ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XI № 12
1969

УДК 678.01.54:678.742

УЧАСТИЕ 2,6-ДИ-ТРЕТ.БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА В РЕАКЦИИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. С. Пудов, Л. А. Татаренко

Исследование реакций с участием гидроперекисей полимеров имеет большое значение для детального изучения процессов деструкции. Ранее было установлено [1, 2], что распад гидроперекиси изотактического полипропилена происходит по схеме:

$$ROOH + RH \rightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O$$

Среди конечных продуктов разложения гидроперекиси полипропилена кроме кислородсодержащих продуктов [1, 2] были обнаружены низкомолекулярные углеводороды и низкомолекулярные алкильные радикалы [3, 4]. Большой научный интерес представляют данные о зарождении активных центров при распаде гидроперекиси полимера, о влиянии ингибитора на эффективность этого процесса.

С этой целью в данной работе изучалось влияние 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола (ионола) на реакцию образования низкомолекулярных углеводородов при распаде гидроперекиси изотактического полипропилена (ГПП).

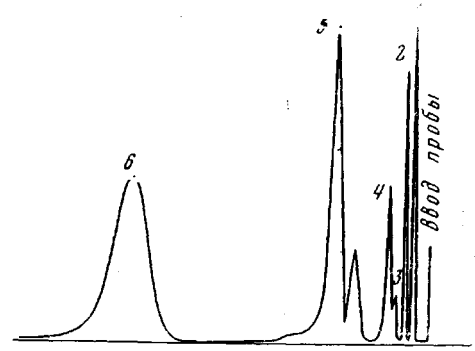

Рис. 1. Хроматограмма летучих углеводородов — продуктов распада ГПП в присутствии ионола

$[ROOH]_0 = 1{,}97 \cdot 10^{-4}$ *моль/г*, $[IH] = 3{,}41 \cdot 10^{-4}$ *моль/г*: *1* — метан (× 100), *2* — этан (× 10), *3* — этилен, *4* — пропан, *5* — пропилен, *6* — изобутилен (× 20)

Методика и результаты эксперимента

Для опытов использовали изотактический полипропилен с молекулярным весом 200 000. Способ приготовления гидроперекисей полипропилена, определение концентрации ROOH в полимере и методика, использованная при исследовании реакции разложения ГПП, описаны в работе [4]. Концентрация ГПП менялась от $0{,}62 \cdot 10^{-4}$ до $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ *моль/г*. В тех случаях, когда опыты проводили с участием ингибитора, в ампулу добавляли необходимое количество спиртового раствора ионола и спирт отгоняли, после чего ампулу подготавливали обычным способом. Концентрация ионола менялась от $0{,}11 \cdot 10^{-4}$ до $4{,}5 \cdot 10^{-4}$ *моль/г*. Образующиеся углеводороды анализировали на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором [4]. На рис. 1 показана хроматограмма летучих углеводородов — продуктов разложения ГПП в присутствии ионола. Качественный состав продуктов при наличии в системе ингибитора не меняется. Так же, как и ранее [4], были найдены метан, этан, этилен, пропан, пропилен, изобутилен. Далее мы исследовали зависимость выхода продуктов [P] реакции от концентрации ионола. Полученные результаты представлены на рис. 2, где выход продуктов рассчитан на 1 *г* полимера. Из рис. 2 видно, что выход всех продуктов, исключая изобутилен, уменьшается, правда, до некоторого предела. В случае изобутилена наблюдается совершенно другая картина: количество изобутилена увеличивается, причем на-

чиная с [IH] ≅ 0,5·10⁻⁴ *моль/г* выход *изо*-C_4H_8 зависит линейно от концентрации ионола. Затем мы исследовали зависимость количества образующихся продуктов от начальной концентрации ГПП. Рис. 3 иллюстрирует зависимость выхода изобутилена от концентрации ионола при различных концентрациях ГПП. Все кривые на рис. 3, исключая начальные участки, описываются следующим эмпирическим уравнением:

$$[\text{ИБ}] = A + B[\text{IH}], \qquad (1)$$

где [ИБ] — количество изобутилена в конце реакции, [IH] — концентрация ионола, A и B — величины, зависящие от температуры и начальной концентрации гидропереки-

