

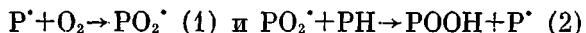
УДК 541.64:542.943

**УЧАСТИЕ АЛКИЛЬНЫХ МАКРОРАДИКАЛОВ В ОБРЫВЕ ЦЕПЕЙ
ПО РЕАКЦИИ С ИНГИБИТОРАМИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов

Изучены кинетические закономерности инициированного окисления твердого изотактического полипропиленена в присутствии *n*-бензохинона, антрацена и ди-*o*-нитрофенола (ДНФ). Установлено, что антрацен и ДНФ обрывают цепи как по реакции с алкильными, так и по реакции с перекисевыми макрорадикалами, в то время как в углеводородах эти ингибиторы обрывают цепи только по реакции с перекисевыми радикалами. Такое различие обусловлено разным соотношением $[R']/[RO_2^{\cdot}]$ в твердой и жидкой фазе вследствие более низкой растворимости кислорода в твердом полимере по сравнению с углеводородом.

Развитие цепной реакции окисления в карбоцепных полимерах (РН) происходит, как чередование актов



Условия для протекания цепного процесса в твердом полимере существенно отличаются от условий в жидкой фазе. Отметим следующие различия, важные с точки зрения действия ингибиторов на цепной процесс.

1. Перемещение свободной валентности по образцу полимера происходит как результат химических реакций $PO_2^{\cdot} + PH \rightarrow POOH + P'$ и $P' + PH \rightarrow P' + PH$, т. е. эстафетно.

2. Последняя реакция обеспечивает алкильному макрорадикалу подвижность, которой не имеет перекисный макрорадикал (реакция PO_2^{\cdot} с РН приводит к гибели PO_2^{\cdot}).

3. Концентрация растворенного кислорода в полимере значительно ниже, чем в углеводороде при сопоставимых условиях. Например, в полистилене при 25° коэффициент Генри равен $\approx 10^{-3}$ моль/л·кг [1], что на порядок ниже, чем в углеводородах.

4. Более низкий коэффициент Генри и коэффициент диффузии приводят к тому, что в окисляющемся полимере отношение $[P']/[PO_2^{\cdot}]$ существенно больше, чем $[R']/[RO_2^{\cdot}]$ для углеводорода в идентичных условиях (температура, скорость инициирования, давление кислорода).

Все это дает основание предположить, что радикалы Р' участвуют в обрыве цепей на ингибиторе при окислении твердых полимеров. Настоящая работа посвящена выяснению роли алкильных макрорадикалов в ингибировании окисления изотактического полипропиленена (ПП) при использовании ингибиторов разных классов.

Экспериментальная часть

Кинетические закономерности инициированного окисления изотактического ПП с молекулярным весом $2,8 \cdot 10^5$, зольностью 0,045% изучали при 114° в присутствии *n*-бензохинона, антрацена и ди-*o*-нитрофенола (ДНФ). В опытах с хиноном и антраценом инициатором служили гидроперекисные группы, предварительно окисленно-

го ПП. Для этого твердый порошкообразный ПП с размером частиц 10–50 мкм окисляли при 88–90° в присутствии перекиси бензоила, которую затем вымывали из полимера метанолом. Содержание гидроперекиси в ПП контролировали иодометрически. В опытах с ДНФ инициатором служила перекись кумила. Определенная по скорости расходования α -нафтола при 114° константа скорости инициирования $k_i = -5,4 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ [2].

Хинон экстрагировали из ПП спиртом и анализировали калориметрически по реакции с N,N'-динафтил-*n*-фенилендиамином в кислой среде или иодометрически, с калориметрическим анализом на I₂ [3].

Скорость окисления измеряли на манометрической установке по поглощению кислорода.

Ингибиторы и инициатор вводили в порошок полимера из их растворов в эфире при перетирании с последующим испарением растворителя. Углеводородом сравнения служил изооктан (2,2,4-триметилпентан), который окисляли при 80° с инициатором – динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК).

Скорость образования радикалов из гидроперекисных групп измеряли по скорости поглощения кислорода и по скорости расходования α -нафтола.

