 N - (1 - y) k_5 N^2 \quad (1)$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_3 [N_0 - N]N - \{x k_7 + (1 - x) k_8\} [\text{ROOH}] \quad (2)$$

而吸氧速率将为:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_2 [\text{O}_2]N \quad (3)$$

在自催化阶段,其时进行支鏈反应的活化中心主要来源是过氧化氢物的分解^[8-10],故式(1)可近似为:

$$\frac{dN}{dt} = x k_7 [\text{ROOH}] - y k_4 N - (1 - y) k_5 N^2 \quad (4)$$

如果过氧化氢物的生成与分解处于稳态,則由式(2)可求得:

$$[\text{ROOH}] = \frac{k_3}{x k_7 + (1 - x) k_8} [N_0 - N]N \quad (5)$$

以式(5)代入式(4)得:

$$\frac{dN}{dt} = (\alpha k_3 N_0 - y k_5) \left(1 - \frac{\alpha k_3 + (1-y)k_6}{\alpha k_3 N_0 - y k_5} N \right) \quad (6)$$

$$\left(\text{此处 } \alpha = \frac{x k_7}{x k_7 + (1-x)k_8} \right)$$

由式(3)除式(6)得：

$$-\frac{dN}{d[O_2]} = \frac{1}{k_2[O_2]} (\alpha k_3 N_0 - y k_5) \left(1 - \frac{\alpha k_3 + (1-y)k_6}{\alpha k_3 N_0 - y k_5} N \right) \quad (7)$$

若使聚合物的极限吸氧量以 V_∞ 表示，在时间为 t 时的吸氧量以 V_t 表示，则应起反应而尚未反应的氧的浓度 $[O_2]$ 就等于 $[V_\infty - V_t]$ ，于是由式(7)可得：

$$\int_0^N \frac{dN}{1 - \frac{\alpha k_3 + (1-y)k_6}{\alpha k_3 N_0 - y k_5} N} = - \frac{\alpha k_3 N_0 - y k_5}{k_2} \int_0^{V_t} \frac{d(1 - V_t/V_\infty)}{1 - V_t/V_\infty}$$

积分得：

$$\ln \left(1 - \frac{\alpha k_3 + (1-y)k_6}{\alpha k_3 N_0 - y k_5} N \right) = \frac{\alpha k_3 + (1-y)k_6}{k_2} \ln (1 - V_t/V_\infty)$$

按二项式展开而取一级近似可得：

$$N = \frac{\alpha k_3 N_0 - y k_5}{k_2} V_t/V_\infty \quad (8)$$

将式(8)所求得的 N 值代入式(3)并以 $[V_\infty - V_t]$ 替换式(3)中的 $[O_2]$ 可得到：

$$\frac{dV_t}{dt} = (\alpha k_3 N_0 - y k_5) (V_\infty - V_t) V_t/V_\infty \quad (9)$$

积分得：

$$\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} = (\alpha k_3 N_0 - y k_5) t + C \quad (10)$$

或：

$$V_t = \frac{V_\infty}{1 - \exp[-(\alpha k_3 N_0 - y k_5) t - C]} \quad (10')$$

式中 C 为当 t 稍大于零时的积分常数。

根据式(10)及上面所假定的反应机理就可得到，如果反应过程的有效支链反应程度极大，即当单基终止及过氧化氢物不经过游离基机理的反应可略而不计时，这时 $\alpha = 1$ ， $y = 0$ ，于是式(10)可简化为：

$$\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} = k_3 N_0 t + C' \quad (11)$$

故可将式(10)中的斜率与式(11)中的斜率之比定义为有效支链反应程度的分数 γ 。

然而，在通常的实验中，式(11)所反映的这种极端情况是很难实现的，因为在通常的反应过程中，上述机理中的(4)及(7)均可以不同的程度进行反应，例如，对于某一给定的实验条件所得的实验数据，若按式(10)作 $\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} - t$ 图，则可得到反应的前期与后期两段不同的斜率，而且前期的斜率比后期的斜率低(参阅图1)，这可能是后期反应的有效支链程度较高，即 α 及 y 值起了相应变化的缘故。故可仿照式(11)的情况，在同一曲

線上取斜率較大者作基礎,就可求得在不同條件下反應前期與後期的斜率的比值 γ_r ,並定義為有效支鏈反應程度的相對系數,其值應小於或趨近於1。在這種情況下,只有當支鏈反應程度極大時, γ_r 才等於上述的 γ_0 。