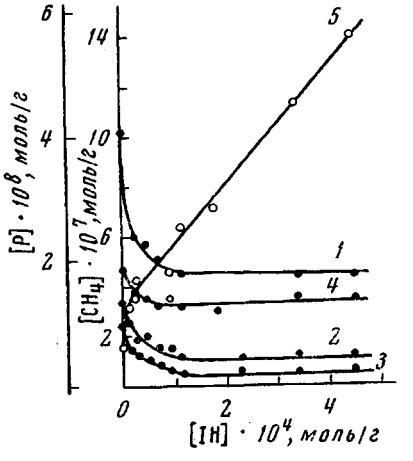

Рис. 2. Зависимость выхода продуктов реакции от концентрации ионола

$[ROOH]_0 = 0{,}62 \cdot 10^{-4}$ *моль/г:* *1* — метан, *2* — этан, *3* — пропан, *4* — пропилен, *5* — изобутилен

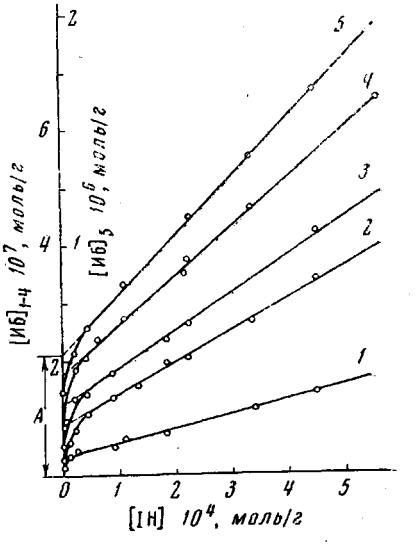

Рис. 3. Изменение выхода изобутилена от концентрации ионола при различных начальных концентрациях ГПП (*моль/г*):

1 — $0{,}62 \cdot 10^{-4}$, *2* — $1{,}21 \cdot 10^{-4}$, *3* — $1{,}97 \cdot 10^{-4}$, *4* — $2{,}26 \cdot 10^{-4}$, *5* — $5{,}60 \cdot 10^{-4}$

си $[ROOH]_0$. Зависимость величин A и B от $[ROOH]_0$ показана на рис. 4. В соответствии с данными рис. 4 уравнение (1) можно переписать в следующем виде

$$[\text{ИБ}] = a[ROOH]_0 + b[ROOH]_0[\text{IH}], \qquad (2)$$

где a и b — постоянные, которые при 130° равны $7{,}3 \cdot 10^{-4}$ и 4,15 *г/моль* соответственно, если концентрации выражены в *моль/г*. На рис. 5 показана зависимость предельного выхода пропилена $[C_3H_6]_{пр}$ в присутствии ионола от начальной концентрации ГПП в координатах $\lg C_3H_6 - \lg [ROOH]_0$. Из приведенных данных видно, что эта зависимость может быть описана эмпирическим уравнением:

$$[P] = k[ROOH]_0^n$$

Для пропилена значение $n = 1{,}33$, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами [4]. Аналогичная зависимость получена и для других углеводородов.

Обсуждение результатов

Полагая, что все летучие углеводороды получаются при распаде алкильных макрорадикалов, можно было бы ожидать, что увеличение концентрации ингибитора в полимере должно вести к непрерывному уменьшению выхода углеводородов. Исключение в этом смысле составляет изобутилен, который может образоваться при распаде феноксильных радикалов [5, 6], получающихся из ионола. В связи с этим выход изобутилена должен был достигать предельного значения при концентрациях ионола, обеспечивающих улавливание всех радикалов, образующихся при распаде ГПП.

Полученные нами результаты не согласуются с этой простой картиной. Для объяснения полученных закономерностей мы использовали допол-

нительные предположения, рассматривавшиеся ранее в работах [7, 8], а именно: 1) при распаде ГПП наблюдается значительный «клеточный эффект», т. е. лишь незначительная доля радикалов, образующихся из гидроперекиси, избегает внутриклеточной рекомбинации и участвует в дальнейших реакциях; 2) взаимодействие ингибитора с «клеткой» может приводить с некоторой вероятностью к «выходу» радикалов из «клетки».