При цепном окислении ПП между скоростью окисления w_{O_2} и скоростью инициирования w_i выполняется соотношение

$$w_{O_2} w_i^{-1/2} = \text{const} \quad (I)$$

Поскольку в опытах с окисленным ПП $w_i = k_i [\text{POOH}]$, где k_i – константа скорости распада POOH на радикалы, то должно выполняться равенство

$$w_{O_2} / \sqrt{[\text{POOH}]} = \text{const},$$

что подтверждается опытом (табл. 1). При окислении ПП при 114° $w_{O_2} w_i^{-1/2} = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{1/2}/\text{кг}^{1/2}\text{сек}^{1/2}$ [4], что позволило при известных w_{O_2} и POOH вычислить k_i (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости распада на радикалы гидроперекисных групп ПП при 114°

$[\text{POOH}] \cdot 10^2$, моль/кг	$[\text{InH}]_0 \cdot 10^3$, моль/кг	$w_{\text{InH}} \cdot 10^6$, моль/кг·сек	$\lim w_{\text{InH}} \cdot 10^6$, $[\text{InH}]_0 \rightarrow 0$ моль/кг·сек	$k_i \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в скобках указано среднее значение k_i)
1,5	4,2	0,6	0,25	3,4
	2,0	0,4		
	0,9	0,3		
6,5	6,8	1,5	0,9	$(3,1 \pm 0,3)$
	4,0	1,3		
	3,0	1,2		
	2,3	1,2		
$[\text{POOH}] \cdot 10^2$, моль/кг	$w_{O_2} \cdot 10^6$, моль/кг·сек	$w_{O_2} / \sqrt{[\text{POOH}]_0 \cdot 10^4}$, моль ^{1/2} /кг ^{1/2} сек ^{1/2}	$k_i \cdot 10^6$, сек ⁻¹ (в скобках указано среднее значение k_i)	
1,5	6,0	4,9	5,8	5,8
	8,8	5,2		
	9,6	5,1		
	9,4	4,1		
	10,4	4,6		
	13,9	5,4		
	14,0	5,0		

$6,1 (5,9 \pm 0,6)$

Для проверки k_i измеряли методом ингибирования по расходованию α -нафтола. Было установлено, что α -нафтол взаимодействует с гидроперекисными группами ПП (скорость расходования α -нафтола растет с увеличением его концентрации в полимере), поэтому находили путем экстраполяции w_{InH} к $[\text{InH}]_0 = 0$

$$w_{\text{InH}} = \frac{1}{2} w_i + k' [\text{POOH}] [\text{InH}]$$

$$\frac{1}{2} w_i = \lim_{[\text{InH}]_0 \rightarrow 0} w_{\text{InH}}$$

$$k_i = \frac{w_i}{2[\text{POOH}]}$$

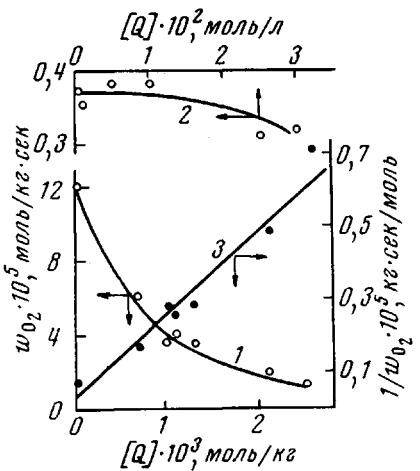


Рис. 1

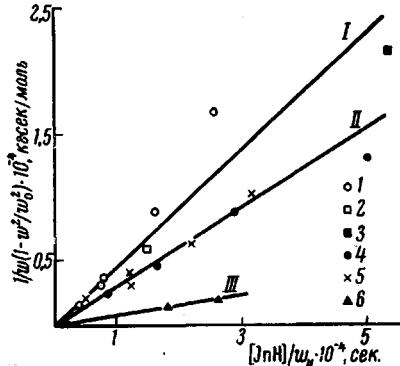


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости скорости окисления ПП w_{O_2} (1) и изооктана (2) от концентрации *n*-бензохинона Q и сгущение их значений в координатах $1/w_{O_2} - [Q]$ (3):