結果及討論

在前一報^[1]中曾經證明,當用靜態恆壓容積法吸氧儀進行吸氧動力學試驗時,只要薄膜試樣的厚度小於40微米,則氧的擴散速率將遠大於氧化速率,且在實驗溫度不高於90℃時,實驗過程中低分子揮發產物的生成數量不大,對測定結果無重大影響。至於極限吸氧量 V_∞ 的確定,由於在反應末期吸氧速率很低,為避免因儀器靈敏度等因素而引起誤差,這一數值尚可用

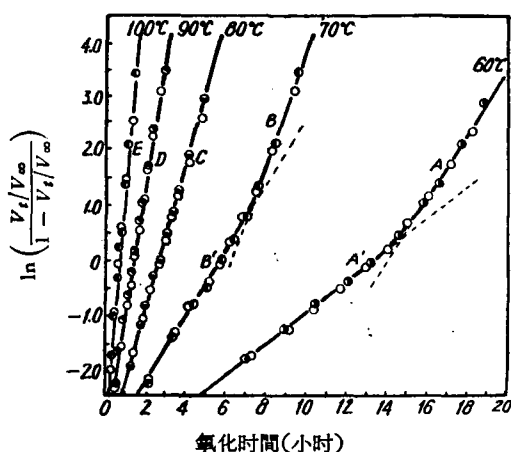


圖1 順-1,4-聚丁二烯純膠(樣品I)在不同溫度時的吸氧動力學數據的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} \right) - t$ 關係圖

$$\gamma_r = \frac{\text{斜率} A'}{\text{斜率} A}; \text{氧壓 } 750 \text{ 毫米汞柱。}$$

用氧化終了聚合物中含氧量的元素分析結果來校正,兩者的相對誤差一般不超過4%^[1]。據此,我們就可應用已得到的實驗數據來驗證上述的動力學公式。

首先,我們採用了本所用鈦鹽系統合成的順-1,4-聚丁二烯^[13],經仔細純制後在60—90℃內所得到的吸氧動力學數據^[1],按式(10)的關係作圖,結果如圖1所示。為確証起見,我們又採用了本所用鈦鹽系統合成的順-1,4-聚丁二烯^[14]、提純的商品順-1,4-聚丁二烯(“cis-4”)和丁鈉橡膠(CKБ)等樣品的同類實驗數據進行處理,此外還從文獻中找到一些吸氧動力學數據^[12]作同樣處理,結果均有相同的規律。因此,圖1所示的結果是有一定代表性的。

圖1的結果表明,當反應溫度高於80℃時,整個吸氧過程自始至終線性良好,但當反應溫度低於70℃時,則這種線性關係至過程後期便陡然上升,即反應前期的斜率較後期為低。如果將圖1中每一溫度的前期與後期的斜率分別對 $1/T$ 作圖,則對於上述試驗過的兩個純膠樣品,它們的這一關係就如图2所示,同時,从圖2中以樣品I*的結果(即圖綫I'及I)為例,按Arrhenius公式計算表觀活化能,就可得到如表1所列的結果:

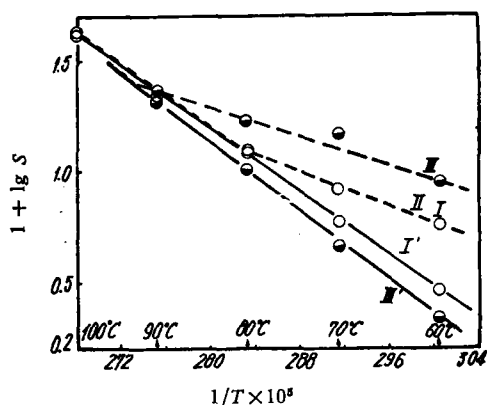


圖2 兩種順-1,4-聚丁二烯純膠試樣按圖1斜率 S 對 $1/T$ 圖
I', III' 分別為表2中試樣I, III吸氧數據按圖1作圖的前期斜率;
I, III 分別為表2中試樣I, III吸氧數據按圖1作圖的後期斜率。