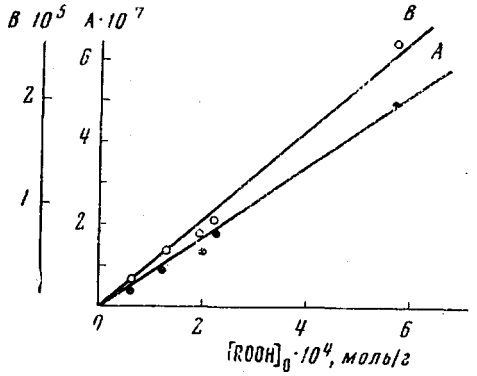

Рис. 4. Зависимость A и B (см. уравнение (1)) от начальной концентрации гидроперекиси

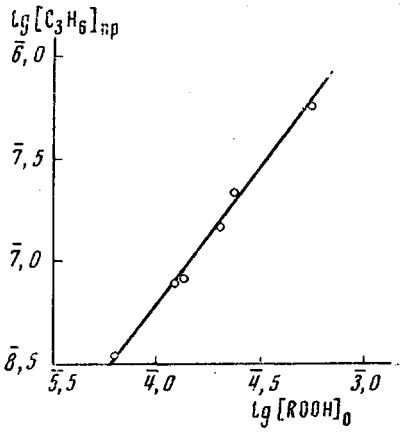

Рис. 5. Зависимость предельного выхода пропилена $[C_3H_6]_{пр}$ от начальной концентрации гидроперекиси в присутствии ионола

Ниже приведена схема, учитывающая эти предположения.

$$ROOH + RH \xrightarrow{k_2} X + H_2O, \qquad (I)$$

где $(RO^{\cdot}, R^{\cdot}) = X$ представляет собой пару радикалов, возникших при распаде гидроперекиси, иначе говоря, X — «клетка». Далее эта пара радикалов может рекомбинировать:

$$X \xrightarrow{k_3} \text{неактивные продукты} \qquad (II)$$

или каким-то образом разойтись, «выйти» в объем:

$$X \xrightarrow{k_3} 2R^{\cdot} \qquad (III)$$

Здесь k_3 — константа скорости процесса III, а под $R^{\cdot}$ подразумеваются радикалы как серединные, так и концевые.

Кроме того, мы предполагаем, что X может взаимодействовать с ингибитором:

$$X + IH \xrightarrow{k_4} \beta I^{\cdot} + \beta R^{\cdot}, \qquad (IV)$$

где β — вероятность образования радикалов в этом процессе; соответственно $(1 - \beta)$ — вероятность их гибели.

Гибель радикалов $R^{\cdot}$ в присутствии ионола происходит по реакции:

$$R^{\cdot} + IH \xrightarrow{k_5} RH + I^{\cdot}. \qquad (V)$$

Летучие низкомолекулярные углеводороды образуются при распаде концевых алкильных макрорадикалов $R_к^{\cdot}$:

$$R_к^{\cdot} \xrightarrow{k_6} \dot{R}_к' + Y_{углев}. \qquad (VI)$$

$\dot{R}_к'$ в свою очередь может распадаться аналогичным образом.

Кроме того, [ИБ] образуется из феноксильных радикалов I$^{\cdot}$:

$$I^{\cdot} \xrightarrow{k_7} [ИБ] + I' \qquad (VII)$$

Основной реакцией гибели радикалов ионола, учитывая их низкие концентрации в наших спытах, можно считать изомеризацию [5, 6]:

$$I^{\cdot} \xrightarrow{k_8} I'' \qquad (VIII)$$

В этой принципиальной схеме не рассматривается прямое взаимодействие ионола с ГПП, так как в работе [9] было показано, что экранированные фенолы не влияют на скорость распада ГПП.