1 — инициатор — гидроперекись ПП; $w_{II} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек, 114° ; 2 — инициатор — ДАК, $w_{II} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек, 80°

Рис. 2. Зависимость скорости окисления ПП от $[InH]_0/w_{II}$ по уравнению (V) для антрацена (A) (I), ДНФ (II) и 3,4-дихлорнитробензола (III) при разных начальных значениях w_{II} и $[InH]_0$ при $p_{O_2} = 1$ атм и 114° :

1 — $w_{II} = 2,0 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек; 2, 3 — $[A]_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; 4 — $w_{II} = 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг.сек; 5 — $[ДНФ]_0 = 6,36 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; 6 — $w_{II} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек

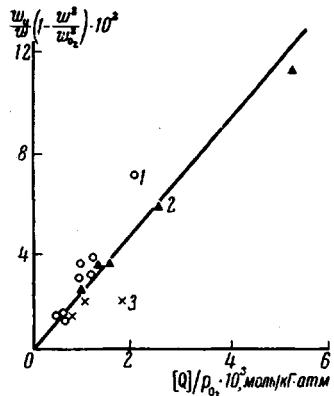


Рис. 3

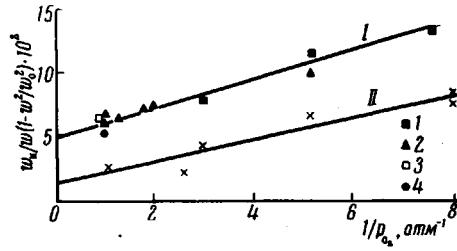


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $w_{II}/w(1 - \frac{w^2}{w_{O_2}^2}) \cdot 10^3$ от $[Q]/p_{O_2}$ по уравнению (IV) для *n*-бензохинона:

1 — $w_{II} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек; $p_{O_2} = 1$ атм, при разных значениях $[Q]_0$; 2 — $w_{II} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек, $[Q]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; 3 — $w_{II} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/кг.сек, $[Q]_0 = 0,7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг при разных значениях p_{O_2}

Рис. 4. Зависимость w_{O_2} от p_{O_2} по уравнению (IV) для антрацена (I) при концентрации $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/кг и $w_{II} = 10^6$, равной: 2,0 (1); 1,7 (2); 1,05 (3); 0,3 (4) моль/кг.сек, и для ДНФ (II) при $[ДНФ]_0 = 6,36 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $w_{II} = 5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг.сек при 114°

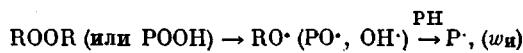
Полученная таким образом величина k_{II} удовлетворительно согласуется с k_{II} , измеренной по поглощению кислорода (табл. 1), и с k_{II} , измеренной в работе [5], где для распада на радикалы соседних гидроперекисных групп (именно такие группы должны преобладать при окислении твердого ПП при $p_{O_2} = 1$ атм) приводится значение $k_{II} = 3,6 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹ (115°). Брутто-распад гидроперекисных групп в ПП происходит с константой скорости $k_{расп} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹ (114°).

Как видно из рис. 1, *n*-бензохинон оказался более эффективным ингибитором окисления твердого ПП, чем сходного по строению углеводорода — изооктана. Так, *n*-бензохинон при концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг при 114° понижает скорость инициированного окисления ПП в 10 раз по сравнению с неингибионным окислением. При инициированном окислении изооктана при 80° в присутствии $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л *n*-бензохинона скорость окисления понижается лишь на 10—15%; в твердый ПП для такого торможения достаточно ввести $\approx 2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг.

В присутствии ингибиторов скорость поглощения кислорода меняется с изменением парциального давления как в твердом ПП, так и в изооктане. Результаты опытов по торможению окисления ПП разными ингибиторами приведены на рис. 2—4.