* 樣品編號見表2。

表 1 样品 I 的前期与后期反应表现活化能

試 驗 溫 度	按前期斜率計算的 ΔE 值 千卡/克分子	按后期斜率計算的 ΔE 值 千卡/克分子
低溫区: 60—80℃	17.3±0.5	6.5±0.5
高溫区: 80—100℃	17.3±0.5	17.3±0.5

所有这些結果均表明,当降低温度时,使支鏈反应程度降低的某些反应步骤,对前期反应的影响較后期为大。因此,从方程式(10)来看,对于图 1 的結果就可解释为在較低温度时,单基終止几率对前期的貢獻較后期为大。因为可以設想,当温度較低时,一方面由于引发速度不大,所生成的初生活化中心浓度也較低;另一方面还由于高分子固体反应所存在的特点,使已生成的活化中心难于扩散,于是在終止步骤中单基終止的几率較大;但当反应进行至一定程度时,其时活化中心浓度已迅速增高,于是单基終止几率相应降低(反映 γ 值减小),斜率变大。从另一方面看,这一在較低温度时反应后期斜率的增大,其主要原因似乎不应归因于 α 值的增大,因为这一数值要增大就必须要求支化分数 x 增大。对于烴类氧化反应的后期,由于这时活化中心浓度大大增加,因而对过氧化氢物的非游离基的誘导分解有利^[15,16],同时在反应进行至相当程度之后,还可能有过氧酸生成^[17],这也有利于过氧化氢物的非游离基的催化分解^[17],所有这些均不利于支化分数的增大。当温度升高时,由于活化中心浓度从反应一开始就較高,于是单基終止分数的 γ 值对前期及后期的貢獻降低,差距縮小,于是前期与后期反应的斜率趋于一致。而在单基終止分数变小的同时,支化分数随温度的变化在較高温区使得 α 值变化更明显,可能部分补偿了 γ 值的变化,使得在較高温区时前期及后期的温度系数与較低温区的温度系数相近。依此,对于不同的反应温度,反应前期与后期的斜率之比即 γ_r 值应随温度的升高而逐漸趋近于 1,同时,对于不同的試样,由于其中所含的极微量非橡胶烴的杂质不同(很难完全除尽),其 γ_r 值在同一温度时也将有差别。表 2 的結果表明确实如此。

表 2 不同純胶样品的 γ_r 值随温度变化的情况

样品編号	橡 胶 样 品 类 型	γ_r 值				
		60℃	70℃	80℃	90℃	100℃
I	鈦盐系統聚合的順-1,4-聚丁二烯 ^[18]	0.50	0.73	1.0	1.0	1.0
II	鈷盐系統聚合的順-1,4-聚丁二烯 ^[14]	—	0.62	0.76	1.0	—
III	純制的商品順-1,4-聚丁二烯("cis-4")	0.24	0.29	0.61	0.87	—
IV	純制的商品丁鈉橡胶(CKБ)	0.53	0.63	1.0	1.0	—
V	Кузьминский ^[13] 等的吸氧数据	—	—	0.62	1.0	1.0

对于温度高于 80℃ 的結果,若按图 1 中直綫 C 及 D (分別代表 80 及 90℃ 的結果)分別求得的斜率和截距,代入式(10')中以求吸氧量对時間的关系曲綫,所求得的 S 型动力学曲綫与实验值完全重合(見图 3 中曲綫 C 及 D)。但对于温度低于 70℃ 的結果,則要达到这种良好的吻合就不能在整个过程用同一斜率和截距,而要分別采用图 1 中的前期和后期的斜率和截距。例如,从图 1 及 3 中相应图綫 A, A' 及 B, B' 可看出,如果整个吸氧过程的支鏈反应程度自始至終均較高,則吸氧曲綫的行为应如图 3 中的 A 及 B (即初期为虛綫而后期能与实验值重合者); 与此相似,若整个吸氧过程的支鏈反应程度自始至終均

