

УДК 541.64:542.943

**МЕХАНИЗМ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
ИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ПРИ ОКИСЛЕНИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА**

Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов

Изучены кинетические закономерности инициированного окисления полиэтилена и полипропилена в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпирридин-1-оксила. Показано, что иминоксильный радикал тормозит окисление полимеров, обрывая цепи по реакции с алкильными макрорадикалами. Способность иминоксильного радикала регенерироваться перекисными радикалами приводит к тому, что на одном иминоксильном радикале обрывается несколько цепей окисления. Кинетически показано, что наиболее вероятным продуктом превращения иминоксильного радикала является эфир типа $R-ON\backslash$, где R – алкильный макрорадикал.

В нашей работе [1] было показано на примере окисления изотактического полипропилена (ПП), что иминоксильный радикал тормозит окисление, многократно участвуя в актах обрыва цепей. Настоящая работа посвящена подробному кинетическому изучению тормозящего действия 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпирридин-1-оксила (Im^{\cdot}) при окислении ПП и полиэтилена высокого давления (ПЭ).

Методика эксперимента

Изотактический ПП ($M=280\,000$, получен полимеризацией пропилена на катализаторе Циглера – Натта) и ПЭ высокого давления ($[\eta]=0,15$ в декалине при 135°) очищали переосаждением путем добавления этанола к раствору полимера в хлорбензоле при 110 – 120° . Опыты проводили с порошком полимера при размере крупинок 10 – 15 мкм. Инициатором служила перекись кумиля в опытах с ПП при 114° , $k_{in}=5,4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, и перекись бензоила в опытах с ПЭ при 93° , $k_{in}=9 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ согласно [2]. Скорость окисления измеряли манометрически по поглощению кислорода. Концентрацию Im^{\cdot} измеряли на ЭПР-спектрометре ЭПА. Стандартом служил монокристалл $CuCl_2 \cdot (H_2O)_2$. Ошибка в измерении концентрации Im^{\cdot} от пробы к пробе составляла 10%.

Результаты и их обсуждение

Кинетические закономерности ингибиированного окисления. Иминоксильные радикалы тормозят окисление углеводородов, обрывая цепи по реакции с алкильными радикалами [3, 4]. Поэтому можно ожидать, что и в окисляющемся полимере обрыв цепей будет происходить по реакции $R^{\cdot} + Im^{\cdot} \rightarrow \text{продукты}$. Для инициированного окисления RH можно предложить следующую схему окисления:





согласно которой в стационарном режиме при достаточно длинных цепях

$$w_{ii} = k_6 [RO_2 \cdot]^2 + k_7' [R'] [Im \cdot] \quad (I)$$

$$w = k_1 [R'] [O_2] = k_2 [RH] [RO_2 \cdot],$$

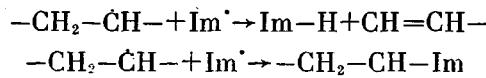
откуда

$$F = k_{3\phi} [Im \cdot] / P_{O_2}$$

$$F = w_{ii} / w (1 - w^2 / w_{O_2}^2); \quad k_{3\phi} = k_7' / \alpha k_1; \quad w = w_{O_2} \text{ при } [Im \cdot] = 0,$$

α — коэффициент пропорциональности между давлением кислорода P_{O_2} и концентрацией кислорода в полимере $[O_2]_{RH}$. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с этой схемой: результаты опытов по окислению полимеров при разных $[Im \cdot]$, P_{O_2} и w_{ii} ложатся для ПП и ПЭ на одну универсальную прямую линию $F = k_{3\phi} [Im \cdot] P_{O_2}^{-1}$ (рис. 1). Вычисленные значения для $k_7' / \alpha k_1$ равны 31 ± 2 и $9 \pm 1,5 \text{ кг/моль}$ соответственно.