Результаты и их обсуждение

Обрыв цепей на таких ингибиторах как фенолы и антрацен в окисляющихся углеводородах происходит только по реакции с перекисными радикалами [6]. Предполагалось, что такой же механизм реализуется и в твердых полимерах [7]. Однако изложенные выше особенности окисления твердого полимера позволяют сделать предположение о том, что при ингибионном окислении полимера в обрыве цепей могут играть важную роль алкильные макрорадикалы. Рассмотрим общую схему инициированного окисления ПП при предположении, что антиоксидант может отрывать цепи как по реакции с алкильными, так и по реакции с перекисными макрорадикалами. Схема включает следующие реакции:



реакции (1) и (2) и



При стационарном протекании реакции и достаточно длинных цепях (в опытах длина цепи меняется от 10 до 60) справедливы следующие равенства:

$$w_{\text{O}_2} = k_1 [\text{P}^{\cdot}] [\text{O}_2] = k_2 [\text{PH}] [\text{PO}_2^{\cdot}] \quad (II)$$

$$w_{\text{H}} = fk_4 [\text{PO}_2^{\cdot}] [\text{InH}] + fk_5 [\text{P}^{\cdot}] [\text{InH}] + k_3 [\text{PO}_2^{\cdot}]^2, \quad (III)$$

где f — стехиометрический коэффициент ингибирования.

После подстановки $[\text{PO}_2^{\cdot}] = w_{\text{O}_2}/k_2 [\text{PH}]$ и $[\text{P}^{\cdot}] = w_{\text{O}_2}/k_1 [\text{O}_2]$ в равенство (III) и преобразования получаем

$$F = w_{\text{H}}/w (1 - w^2/w_{\text{O}_2}^2) = a + b p_{\text{O}_2}^{-1} \quad (IV)$$

$$a = \frac{fk_4 [\text{InH}]}{k_2 [\text{PH}]}; \quad b = \frac{fk_5 [\text{InH}]}{k_1 a}; \quad [\text{O}_2] = ap_{\text{O}_2}$$

При постоянном p_{O_2} эта формула имеет вид

$$1/w (1 - w^2/w_{\text{O}_2}^2) = fk_{\text{eff}} \frac{[\text{InH}]}{w_{\text{H}}}; \quad k_{\text{eff}} = \frac{k_4}{k_2 [\text{PH}]} + \frac{k_5}{k_1 [\text{O}_2]}, \quad (V)$$

где $w = w_{\text{O}_2}$ при $[\text{InH}] = 0$.

Как видно из рис. 2, экспериментальные результаты по тормозящему действию антрацена и ДНФ подчиняются этой формуле, т. е. изученные

ингибиторы обрывают цепи по бимолекулярной реакции с макрорадикалами P^\cdot и PO_2^\cdot . Если ингибитор обрывает цепи, реагируя только по реакции с перекисными макрорадикалами, то в уравнении (IV) коэффициент $b=0$

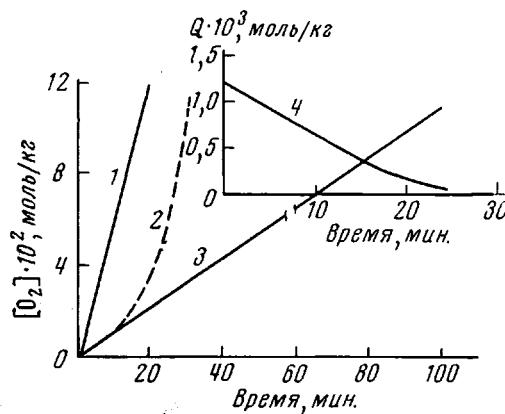


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода ПП без *n*-бензохинона (1) и в присутствии хинона (3), а также рассчитанные кинетические кривые поглощения кислорода (2) и расходование *n*-бензохинона (4) при предположении, что $f=2$; $w_n=1 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·сек при 114°

соответственно. Таким образом, алкильные макрорадикалы действительно играют важную роль в обрыве цепей при ингибиции окисления твердого ПП. В табл. 2 приведены для сравнения значения коэффициентов $k_4/k_2[\text{РН}]$ и $k_5/k_1\alpha$ для антрацена, ДНФ, хинона и ранее изученного иминоксильного радикала [8].