較低，則吸氧曲綫的行為應如圖 3 中的 A' 及 B' (即初期可與實驗值重合而後期為虛綫者)。

據此可以推想，既然表征有效支鏈反應程度的 γ_r 值可因溫度的升高而逐漸趨近於 1，那麼對於同一較低的反應溫度，如果將可以促進過氧化氫物分解成游離基的催化劑加入到純膠中，則將有利於支鏈反應程度的提高^[18]，使得 γ_r 值隨着具有這種功能的催化劑的濃度提高而趨近於 1；而且隨着溫度的升高， γ_r 值達到 1 所要求的催化劑濃度就應隨之而降低。看來，對於順-1,4-聚丁二烯的催化氧化，鈷鹽應具有這種功能。因為按照我們對一系列鈷鹽的催化效應的研究結果証明^[19]，鈷鹽不僅可大大地縮短順-1,4-聚丁二烯熱氧化的誘導期，而且还顯著地提高其最大吸氧速率，同時這兩者隨鈷鹽濃度的提高而有規律地變化也極顯著。因此，我們又任選了二乙酰基丙酮鈷 $[\text{Co}(\text{Acac})_2]$ 的實驗結果作例，用式(10)進行處理，結果如圖 4, 5, 6 及表 3 所示。所有這些結果與原來的推想完全相符。

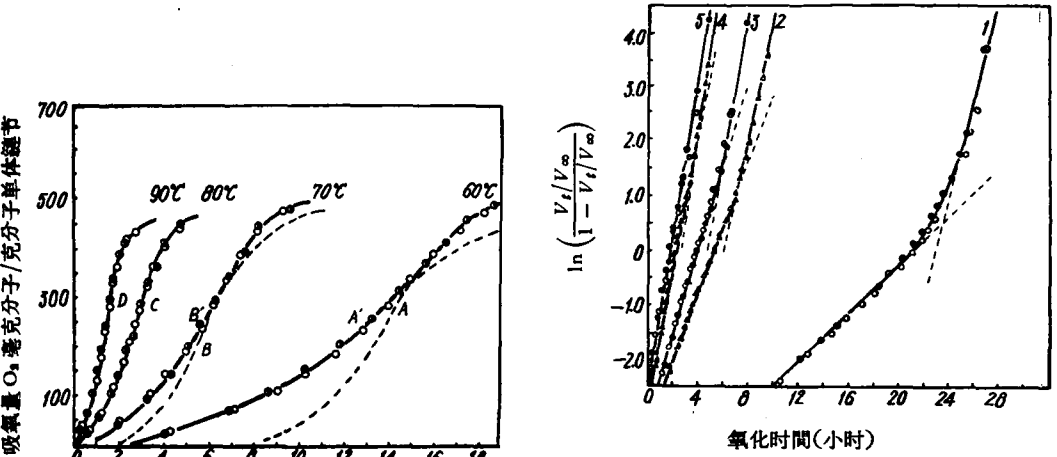


圖 3 順-1,4-聚丁二烯純膠在不同溫度時的吸氧數據和計算曲綫的比較
--- 計算曲綫； ○ ○ — 實驗曲綫。

圖 4 順-1,4-聚丁二烯純膠及含二乙酰基丙酮鈷 $(\text{Co}(\text{Acac})_2)$ 的樣品吸氧動力學的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty - 1}{V_t/V_\infty - 1} \right) - t$

关系圖
氧化溫度 60°C； 氧壓 750 毫米汞柱
1——純膠； 2——純膠+5 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_2$ ；
3——純膠+10 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_2$ ；
4——純膠+15 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_2$ ；
5——純膠+20 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_2$ 。

表 3 二乙酰基丙酮鈷對 γ_r 值的影響*

純膠樣品中含二乙酰基丙酮鈷的濃度 ppm	γ_r 值		
	60°C	70°C	80°C
0	0.24	0.29	0.61
5	0.54	0.66	1.0
10	0.58	0.89	1.0
15	0.83	1.0	1.0
20	1.0	1.0	1.0

* 純膠樣品是提純的商品順-1,4-聚丁二烯 ("cis-4")。

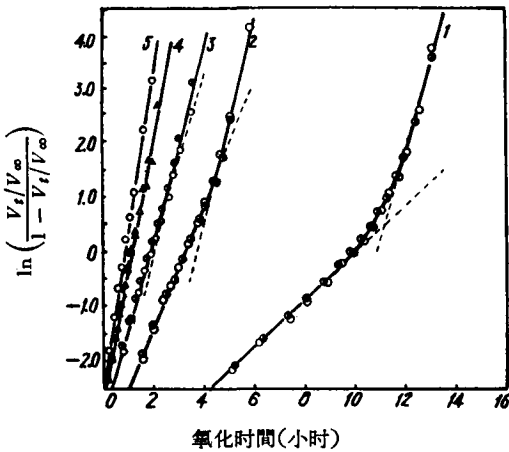


图5 順-1,4-聚丁二烯純胶及含二乙酰基丙酮鈷的样品吸氧动力学的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} \right) - t$ 关系图

