

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XXXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 1

УДК 541.64:678.746.547

### СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ РАСПАДЕ ИНИЦИATOROV И АКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОV В ТВЕРДОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

O. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох

Радикальные реакции играют важную роль в процессе старения полимеров. Однако в количественном плане они еще мало изучены, и лишь для очень немногих реакций известны кинетические параметры и константы скорости. Имея в виду разработку количественного метода измерения активности стабилизаторов в твердых полимерах, мы изучили скорости образования свободных радикалов при термическом распаде инициаторов в твердом полимере (полистироле) и кинетику взаимодействия радикалов с парами ингибиторов — стандартными и исследуемым. При этом мы опирались на опыт исследования аналогичных реакций в жидкой фазе, где их механизм и кинетику удалось разработать детально [1].

В жидкой фазе инициатор  $Y$ , медленно распадаясь на свободные радикалы  $r$  при относительно невысокой температуре, создает в системе практически постоянную скорость инициирования. Если в качестве акцепторов свободных радикалов используются ингибиторы, в частности стабильные азотокислые радикалы, то их концентрация (когда она достаточно велика) уменьшается с той же скоростью, с какой в системе образуются свободные радикалы [2]

$$\frac{d[R]}{dt} = w_i = 2\beta k[Y],$$

где  $k$  — константа скорости распада инициатора,  $\beta$  — вероятность выхода радикалов в объем в акте распада инициатора,  $Y$  — инициатор. Таким образом, может быть измерена скорость инициирования и соответственно эффективность инициирования и константа скорости распада инициатора.

В ранее опубликованной работе [3] нами было показано, что в некоторых твердых полимерах процесс протекает сложнее. Скорость расходования стабильного радикала постепенно уменьшается во времени в условиях, когда остается неизменной концентрация инициатора и концентрация стабильного радикала достаточно велика для устранения реакции рекомбинации активных радикалов. Причина наблюдаемого замедления не установлена. Замедление может быть связано как с действием продуктов реакции, так и с неоднородностями структуры полимера. В настоящей работе это явление не рассматривается. В работе исследуются только начальные скорости расходования стабильных радикалов и их зависимости от концентраций инициаторов, стабильных радикалов и ингибиторов. Эти данные положены в основу количественных методов определения скоростей образования свободных радикалов в твердом полимере и относительной реакционной способности ингибиторов, обрывающих цепи окисления.

## Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран блочный полистирол (мол. вес 300 000), в который вводили инициаторы свободных радикалов — динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекись пальмитиновой кислоты (ППК), азотокисные радикалы (*n,n'*-диазинилазотоксис (R<sub>дин</sub>)) и 2-спироциклогексил-4-метил-3,4,2',3'-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотоксис (R<sub>хин</sub>) и иминоксильный радикал (2,2,6,6-тетраметил-1-оксил-4-пиперидиновый эфир *n*-масляной кислоты\*). В полистирол, содержащий перечисленные выше добавки, вводили также ингибиторы (ионол,  $\alpha$ -нафтол, неозон Д) и стабилизаторы термоокислительной деструкции

Таблица 1

**Уменьшение скорости расходования азотокисных радикалов  
в присутствии ингибиторов, 70°**

$[R]_{\text{ХИН}} \cdot 10^3$ , моль/л	$[\text{InH}]$ , моль/л	$(\frac{d[R]}{dt})_{t=0} \cdot 10^3$ , моль/л·сек	$[Y] \cdot 10^{-1}$ , моль/л	$v_{\text{эксп}}$	$v_{\text{выч}}$
<b>Ионол</b>					
1	0	1,35	0,61	1	1
1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,97	0,61	0,73	0,65
1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,66	0,61	0,50	0,50
1	$5 \cdot 10^{-2}$	0,33	0,61	0,25	0,22
1	$1 \cdot 10^{-2}$	1,17	1,22	0,44	0,48
1	$1 \cdot 10^{-2}$	2,55	2,44	0,48	0,47
1	$5 \cdot 10^{-2}$	1,04	2,44	0,19	0,17
5	$1 \cdot 10^{-2}$	4,78	2,44	0,9	0,84
5	$5 \cdot 10^{-2}$	3,12	2,44	0,59	0,57
<b>Неозон Д</b>					
1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,886	0,61	0,65	0,65
1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,74	0,61	0,56	0,55
1	$5 \cdot 10^{-2}$	0,337	0,61	0,25	0,25
<b><math>\alpha</math>-Нафтол</b>					
1	$5 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,61	0,67	0,65
1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,695	0,61	0,52	0,51
1	$5 \cdot 10^{-2}$	0,567	0,61	0,42	0,42
<b>Оловянная соль 2,2'-тио-бис-(4-метил-6-<math>\alpha</math>-метил-бензилфенола)</b>					
1	$2 \cdot 10^{-3}$	0,904	0,61	0,68	0,66
1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,416	0,61	0,32	0,31
1	$5 \cdot 10^{-2}$	0,288	0,61	0,22	0,22