Используя метод стационарных концентраций для [X], [R$^{\cdot}$] и [I$^{\cdot}$], получаем скорости образования [ИБ] и остальных углеводородов:

$$w_{ИБ} = \frac{k_1 k_7 [RH]}{(k_7 + k_8)} \cdot \frac{2(k_3 + \beta k_4 [IH])}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} [ROOH] + k_6 [R_к^{\cdot}] \qquad (3)$$

Поскольку из экспериментальных данных видно, что в отсутствие ионола количество изобутилена ничтожно мало, членом $k_6[R_к^{\cdot}]$ в уравнении (3) можно пренебречь.

$$w_Y = k_6 [R_к^{\cdot}] = k_6' [R^{\cdot}] = \frac{2k_3 k_6'}{k_5} \cdot \frac{1}{[IH]} \cdot \frac{k_1 [RH][ROOH]}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} +$$

$$+ \frac{\beta k_4 k_6'}{k_5} \cdot \frac{k_1 [RH][ROOH]}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} \qquad (4)$$

Уравнение (4) получено в предположении, что концентрация концевых алкильных макрорадикалов составляет некоторую долю от общей концентрации алкильных радикалов. Полагая концентрацию ингибитора во время опыта постоянной и имея в виду, что:

$$[ROOH]_t = [ROOH]_0 e^{-k_1' t},$$

где $[ROOH]_0$ — начальная концентрация ГПП, а $k_1' = k_1[RH]$, после интегрирования уравнений (3) и (4) получим:

$$[ИБ] = \left\{ \frac{k_7}{k_7 + k_8} \cdot \frac{2(k_3 + \beta k_4 [IH])}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} \right\} [ROOH]_0 (1 - e^{-k_1' t}) \qquad (5)$$

$$[Y] = \left\{ \frac{2k_3 k_6'}{k_5} \cdot \frac{1}{[IH]} \cdot \frac{1}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} + \right.$$

$$\left. + \frac{\beta k_4 k_6'}{k_5} \cdot \frac{1}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} \right\} [ROOH]_0 (1 - e^{-k_1' t}) \qquad (6)$$

Считая, что гидроперекись распадается полностью при $t = \infty$, имеем:

$$[ИБ] = \frac{k_7}{k_7 + k_8} \cdot \frac{2(k_3 + \beta k_4 [IH])}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} [ROOH]_0 \qquad (7)$$

$$[Y] = \frac{2k_3 k_6'}{k_5} \cdot \frac{1}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} [ROOH]_0 \cdot \frac{1}{[IH]} +$$

$$+ \frac{\beta k_4 k_6'}{k_5} \cdot \frac{1}{k_2 + k_3 + k_4 [IH]} [ROOH]_0 \qquad (8)$$

Уравнения (7) и (8) можно упростить, имея в виду, что реакция ингибитора с «клеткой» может конкурировать с внутриклеточной рекомбинацией радикалов только при очень высоких концентрациях ингибитора (или акцептора радикалов) [10], и следовательно, в наших условиях $k_4[\text{IH}] \ll k_2$. Уравнения (7) и (8), таким образом, приводятся к виду:

$$[\text{ИБ}] = 2\gamma(\delta_0 + \delta_1[\text{IH}])[\text{ROOH}]_0 \qquad (9)$$

$$[\text{Y}] = \frac{\delta_1 k_6'}{k_5}[\text{ROOH}]_0 + \frac{2\delta_0 k_6'}{k_5}\cdot\frac{[\text{ROOH}]_0}{[\text{IH}]} \qquad (10)$$

Здесь $\delta_0 = \frac{k_3}{k_2 + k_3}$, $\delta_1 = \frac{\beta k_4}{k_2 + k_3}$ и $\gamma = \frac{k_7}{k_7 + k_8}$. Очевидно, что δ_0 есть вероятность выхода радикалов из «клетки» в объем в отсутствие ингибитора, а $\delta_1[\text{IH}]$ — вероятность выхода при взаимодействии ингибитора с «клеткой», γ представляет собой выход изобутилена при распаде 2,6-дитрет.бутил-4-метилфеноксирадикалов.

Как нетрудно видеть, уравнение (9) совпадает с (1), причем $a = 2\gamma\delta_0$ и $b = 2\gamma\delta_1$. Таким образом, для определения весьма важных величин, характеризующих процессы образования радикалов при распаде гидроперекиси (δ_0) и участие ингибитора в этом процессе (δ_1), необходимо знать γ. Эти результаты будут опубликованы позднее.