氧化温度 70°C; 氧压 750 毫米汞柱

- 1——純胶; 2——純胶+5 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
3——純胶+10 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
4——純胶+15 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
5——純胶+20 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$ 。

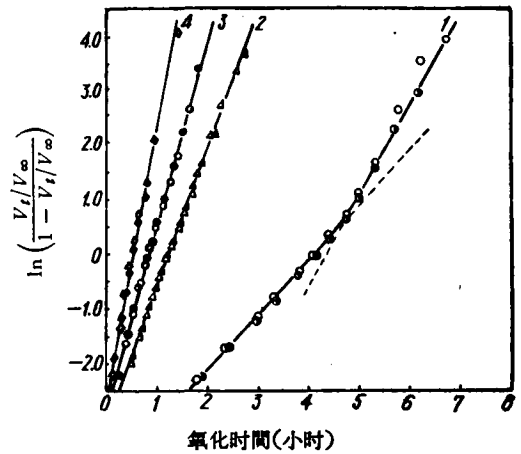


图6 順-1,4-聚丁二烯純胶及含二乙酰基丙酮鈷 ($\text{Co}(\text{Acac})_3$) 的样品吸氧动力学的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} \right) - t$ 关系图

氧化温度 80°C; 氧压 750 毫米汞柱

- 1——純胶; 2——純胶+5 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
3——純胶+10 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
4——純胶+15 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$;
5——純胶+20 ppm $\text{Co}(\text{Acac})_3$ 。

如果将图 4, 5, 6 的结果也按前期及后期斜率对温度倒数 $1/T$ 作图(图 7), 并計算其表观活化能就可得到如表 4 所列的结果:

表4 純胶及含二乙酰基丙酮鈷的样品 III 反应前期与后期表观活化能(60—80°C)

純胶样品中含二乙酰基丙酮鈷的浓度 ppm	按前期斜率計算的 ΔE 值 千卡/克分子	按后期斜率計算的 ΔE 值 千卡/克分子
0	18.2 ± 0.5	8.0 ± 0.5
5	16.7 ± 0.5	9.6 ± 0.5
10	16.6 ± 0.5	10.2 ± 0.5
15	15.5 ± 0.5	13.3 ± 0.5

以表 4 与表 1 比較就可以看出, 加入催化剂对前期和后期反应的贡献, 与提高温度的效应十分相似, 即加入催化剂可使单基終止分数对前期及后期的贡献降低, 差距縮小, 同时又可使支化分数增大, 因之前期与后期反应的斜率趋于一致的温度就下降。而且不管是提高温度或加入催化剂, 均使后期的表观活化能值明显升高, 同时在加入催化剂的情况下还使前期反应的活化能值略为下降, 这均表明催化剂的贡献不仅对 α 值, 而且也同时对 γ 值起作用, 这是完全可以理解的。

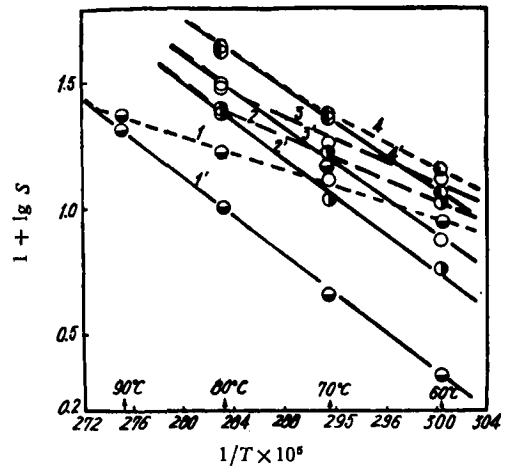


图7 順-1,4-聚丁二烯純胶(样品 III)及含二乙酰基丙酮鈷試样的吸氧数据按图 4, 5, 6 的斜率 S 对 $1/T$ 作图
1', 2', 3', 4' 分别为純胶及含二乙酰基丙酮鈷 5, 10, 15 ppm 試样吸氧数据的前期斜率。
1, 2, 3, 4 分别为純胶及含二乙酰基丙酮鈷 5, 10, 15 ppm 試样吸氧数据的后期斜率。

