

УДК 541.64:547.42

**МЕХАНИЗМ ИНГИБИРОВАНИЯ ЦЕПНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНА ДИАЛКИЛДИОКАРБАМАТАМИ МЕТАЛЛОВ**

Л. Л. Гервич, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов

Диалкилдитиокарбаматы Ni, Zn, Cu, Pb, Bi и Na тормозят инициированное окисление изотактического ПП, обрывая цепи по реакции с перекисными радикалами. Измерены относительные константы скорости этой реакции при 115° и стехиометрический коэффициент ингибиции, который для всех изученных карбаматов (кроме Cu и Pb) увеличивается с уменьшением парциального давления кислорода, т. е. зависит от состава радикалов в окисляющемся ПП.

Диалкилдитиокарбаматы металлов применяются для стабилизации полимерных материалов [1], однако в опубликованных работах изучалось их действие только в окисляющихся жидких углеводородах. Показано, что карбаматы металлов взаимодействуют с перекисными радикалами [2—4] и быстро реагируют с гидроперекисью [4]. Так как окисление твердых полимеров существенно отличается от окисления углеводородов, нами предпринято изучение кинетики инициированного окисления изотактического ПП в присутствии диалкилдитиокарбаматов металлов.

Изотактический ПП ($M=260\,000$, степень кристалличности 55%, зольность 0,16%), полученный полимеризацией пропилена на катализаторе Циглера, промывали последовательно кисиолом, бензолом, этанолом, ацетоном, серным эфиром и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Диалкилдитиокарбаматы (InH): дибутилдитиокарбаматы никеля (ДБТКNi), цинка (ДБТКZn), диметилдитиокарбаматы свинца (ДЭТКРb), никеля (ДЭТКNi), натрия (ДЭТКNa), меди (ДЭТКCu) и диметилдитиокарбамат висмута (ДМТКBi) были перекристаллизованы из ацетона или бензола. Инициатор — перекись кумиля (ПК) — перекристаллизовывали из этанола.

Образцы ПП, содержащие перекись кумиля и карбамат, готовили следующим образом: к определенной павеске полимера приливали расчетное количество бензольного раствора перекиси кумиля и карбамата. Смоченный бензолом полимер расстирали в ступке для лучшего распределения добавок и сушили при комнатной температуре на воздухе. Навеску приготовленного полимера (0,3—2,0 г) помещали в терmostатированный реактор манометрической установки и измеряли кинетику поглощения кислорода при 115°.

Стехиометрический коэффициент ингибиции f измеряли по периоду индукции τ инициированного окисления ($f_{\tau} = w_{ii}\tau \cdot [InH]_0^{-1}$) и по скорости расходования карбамата w_{InH} ($f_{InH} = w_{ii} \cdot w_{InH}^{-1}$). Скорость инициирования w_{ii} вычисляли как $k_{ii} \cdot [PK]$, где $k_{ii} = 0,8 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$ [5], за время опыта $w_{ii} = \text{const}$. Карбамат экстрагировали из полимера этанолом, его концентрацию измеряли спектрофотометрически [4].

Об эффективности тормозящего действия карбамата судили по наклону кинетической кривой в координатах $\Delta[\text{O}_2]^{-1} - [\text{InH}] \cdot w_{ii}^{-1} \Delta t^{-1}$.

Так как заметное поглощение кислорода начиналось через некоторое время t' после начала опыта, а за это время часть ингибитора $[InH]' = f_{InH}^{-1} \cdot w_{ii} \cdot t'$ уже израсходовалась, то вносили поправку $[InH]_1 = [InH]_0 - [InH]'$.

В отсутствие InH инициированное окисление ПП протекает с постоянной скоростью при 115°, $P_{O_2} = 1$ тор, $[PK] = 0,1$ моль/кг ($w_{ii} = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек), $w_{O_2} = 3,8 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·сек, длина кинетической цепи $v = 45$. Все изученные карбаматы тормозят инициированное окисление ПП (рис. 1), что свидетельствует об интенсивной реакции свободных радика-

лов с карбаматами в условиях окисления. Период индукции ингибиранного окисления прямо пропорционален концентрации введенного карбамата (рис. 2). Стехиометрический коэффициент ингибирования, измеренный по периоду индукции при $P_{O_2}=1$ tor, для ДЭТКNi, ДЭТКNi, ДБТКZn и ДЭТКРb равен $3\pm0,7$; для ДЭТКCu и ДЭТКNa $f_c=1$ (табл. 1). Для карбаматов Ni и Zn $f_c > f_{InH}$ (табл. 1), т. е. продукты превращения этих карбаматов также обладают ингибирующим действием; для ДЭТКCu $f_c=f_{InH}\approx 1$ (продукты не тормозят окисления).