Таблица 2

Значение отношений констант $k_5/k_1\alpha$ и $k_4/k_2[\text{РН}]$ для твердого ПП при 114°

Ингибитор	$2k_5/k_1\alpha$, кг·атм/моль	$2k_4/k_2$, [РН], кг/моль	Ингибитор	$2k_5/k_1\alpha$, кг·атм/моль	$2k_4/k_2$, [РН], кг/моль
<i>n</i> -Бензохинон	25,4	—	Антрацен	1,2	3,2
2,2,6,6-Тетраметил-4-бензокислопиридин-1-оксил	31,6	—	ДНФ	1,6	2,1

По мере расходования *n*-бензохинона в окисляющемся ПП должно наблюдаться ускорение реакции. На рис. 5 показаны кинетические кривые поглощения кислорода без хинона и в присутствии хинона. Для сравнения на рисунке приведена рассчитанная кинетическая кривая поглощения O_2 при предположении, что на хиноне обрываются две цепочки и продукты превращения хинона не участвуют в обрыве цепей. Это сравнение показывает, что в опыте наблюдается гораздо более длительное торможение, чем это следует из расчета, т. е. продукты превращения *n*-бензохинона, по-видимому, также обладают тормозящим действием. Для проверки этого предположения на 60 мин. прерывали окисление ПП, а *n*-бензохинон экстрагировали этиловым спиртом. Как показал опыт, экстракция окисленного ПП спиртом не приводит к прекращению торможения (рис. 5), т. е. продукты превращения *n*-бензохинона связаны с ПП химически и в этом состоянии продолжают обрывать цепи. Наиболее вероятный продукт превращения *n*-бензохинона — эфир гидрохинона PQP, образующийся в резуль-

тате, если ингибитор реагирует только с алкильными макрорадикалами, то $a=0$ и $F=\sim 1/p_0$. Экспериментальные данные доказывают (рис. 3), что *n*-бензохинон реагирует только с алкильными макрорадикалами ($a=0$), в то время как антрацен и ДНФ реагируют как с перекисными, так и с алкильными макрорадикалами ($a\neq 0$, $b\neq 0$) (рис. 4). Доля цепей, обрывающихся по реакции ингибитора с перекисными радикалами, вычисленная по формуле

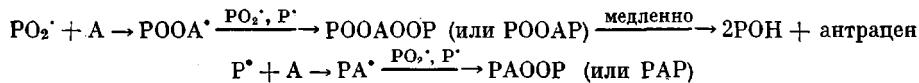
$$\beta = \frac{w(PO_2^\cdot + InH)}{w(P^\cdot + InH)} = \frac{a}{a + b/p} ,$$

для антрацена равна 0,44 при $p_0=0,2$ атм и 0,78 при $p_0=1$ атм. Для ДНФ при тех же значениях p_0 равны 0,23 и 0,66

тате последовательного присоединения к *n*-бензохинону двух макрорадикалов



Известно, что алкильные радикалы присоединяются к бензольному кольцу. Возможно, именно это является причиной тормозящего действия продуктов превращения хинонов в ПП. Механизм действия антрацена (A), вероятно, такой же, как и в случае окисления бензальдегида [9]



Присоединение должно происходить в положение 9 и 10 (в этих местах наиболее высокая плотность π-электронов).

В случае ДНФ в реакции участвуют одновременно обе группы: фенольная и нитрогруппа. Это следует из того, что 3,4-дихлорнитробензол также тормозит окисление ПП (рис. 2). Однако, как видно из рис. 2, вклад нитрогруппы в реакцию обрыва цепей меньше, чем фенольной группы. Резкое ослабление ингибирующего свойства фенольной группы, видимо, главным образом связано с образованием внутримолекулярной водородной связи.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Giberson, J. Polymer Sci., 2, 4965, 1964.
2. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A14, 2385, 1972.
3. Л. Гаттерман, Г. Вильанд, Практические работы по органической химии, 1930, стр. 232.
4. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A14, 2385, 1972.
5. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer. Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
7. М. Б. Нейман, Успехи химии, 33, 28, 1964.
8. Ю. Б. Шилов, Р. М. Батталова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 338, 1972.
9. J. R. Dunn, W. A. Waters, J. M. Boitt, J. Chem. Soc., 1954, 580.