然而并非所有的变价金属盐均具备上述钴盐的功能,例如,根据我们对钴、铜、铁、镍、锰的乙酰基丙酮盐的研究结果^[19],发现这些变价金属盐对顺-1,4-聚丁二烯整个吸氧过程的效应并不相同;其中钴盐与锰盐的作用类似,其效应已如上面所述,铁盐及镍盐在缩短顺-1,4-聚丁二烯氧化诱导期方面与钴盐类似,但活性要比钴盐小得多,特别是镍盐。这两种盐与钴盐不同的是对吸氧过程的最大吸氧阶段的影响不甚明显,即最大吸氧速度随铁盐浓度的增大而提高甚微;铜盐在缩短氧化诱导期方面比铁盐的作用要小得多,而且对最大吸氧速度不但不提高,反而略有降低最大吸氧速度的效应。据此看来,若将铁盐及铜盐的有关研究数据进行上述处理,则结果应与钴盐的结果不同,即对于铁盐 γ_r 值应随其浓度的增大而有微小增大或不变,而对于铜盐则 γ_r 值应随其浓度的增大而略低于纯胶的 γ_r 值,即有效支链反应程度反而略有降低。这些推断可由图 8 及 9,表 5 及 6 中得到证明。

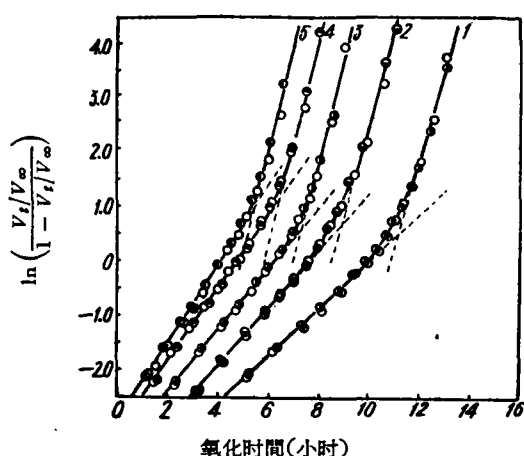


图 8 顺-1,4-聚丁二烯纯胶及含三乙酰基丙酮铁 ($\text{Fe}(\text{Acac})_3$) 的样品吸氧动力学的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} \right) - t$

关系图

氧化温度 70°C; 氧压 750 毫米汞柱

- 1——纯胶; 2——纯胶+13.65 ppm $\text{Fe}(\text{Acac})_3$;
3——纯胶+40.95 ppm $\text{Fe}(\text{Acac})_3$;
4——纯胶+80.0 ppm $\text{Fe}(\text{Acac})_3$;
5——纯胶+100.0 ppm $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ 。

表 5 三乙酰基丙酮铁对 γ_r 值的影响*
(温度 70°C)

纯胶样品中含三乙酰基丙酮铁的浓度 ppm	γ_r 值
0	0.29
13.65	0.29
40.95	0.31
80.00	0.33
100.00	0.37

* 纯胶样品与表 2 样品 III 相同。

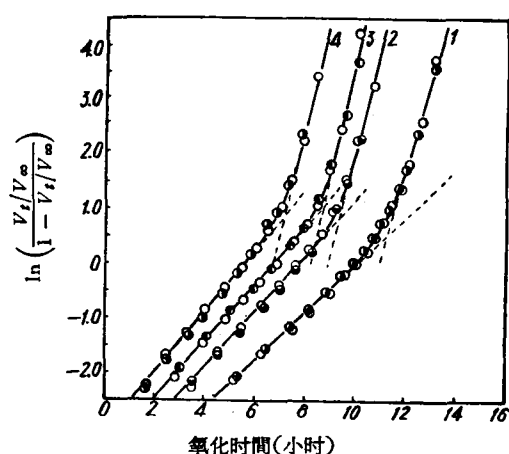


图 9 顺-1,4-聚丁二烯纯胶及含二乙酰基丙酮铜 ($\text{Cu}(\text{Acac})_2$) 的样品吸氧动力学的 $\ln \left(\frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} \right) - t$

关系图

氧化温度 70°C; 氧压 750 毫米汞柱

- 1——纯胶; 2——纯胶+20 ppm $\text{Cu}(\text{Acac})_2$;
3——纯胶+200 ppm $\text{Cu}(\text{Acac})_2$;
4——纯胶+300 ppm $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ 。