С уменьшением P_{O_2} наблюдается рост как f_c , так и f_{InH} для всех изученных карбаматов, кроме карбаматов меди и свинца. Это изменение f_c и f_{InH} действительно отражает изменение стехиометрии обрыва цепей, что показали опыты по измерению w_{InH} при различных P_{O_2} с изменением $[InH]$ (рис. 3). Независимость w_{InH} от концентрации карбамата при фиксированном P_{O_2} указывает на то, что все цепи обрываются на введенном ингибиторе; уменьшение w_{InH} с уменьшением P_{O_2} отражает действительное изменение f_c : f_c увеличивается от 3 ($P_{O_2}=1$ tor) до ~ 6 ($P_{O_2}=0,1-0,2$ tor), а f_{InH} увеличивается от 1 до 3,5 соответственно. Так как с уменьшением P_{O_2} увеличивается стационарная концентрация алкильных радикалов, то, видимо, именно они, реагируя с промежуточными продуктами превращения карбаматов Ni, Zn, Pb и Bi, изменяют стехиометрию ингибирования. Не исключено, что здесь имеет место регенерация одного из промежуточных состояний карбамата в реакции обрыва цепей с алкильными радикалами.

Для ингибитора, обрывающего при окислении цепи, важны при выяснении механизма его действия три условия: участвуют ли образующиеся из ингибитора радикалы в продолжении цепи; какие радикалы (перекисные и алкильные) реагируют с ингибитором и какова сравнительно с другими ингибиторами эффективность данного ингибитора [6].

Если ингибитор, обрывающий цепи, образует продукты (радикалы), не активные в продолжении цепи, то наклон прямой в координатах $\Delta[O_2]^{-1}-[InH]w_n^{-1}\Delta t'$ должен быть постоянным при разных $[InH]$ и w_n и равен $f_k_1/k_2[RH]$, где k_1 относится к реакции радикала (алкильного или перекисного) с карбаматом, а k_2 — к реакции $RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$ ($[RH]=24$ г-экв/кг). Опыты с различными концентрациями карбаматов ($1,5 \cdot 10^{-4}-2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) и различными w_n ($w_n \cdot 10^7=8,0; 4,9; 2,1$ моль/кг·сек) показали, что отношение $f_k_1/k_2[RH]$ действительно не зависит от $[InH]$ и w_n .

Так как при окислении полимеров $[R \cdot] \geq [RO_2 \cdot]$, то в обрыве цепей на ингибиторе могут участвовать как перекисные, так и алкильные макрорадикалы [7]. Если обрыв цепей происходит с участием $R \cdot$ и $RO_2 \cdot$, то с уменьшением парциального давления кислорода вычисляемое на опыте брутто-отношение констант k_1/k_2 должно расти. Как видно из табл. 2, k_1/k_2 примерно одинаково при $P_{O_2}=1,0$ и 0,2 tor, т. е. алкильные радика-

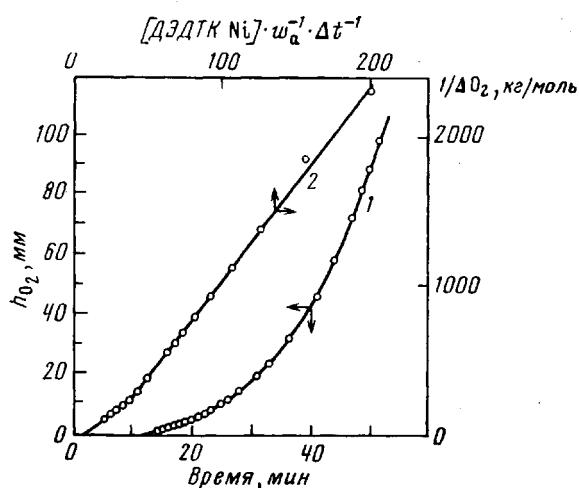


Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения кислорода (1) и ее спрямление (2) при инициированном окислении ПП в присутствии ДЭТКNi при 115° , $[ПК]=0,1$ моль/кг; $w_n=8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек; $[ДЭТКNi]=6 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; $P_{O_2}=760$ тор

Таблица 1

Коэффициент ингибиования для диалкилдитиокарбаматов металлов в инициированном окислении III
([ПК] = 0,1 моль/кг; $w_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, 115°)