Регенерация иминоксильного радикала в окисляющем полимере. Опыты по окислению показали, что иминоксильный радикал тормозит окисление полимера в течение времени, которое много больше $[Im \cdot]_0 w_{ii}^{-1}$, т. е. один радикал обрывает не одну, как можно было ожидать, а несколько цепей окисления. Опыты, где измерялась скорость расходования $Im \cdot (w_{Im \cdot})$, показали, что в присутствии кислорода $w_{Im \cdot} \ll w_{ii}$, в то время как в атмосфере инертного газа $w_{Im \cdot} \approx w_{ii}$ (рис. 2). Скорость расходования $Im \cdot$ измерялась при такой его концентрации, которая обеспечивает полный обрыв цепей по реакции $Im \cdot + R'$ (см. в [1] рис. 2). Таким образом, радикал $Im \cdot$ многократно обрывает цепи при окислении ПП и ПЭ. Это объясняется регенерацией $Im \cdot$ из продукта его реакции с R' в условиях окисления, что доказывает следующий опыт. Если вести опыт с ПП, содержащим инициатор и $Im \cdot$, сначала в атмосфере инертного газа до полного израсходования $Im \cdot$, а затем впустить в реактор кислород, то наблюдается появление $Im \cdot$ в ПП (см. в [1] рис. 3). Регенерация $Im \cdot$ имеет место и в опытах в инертной атмосфере, если образец полимера был предварительно окислен и содержал гидроперекисные группы (рис. 2). Таким образом, причиной регенерации $Im \cdot$ являются перекисные радикалы или гидроперекисные группы окисляющегося полимера. Иминоксильный радикал по реакции с алкильным радикалом R' может прореагировать с образованием либо производного гидроксиламина $Im-H$, либо эфира $Im-R$



Очень малые количества $Im \cdot$ в наших опытах не позволили использовать аналитические методы обнаружения этих продуктов, и был проведен ряд кинетических экспериментов. Если по реакции $R' + Im \cdot$ образуется гидроксиламин, то в соответствии с результатами опытов должно наблюдаться следующее. Гидроксиламин должен тормозить окисление и из него получится в ходе окисления $Im \cdot$, но в отсутствие O_2 при наличии инициатора в полимере $Im-H$ не должен превращаться в $Im \cdot$. Опыты по окислению ПП в присутствии $Im-H$ показали, что гидроксиламин действительно тормозит окисление, и в ходе окисления методом ЭПР регистрируется образование $Im \cdot$ (рис. 3). Однако $Im \cdot$ образуется из $Im-H$ в полимере в присутствии инициатора и в инертной атмосфере, чего не наблюдается для продукта превращения $Im \cdot$ в полимере, содержащем инициатор; следовательно, наиболее вероятным продуктом превращения $Im \cdot$ в окисляющемся полимере является не гидроксиламин, а эфир $Im-R$. Если это так, то полимер после переосаждения должен сохранить иминоксильные группы и

в условиях окисления регенерировать иминоксильные радикалы. С целью проверки этого предположения были поставлены следующие опыты. В ПЭ вводили Im^{\cdot} и перекись бензоила, при 93° в инертной атмосфере весь Im^{\cdot} был израсходован, затем полимер растворяли в хлорбензоле, переосаждали, в порошок полимера вводили инициатор и полимер окисляли при 93° .

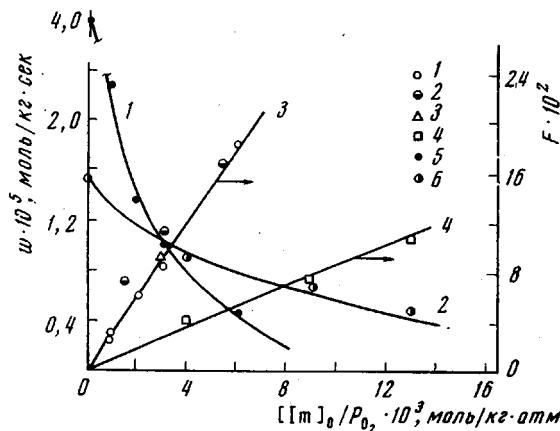


Рис. 1. Зависимость w от $[\text{Im}^{\cdot}]/P_{O_2}$ для ПП при 114° (1) и ПЭ при 93° (2) и F от $[\text{Im}^{\cdot}]/P_{O_2}$ по уравнению (1) для ПП (3) и ПЭ (4):
 $w_n \cdot 10^7 = 8,1$ (1), 16 (2), 12 (3), $6,1$ (4), $8,1$ (5), $6,1$ моль/кг·сек (6),
 $P_{O_2} = 1$ атм (1, 3-6), P_{O_2} переменная (2); $[\text{Im}^{\cdot}]$ переменная (1, 4), $[\text{Im}^{\cdot}]_0 \cdot 10^3 = 1$ (2), 3 моль/кг·сек (3)

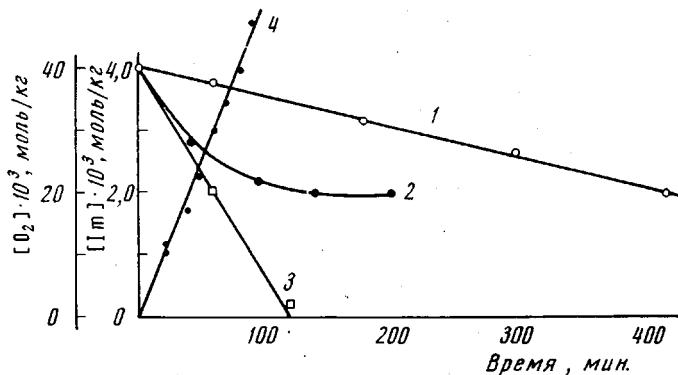


Рис. 2. Кинетика расходования Im^{\cdot} в ПП, содержащем $0,15$ моль/кг перекиси кумила при 114° :