表 6 二乙酰基丙酮铜对 γ_r 值的影响*
(温度 70°C)

纯胶样品中含二乙酰基丙酮铜的浓度 ppm	γ_r 值
0	0.29
20	0.26
200	0.26
300	0.26

* 纯胶样品与表 2 样品 III 相同。

根据上面所述还可预测,与上述钴盐的功能相反,如果将能直接促进过氧化氢物生成稳定产物的添加剂加入到橡胶中,则反应(7)的分数将增大, γ_r 应随之而变小。事实上,Kennerly^[20]等过去在研究各种防老剂的作用机理时就发现,某些含硫化合物可促进异丙苯过氧化氢分解成酚及丙酮,故对烃类的自动氧化过程具有阻滞作用,即可降低有效支链反应程度。目前,一般认为归属于这一类的防老剂是硫醇、硫酚、磺酸类及其衍生物。但有关阻氧化剂对橡胶类聚合物支链过程的贡献和效应,则尚待进一步研究。

摘 要

1. 根据烃类在自动催化氧化过程中的退化支链反应机理;并考虑到过氧化氢物的分解既可生成游离基,也可形成稳定产物;同时还考虑到高分子固体的反应特征,其中终止反应应包括单基终止这一步骤,因之本文作者重新推导在一定温度下聚合物吸氧动力学的方程式如下:

$$\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} = (\alpha k_3 N_0 - \gamma k_5) t + C$$

其中 $\alpha = \frac{x k_7}{x k_7 + (1-x) k_8}$; x 为支化分数, γ 为单基终止分数。

V_t ——在时间为 t 时聚合物的吸氧量(毫升 O_2 /克聚合物);

V_∞ ——聚合物在整个吸氧过程中的极限吸氧量(毫升 O_2 /克聚合物);

k_7 及 k_8 ——过氧化氢物分解成游离基及生成稳定产物的速度常数;

k_5 及 k_6 ——链的单基及双基终止速度常数;

k_3 ——链的增长速度常数。

2. 上述方程式可用顺-1,4-聚丁二烯在不同实验温度和不同品种及浓度的添加剂存在时的吸氧数据来验证,因为这些可变因素可以直接影响 α 及 γ 值的变化,而这些数值反映了自催化过程的有效支链反应程度。对于某一给定条件下所得的数据,若按上述方程式作 $\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} - t$ 图便可得到两个不同的斜率,即反应的前期斜率较低,后期斜率较高,这假设为 α 及 γ 值在反应前期及后期有所改变。因之,若以斜率较大者作基础,就可求得前后期不同斜率的比值 γ_r ,并可定义为有效支链反应程度的相对系数,其值应小于或等于 1。

3. 对于本所用钴盐聚合的顺-1,4-聚丁二烯样品,当实验温度为 60, 70, 80 及 90°C 时,相应的 γ_r 值为 0.5, 0.73, 1.0 及 1.0。对于精制过的商品聚丁二烯样品,当实验温度为 70°C 时,其 γ_r 值为 0.29; 如果将浓度分别为 5, 10, 15 及 20 ppm 的二乙酰基丙酮钴加入到这一样品中,则 γ_r 值相应增加为 0.66, 0.89, 1.0 及 1.0, 这表明它促进了支链反应; 若加入二乙酰基丙酮铁, 当其浓度低于 40 ppm 时, γ_r 值可保持不变; 若加入二乙酰基丙酮铜的浓度为 20—300 ppm 时, γ_r 值则降为 0.26, 这表明它对支链反应略具抑制作用。

参 考 文 献

- [1] 陈忠汉、刘振海, “中国科学院高分子学术会议(长春, 1961)会刊”, 科学出版社, 北京, 1963, p. 351.
- [2] A. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, Ю. С. Зуев, “Окисление каучуков и резин” Госхимиздат,

Москва, 1957.