(оловянная соль 2,2'-тио-бис-(4-метил-6- $\alpha$ -метилбензилфенола) (NbSn), бис-(4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенил)метан (МБ-1), бис-(5-метил-3-трет.бутил-2-оксифенил)моносульфид (СаO-6), бис-(2-окси-3-трет.бутил-5-метил)метан (стабилизатор 2246), сложный эфир пентазарита и  $\beta$ -4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенилпропионовой кислоты (Irg 1010). Полистирол предварительно переосаждали из 10%-ного бензольного раствора метанолом, инициаторы очищали перекристаллизацией, ингибиторы — возгонкой в вакууме.

Образцы с необходимыми добавками готовили из 10%-ного бензольного раствора полистирола путем сублимации замороженного раствора [6]. В течение 8—9 час. при остаточном давлении  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  мм из полимера удаляется практически весь растворитель. Хроматографический анализ показал, что содержание бензола в лиофилизированном полистироле <0,02%.

Концентрацию азотокисных и иминоксильных радикалов регистрировали по спектру ЭПР с помощью спектрометра ЭПР-2-ИХФ с терmostатирующим устройством. В растворе спектр ЭПР этих радикалов представляет собой триплет с соотношением интенсивностей линий 1:1:1. Изменение формы линии при переходе к твердой фазе связано с затормаживанием молекулярной подвижности [7]. Процесс проводили при 60—80°, т. е. ниже температуры стеклования полимера.

\* Стабильные радикалы были синтезированы в лаборатории Э. Г. Розанцева [4, 5] и любезно предоставлены нам для проведения настоящей работы.

**Начальная скорость расходования стабильных радикалов.** На рис. 1 приведены зависимости начальной скорости расходования стабильных радикалов разного строения от их концентрации при различной концентрации инициатора ДАК. Из этих зависимостей видно, что при больших концентрациях стабильного радикала начальная скорость его расходования практически перестает зависеть от его строения и концентрации. В то же время она пропорциональна концентрации инициатора.

На рис. 2 приведены температурные зависимости начальной скорости расходования стабильных радикалов при использовании разных инициаторов, они получены в условиях, когда скорость расходования стабильных радикалов не зависит от их концентрации. Величина энергии активации процесса совпадает со значением энергии активации распада инициаторов, использовавшихся в жидкой фазе.

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, можно сделать вывод, что начальная скорость расходования стабильных радикалов равна

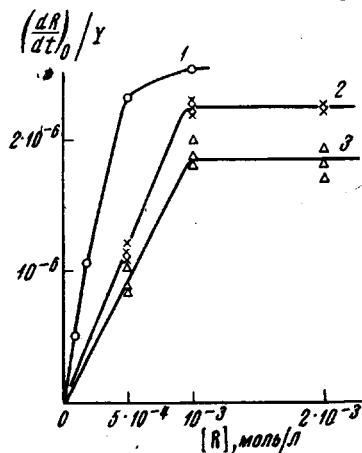


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\left(\frac{d[R]}{dt}\right)_0/Y$  от концентрации стабильных радикалов, 70°: 1 — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксил-4-пищеридиновый эфир и-масляной кислоты (опыты с этим радикалом проводили в вакууме), 2 — 2-спироциклогексил-4-метил-3,4,2,3-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолиназотоксис ( $R_{\text{хин}}$ ), 3 — *n,n'*-дианизилазотоксис ( $R_{\text{дак}}$ )