Однако имеющиеся данные уже позволяют предложить количественный критерий для оценки способности ингибитора участвовать во внутриклеточных процессах, приводящих к выходу радикалов из «клетки». Таким критерием может служить отношение тангенса угла наклона прямой линии на рис. 3 к отрезку, отсекаемому на оси ординат. Очевидно, это отношение равно $\frac{\beta k_4}{k_3} = \delta_2$. Эта величина δ_2, умноженная на концентрацию ингибитора, дает отношение скорости выхода радикалов из «клетки» за счет реакции с ингибитором к скорости их самопроизвольного выхода.

Согласно уравнению (10), выход углеводородов, продуктов распада алкильных макрорадикалов, при достаточно больших концентрациях ингибитора достигает предельного значения, равного $\frac{\delta_1 k_6'}{k_5}[\text{ROOH}]_0$. Этот вывод согласуется с нашими результатами (см. рис. 2). Следует указать, что уравнения (9) и (10) справедливы лишь в той области концентрации ингибитора, где можно пренебречь квадратичной гибелью макрорадикалов. Поэтому эти уравнения непригодны для описания начальных участков кривых на рис. 2 и 3.

Кроме того, выход всех углеводородов, согласно уравнениям (9) и (10), должен быть пропорциональным концентрации гидроперекиси в первой степени. На опыте же (рис. 5) показатель степени оказался несколько большим единицы. Это связано, по-видимому, с наличием в образцах полимера наряду с гидроперекисями некоторого количества диалкилперекисей, которые могут приводить к образованию тех же продуктов. В заключение отметим, что наблюдавшиеся закономерности возможны только в том случае, когда $\delta_0 \ll 1$ или $k_3 \ll k_2$. Лишь при этом условии становится возможным приближенное равенство $k_3 \approx \beta k_4[\text{IH}]$, так как в реальных условиях концентрация акцептора настолько мала, что он не в состоянии конкурировать с внутриклеточной рекомбинацией ($k_4[\text{IH}] \ll k_2$). При $k_3 \ll k_2(\delta_0 \ll 1)$ даже ничтожное взаимодействие ингибитора с «клеткой» может существенно (в несколько раз) увеличить выход радикалов из «клетки», не меняя в то же самое время сколько-нибудь заметно долю рекомбинировавших радикалов (0,999 или 0,990 экспериментально не разли-

чимы, а увеличение вероятности выхода с 0,001 до 0,01 весьма значительно).

Другая возможная реакция, также приводящая к зарождению радикалов,— прямое взаимодействие ингибитора с гидроперекисью:

$$ROOH + IH \rightarrow [RO^{\cdot}, I^{\cdot}] + H_2O \rightarrow \beta R^{\cdot} + \beta I^{\cdot} \quad (IX)$$

Очевидно, что скорость такого взаимодействия мала по сравнению со скоростью реакции (I), иначе наблюдалось бы ускорение распада гидроперекиси в присутствии ингибитора. Вследствие этого реакция (IX) может внести существенный вклад в зарождение радикалов только при $\delta_0 \ll 1$ и достаточно большом β. При замене реакции (IV) на (IX) все кинетические закономерности и смысл полученных уравнений (3)—(10) сохраняются. Сделать выбор между механизмами, включающими реакцию (IV) или (IX), в настоящее время не представляется возможным.

Выводы

1. Исследовано образование летучих углеводородов при распаде гидроперекиси в полипропилене в присутствии 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола.
2. Показано, что полученные результаты хорошо согласуются с предположением об участии ингибитора в зарождении радикалов.
3. Предложен критерий для оценки способности ингибитора участвовать в образовании радикалов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.
2. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 750, 1963.
3. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Ж. физ. химии, 41, 2951, 1967.
4. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.
5. C. D. Cook, D. A. Kuhn, P. Fianu, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2002, 1956.
6. C. D. Cook, N. G. Nash, H. R. Flanagan, J. Amer. Chem. Soc., 77, 1783, 1955.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
8. Ю. А. Шляпников, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
9. Б. А. Громов, Диссертация, 1965.
10. R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2042, 1955.

PARTICIPATION OF 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYLPHENOL IN DECOMPOSITION OF POLYPROPYLENE HYDROPEROXIDE

V. S. Pudov, L. A. Tatarenko

Summary

Effect of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) on yield of hydrocarbon gases at decomposition of polypropylenehydroperoxide has been studied. The results are in accord with the iseas about low probability of radical rising at hydroperoxide decomposition and about initiation of radical reactions with inhibitor.