- [3] E. H. Farmer, D. A. Sutton, J. Chem. Soc. 119 (1943); 10 (1946).
- [4] E. H. Farmer, H. P. Koch, D. A. Sutton, J. Chem. Soc. 541 (1943).
- [5] G. R. Mitchell, J. R. Shelton, Ind. Eng. Chem. **45**, 386 (1953).
- [6] J. L. Bolland, G. Gee, Trans. Faraday Soc. **42**, 236 (1946).
- [7] J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc. (London), **186A**, 218 (1946); *Quart. Revs.* **3**, 1 (1949).
- [8] A. V. Tobolsky, D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc. **72**, 1942 (1950).
- [9] L. Bateman, *Quart. Revs.* **8**, 147 (1954).
- [10] N. Grassie, "Chemistry of High Polymer Degradation Processes" Butterworths, London, 1956, Chapter 4.
- [11] A. С. Кузьминский, Т. Г. Дергеева, Ж. Прик. Хим. **22**, 423 (1949).
- [12] C. H. Bamford, A. D. Jenkins, *Nature* **176**, 78 (1955).
- [13] 任守經、李斌才, 高分子通訊 **5**, 65 (1963).
- [14] 唐學明、楊超雄、趙善康, 高分子通訊 **5**, 49 (1963).
- [15] K. Nozaki, P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc. **68**, 1686 (1946).
- [16] C. G. Swain, W. H. Stockmayer, J. T. Charke, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5426 (1950).
- [17] M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Org. Chem. **15**, 748 (1950).
- [18] Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. Хим. **29**, 1409 (1960).
- [19] 陈忠汉、金貞玉, 第 III 报, 尚未发表。
- [20] G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Ind. Eng. Chem. **48**, 1917 (1956).

THE THERMAL OXIDATION OF *cis*-1,4-POLYBUTADIENE

IV. THE KINETICS OF EFFECTIVE CHAIN-BRANCHING REACTION IN THE PROCESS OF AUTOCATALYZED OXIDATION

CHENG CHUNG-HAN AND CHIEN PAO-KUNG

(Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

1. On the basis of the mechanism of degenerate chain-branching reaction in the process of autoxidation of olefine, and taking account of the fact that (a) decomposition of hydroperoxide would produce either free radicals or stable products, and (b) as a characteristic of polymer reaction in solid state chain termination could take place by uniradical reaction, the present authors derived the following equation describing the kinetics of oxygen-absorption by the polymer at a given temperature:

$$\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty} = (\alpha k_3 N_0 - y k_5) t + C$$

where $\alpha = \frac{xk_7}{xk_7 + (1-x)k_8}$;

x and y —the fractions of chainbranching reaction and uniradical termination respectively;
 V_t —the volume of oxygen absorbed by the polymer at time t (cc O_2 /g polymer);
 V_∞ —the limiting volume of oxygen absorbed by the polymer during the whole process (cc O_2 /g polymer);

k_7 and k_8 —rate constants for decomposition of hydroperoxide into free radicals and stable products respectively;

k_5 and k_6 —rate constants of biradical and uniradical termination respectively;
 k_3 —rate constant of chain propagation.

2. The above equation may be verified by the kinetic data of oxygen—absorption taken by *cis*-1,4-polybutadiene, obtained under different experimental temperatures and with different types and concentration of additives, since these factors may directly affect the values of α and γ , which reflect the degree of effective chain-branching reaction. If the experimental data under a given condition are plotted with $\ln \frac{V_t/V_\infty}{1 - V_t/V_\infty}$ vs. time t , two different slopes may be obtained for the upper and lower parts of the curve, which may be interpreted as being due to the variation of α and γ . Therefore, using the greater slope as a basis, a slope ratio γ_r may be obtained, which may be defined as the relative coefficient of the degree of effective chain-branching reaction, the value of which should be less or equal to 1.

3. For autoxidation of a sample of *cis*-1,4-polybutadiene prepared in this laboratory, the values of γ_r are 0.5, 0.73, 1.0 and 1.0 for experiments carried out at 60, 70, 80 and 90°C respectively. For a purified commercial sample, by keeping the experimental temperature at 70°C, the value of γ_r is 0.29 for the polymer without any additive; when acetylacetonate of cobalt was added, it increased to 0.66, 0.89, 1.0 and 1.0 for concentrations at 5, 10, 15 and 20 ppm respectively, indicating that the branching reaction has been accelerated. However, the value of γ_r could be taken as a constant when iron salt was added at concentrations lower than 40 ppm; while the value of γ_r decreased to 0.26 when acetylacetonate of copper was added at 20 to 300 ppm showing that inhibition occurred.