Рис. 2. Зависимость  $\lg(w_t/Y)$  от  $1/T^{\circ}$ , К для ППК (сплошная) и для ДАК (пунктирная линии): 1 —  $R_{\text{хин}}$ , 2 —  $R_{\text{дак}}$ ,  $[Y] = 2,4 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Прямые линии имеют наклон, соответствующий энергии активации распада инициаторов в жидкой фазе скорости образования свободных радикалов за счет распада инициатора в полимере

$$w_t = \left( \frac{d[R]}{dt} \right)_{t=0} = 2\beta k[Y]$$

Значения  $2\beta k$ , определенные по начальной скорости расходования стабильных радикалов соответственно для полистирола и этилбензола, составляют: ДАК —  $5,5 \cdot 10^{13} \exp(-30800/RT)$  и  $1,9 \cdot 10^{13} \exp(-30800/RT)$  сек<sup>-1</sup> [8]; ППК —  $2,1 \cdot 10^{14} \exp(-30300/RT)$  и  $5 \cdot 10^{14} \exp(-30300/RT)$  сек<sup>-1</sup> [9].

Видно, что значения  $2\beta k$  в твердой фазе систематически ниже, чем в жидкой.

Из рис. 1 следует, что форма зависимости  $(d[R]/dt)_{t=0}$  от  $[R]$  сохраняется при изменении концентрации инициатора, поскольку значения

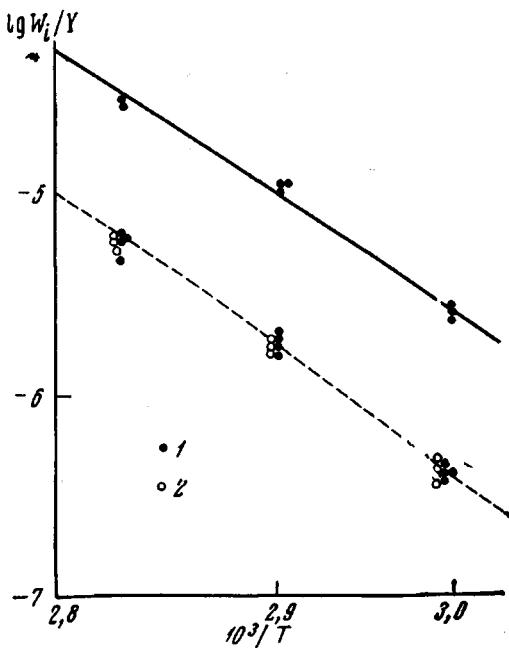
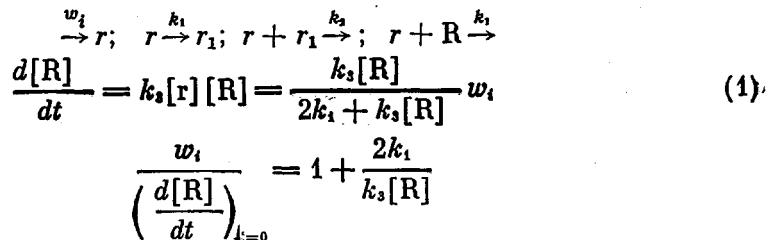


Рис. 2

$(d[R]/dt)_{t=0}/[Y]$  при разных  $[Y]$  совпадают. Формально это можно объяснить тем, что первичные радикалы потибают по линейному закону. Примером кинетической схемы, которая описывает зависимость, приведенную на рис. 1, может быть следующая



С помощью схемы (1) может быть оценена величина отношения  $2k_1/k_3 = 0,5 - 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Большая экспериментальная ошибка определения величины  $(d[R]/dt)_{t=0}$  при малых концентрациях  $[R]$  не позволила ни определить величину параметра  $2k_1/k_3$  точнее, ни проверить достоверность схемы (1).

Определение относительной реакционной способности акцепторов свободных радикалов. Введение в рассмотренную выше систему ингибиторов различного строения, реагирующих со свободными радикалами, приводит к уменьшению скорости расходования стабильных радикалов  $(d[R]/dt)_{t=0}$ . Это свидетельствует о том, что реакционная способность ингибиторов сравнима с реакционной способностью стабильных радикалов. Часть полученных результатов приведена в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что ингибитор тем более эффективно снижает  $(d[R]/dt)_{t=0}$ , чем больше скорость инициирования и чем меньше концентрация стабильного радикала. Эти закономерности могут быть объяснены следующей кинетической схемой:

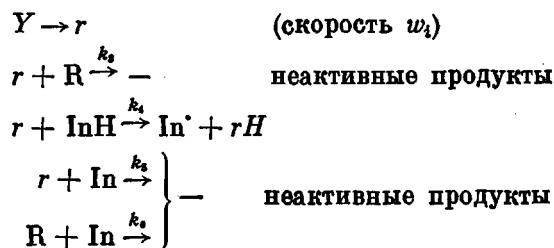


Схема записана применительно к случаю, когда концентрация стабильных радикалов настолько велика, что можно пренебречь реакциями рекомбинации активных радикалов



Из схемы находим соотношение

$$y(2A + 1) = 1 + \frac{(1 - y)2(A + 1)^2}{(1 + y)B}, \quad (2)$$

где

$$y = \frac{\left( \frac{d[R]}{dt} \right)_{t=0}}{w_i}; \quad A = \frac{k_4[InH]}{k_3[R]}; \quad B = \frac{k_5 w_i}{k_3 k_6 [R]^2}$$

С использованием этого соотношения из экспериментальных данных по торможению расходования стабильных радикалов добавками ингибиторов (табл. 2) определены значения кинетических параметров  $k_4/k_3$  и  $k_5/k_3 k_6$ , приведенные в табл. 2.

Рассмотрим, прежде всего, насколько хорошо предложенная схема описывает экспериментальные данные. Если схема правильна, то значения кинетических параметров  $k_4/k_3$  и  $k_3/k_4$  не должны зависеть ни от концентрации инициатора, ни от концентраций стабильного радикала и ингибитора. Влияние концентраций реагентов более подробно исследовалось с одним из ингибиторов — ионолом. Как видно из табл. 1, где сопоставлены значения  $y$ , измеренные и вычисленные по уравнению (2) и по значениям

Таблица 2

Относительная активность ингибиторов в твердом полистироле, 70°

Ингибитор	$(k_4/k_3) \cdot 10^2$	$k_5/k_3 k_6$ , моль·сек/л	R	$k_7 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·сек *
Ионол	5,6	300	$R_{\text{ХИН}}$	2,5
»	8,9	160	$R_{\text{диан}}$	2,5
$\alpha$ -Нафтол	7,3	53	$R_{\text{ХИН}}$	44
»	12	17	$R_{\text{диан}}$	44
Неозон Д	4,4	260	$R_{\text{ХИН}}$	13
»	7,3	72	$R_{\text{диан}}$	13
N <sub>6</sub> Sn	14	260	$R_{\text{ХИН}}$	95
Irg 1010	6,3	24	»	4,7
CaO-6	12	110	»	18
МБ-1	5	36	»	2,6
2246	17	250	»	48

\*  $k_1$  — константа скорости реакции  $\tau O_2 + InH$  в этилбензоле [9].

кинетических параметров, приведенных в табл. 2, изменения концентрации ингибиторов в 10 раз,  $w_i$  в 4 раза и  $[R]$  в 5 раз на величины кинетических параметров не влияют. Далее из схемы следует, что отношение кинетических констант  $k_4/k_3$  для данного ингибитора  $[InH]$  и разных стабильных радикалов

$$\left[ \frac{\left( \frac{k_4}{k_3} \right) R_{\text{диан}}}{\left( \frac{k_4}{k_3} \right) R_{\text{ХИН}}} \right]_{(InH)} = \left[ \frac{(k_3) R_{\text{ХИН}}}{(k_3) R_{\text{диан}}} \right]_{(InH)}$$

не зависит от природы ингибитора и характеризует относительную реакционную способность стабильных радикалов. По данным табл. 2 в соответствии со схемой

$$\left[ \frac{(k_3) R_{\text{ХИН}}}{(k_3) R_{\text{диан}}} \right]_{\text{ионол}} = 0,63; \quad \left[ \frac{(k_3) R_{\text{ХИН}}}{(k_3) R_{\text{диан}}} \right] = 0,60; \quad \left[ \frac{(k_3) R_{\text{ХИН}}}{(k_3) R_{\text{диан}}} \right] = 0,61$$