1 — в атмосфре O_2 ; 2 — в атмосфере N_2 в окисленном ПП, содержащем $6,7 \cdot 10^{-2}$ г-экв/кг гидроперекисных групп, $[\text{ROOR}]_0 = 0$; 3 — в атмосфере N_2 ; 4 — кинетика поглощения O_2 в ПП; $w_n = 8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, $[\text{Im}^{\cdot}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

В ходе окисления такого полимера наблюдается появление Im^{\cdot} (рис. 4) *. Контрольное переосаждение полимера, содержащего Im^{\cdot} , показало, что он полностью удаляется из полимера. Следовательно, был бы удален и $\text{Im}-\text{H}$, если бы он содержался в полимере. Таким образом, обрыв цепей в присутствии Im^{\cdot} происходит с образованием $\text{Im}-\text{R}$, а образующиеся в окисляющем полимере перекисные радикалы быстро реагируют с $\text{Im}-\text{R}$ с образованием иминоксильного радикала, снова способного к обрыву цепей. Детальный механизм реакции $\text{Im}-\text{R}+\text{RO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{Im}^{\cdot} + \text{продукты}$ пока остается неясным. Регенерация Im^{\cdot} в процессе окисления делает его одним из уникальных ингибиторов окисления полимеров.

* В течение первых 60 мин. опыт проводили в атмосфере N_2 . Момент ввода кислорода отмечен стрелкой.

Интересно отметить, что изменение $[O_2]$ в окисляющем полимере двояко сказывается на ингибионном окислении. С повышением P_{O_2} , с одной стороны, увеличивается длина цепи $v=k_1[O_2]/fk'_7[Im^*]$, с другой

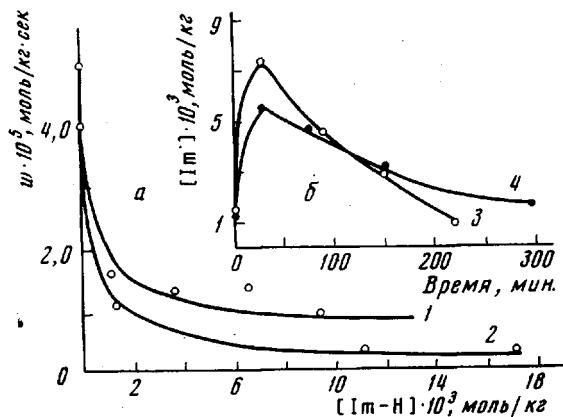


Рис. 3. а – Зависимость скорости окисления ПП в присутствии гидроксиламина при 114° и $w_n=1,45 \cdot 10^{-6}$ (1) и $8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек (2); б – кинетика накопления Im^* из гидроксиламина в ПП при 114° в атмосфере аргона (3) и кислорода (4) при $w_n=8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек

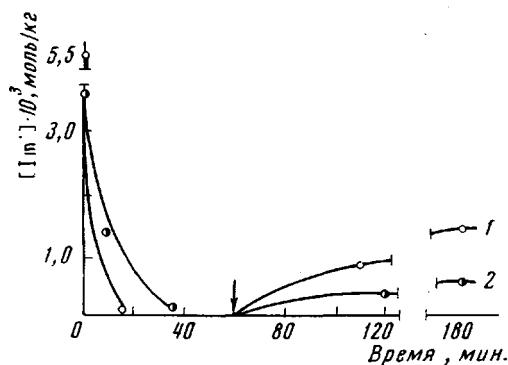


Рис. 4. Кинетика расходования и образования Im^* в ПЭ с инициатором при 93° ; $w_n \cdot 10^6=1,0$ (1); $0,5$ моль/кг·сек (2)

стороны, увеличивается $f=1+\beta[O_2]$ и $v=k_1[O_2]/(1+\beta[O_2])k'_7[Im^*]$, т. е. с повышением P_{O_2} , ускоряется окисление, но вместе с тем и увеличивается срок «службы» иминоксильного радикала, как стабилизатора.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
28 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Б. Шилов, Р. Б. Багалова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972.
2. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А14, 2385, 1972.
3. М. С. Хлопянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
4. I. T. Brownlie, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 2427, 1967.