Наконец, из схемы следует, что относительная активность двух ингибиторов не зависит от природы стабильного радикала, используемого для изменения. Данные табл. 2 подтверждают этот вывод. Так,

$$\left( \frac{k_4_{\text{неозон Д}}}{k_4_{\text{ионол}}} \right)_{R_{\text{ХИН}}} = 0,79; \quad \left( \frac{k_4_{\text{неозон Д}}}{k_4_{\text{ионол}}} \right)_{R_{\text{диан}}} = 0,82$$

$$\left( \frac{k_4_{\text{неозон Д}}}{k_4_{\alpha\text{-нафтол}}} \right)_{R_{\text{ХИН}}} = 0,60; \quad \left( \frac{k_4_{\text{неозон Д}}}{k_4_{\alpha\text{-нафтол}}} \right)_{R_{\text{диан}}} = 0,61$$

Таким образом, рассмотренная схема приводит к взаимосогласующимся результатам.

Из кинетических параметров особый интерес представляет  $k_4/k_3$ , который характеризует относительную реакционную способность ингибито-

ра. Из табл. 2 видно, что относительная реакционная способность различных ингибиторов в твердой фазе различается значительно меньше, чем в жидкой. Так, например,  $\alpha$ -нафтол в жидкой фазе почти в 20 раз активнее ионола, а в твердой фазе их активности практически не различаются. Вероятно, это связано с тем, что в твердом полимере реакция между радикалом и ингибитором лимитируется миграцией свободной валентности. Если это так, то при разработке и подборе стабилизаторов нужно ориентироваться в основном не на их высокую реакционную способность по отношению к свободным радикалам, а на другие характеристики стабилизаторов: его совместимость с полимером, летучесть, химическую устойчивость в условиях переработки и эксплуатации и т. п.

Объяснению нивелировки активностей стабилизаторов в твердом полимере, которое было дано выше, возможно, противоречит резкое различие в активности стабильных радикалов и исследованных ингибиторов. По данным табл. 2, константы скорости  $k_1$  и  $k_4$  различаются на порядок и более. Для того чтобы объяснить этот факт, приходится предположить, что эффективное сечение взаимодействия в реакции между свободными радикалами (в нашем случае активным и стабильным) в несколько раз превосходит сечение взаимодействия активного радикала и насыщенной молекулы.

Описанным выше методом можно определить относительную активность ингибиторов в твердой фазе. Однако вопрос о том, что представляет собой радикал  $r$ , с которым взаимодействует ингибитор, пока остается открытым. Он может быть как радикалом, образовавшимся в результате распада инициатора, так и радикалом, ведущим окисление полимера.

В заключение авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву и А. Б. Шапиро, любезно предоставившим синтезированные ими стабильные радикалы, а также А. В. Кашину и Т. С. Карпович, принимавшим участие в проведении экспериментов.

### Выводы

1. Показано, что при достаточно больших концентрациях стабильных радикалов начальная скорость их расходования в полимере, содержащем инициатор, является скоростью радикалообразования в системе.

2. Ингибиторы уменьшают скорость расходования стабильных радикалов.

3. Уменьшение скорости расходования стабильных радикалов ингибиторами предложено использовать в качестве метода определения способности ингибиторов взаимодействовать со свободными радикалами в твердой фазе.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IX 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
2. М. С. Хопплянина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
3. О. Н. Карпухин, Т. В. Поколок. Высокомолек. соед., Б11, 725, 1968.
4. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 2250.
5. А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Л. С. Поваров, В. И. Григорьев, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1725.
6. Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.
7. А. Л. Бучаченко, Диссертация, 1968.
8. I. Van Noot, A. Tobolsky, J. Amer. Chem. Soc., 80, 779, 1958.
9. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов, Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.

THE RATE OF FREE RADICAL FORMATION DURING INITIATOR  
DECOMPOSITION AND ITS DEPENDENCE ON INHIBITOR  
EFFECTIVENESS IN SOLID POLYSTYRENE

*O. N. Karpukhin, T. V. Pokholok, V. Ya. Shlyapintokh*

Summary

From the kinetics of stable nitroso radical consumption the rate of radical formation during the decomposition of the initiators azobisisobutyronitrile and the peroxide of palmitinic acid was measured. The addition of inhibitors slow down the rate of stable radical consumption by reacting with the active radicals. The degree this rate is slowed down depends on the inhibitor effectiveness. It was shown that the difference in activity among inhibitors is much less in polymers than in the liquid phase and that stable radicals are much more active in polymers than ordinary inhibitors.

---