Карбамат	P_{O_2} , тор	f_τ	f_{InH}	Карбамат	P_{O_2} , тор	f_τ	f_{InH}
ДБТКNi	760	2,9	1,4	ДБТКZn	760	3,0	1,0
	480	3,3	—		520	3,2	—
	370	4,2	—		480	3,3	—
	250	4,4	—		360	3,5	—
	200	5,6	—		150	4,0	1,8
	150	5,2	—		—	—	3,5
	85	6,5	—		Аргон	—	—
	Аргон	—	3,9		ДМТКBi	760	2,5
						520	—
						320	—
ДЭТКNi	760	3,2	1,2	ДЭТКРЬ	310	3,4	—
	500	2,2	—		230	2,8	—
	250	2,9	—		150	4,1	—
	150	4,3	—		—	4,0	—
	100	3,9	—		760	2,8	—
	75	3,3	—		150	3,7	—
	50	3,9	—		ДЭТКСи	760	1,1
	35	7,3	—		150	1,1	1,5
	Аргон	—	3,9		Вакуум	—	1,0
					760	0,8	—
					150	1,2	1,1
				ДЭТКNa			

Таблица 2

Значения k_7/k_2 для диалкилдитиокарбаматов металлов в инициированном окислении III
([ПК] = 0,1 моль/кг; $w_i = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек; 115°)

Карбамат	$[InH]_0 \cdot 10^3, [InH] \cdot 10^3$,		P_{O_2} , тор	f_τ	$\frac{\Delta [O_2]^{-1}}{[InH] w_i^{-1} \Delta t^{-1}}$, кг/моль	$k_7/k_2 \cdot 10^{-3}$
	мол/кг	мол/кг				
ДБТКNi	1,0	0,72	150	5,2	1000	4,6
	0,6	0,30		3,0		6,5
	1,0	0,66		3,0		6,6
	2,0	1,30		3,0		8,2
ДЭТКNi	0,6	0,36	150	4,3	1500	8,6
	0,6	0,35		3,0		11,0
ДЭТКРЬ	0,6	0,31	150	3,7	1800	11,0
	0,7	0,46		3,0		8,2
ДБТКZn	0,6	0,35	150	4,0	1900	11,0
	0,6	0,35		3,0		12,0
ДЭТКСи	2,0	1,50	150	1,0	350	8,5
	2,0	1,50		1,0		7,6

лы в заметной степени не реагируют с исходным карбаматом. Как показывают опыты по измерению f , алкильные радикалы, видимо, реагируют с продуктами превращения карбаматов, что увеличивает f , но не сказывается на отношении k_7/k_2 , характеризующем обрыв цепей на исходном карбамате.

По своей эффективности все изученные карбаматы близки, и отношение k_1/k_2 лежит в диапазоне $(7-10) \cdot 10^3$. Следует отметить, что параметр k_1/k_2 характеризует эффективность ингибирующего действия карбамата в присутствии продуктов его превращения.

Сравним ингибирующее действие ДЭТКNi при окислении кумола [4] и ПП. Для кумола при $60^\circ k_1/k_2 = 1,7 \cdot 10^3$, $f=1$ и не зависит от P_{O_2} ; для ПП при $115^\circ k_1/k_2 = 9,5 \cdot 10^3$, $f=3$ и растет с уменьшением P_{O_2} .

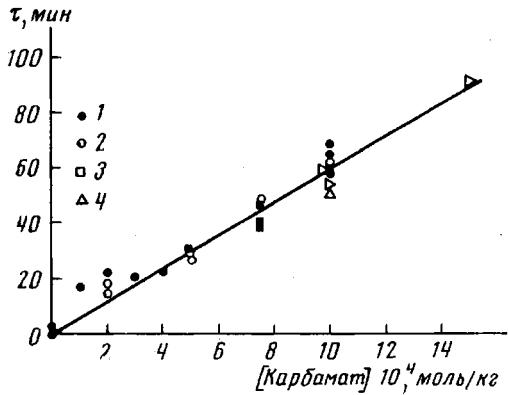


Рис. 2

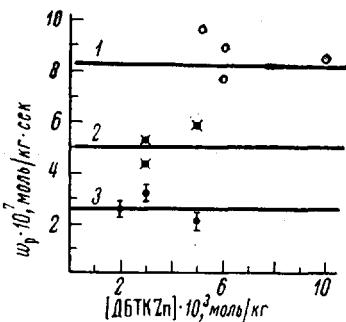


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции от концентрации ДБТКNi (1), ДЭТКNi (2), ДБТКZn (3) и ДЭТКPb (4) при инициированном окислении ПП при 115° , [ПК] = $0,1$ моль/кг; $P_{O_2} = 760$ тор

Рис. 3. Зависимость скорости расходования ДБТКZn от его концентрации в ПП при 115° в атмосфере кислорода (1), на воздухе (2) и в атмосфере аргона (3); $w_p = 8,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек

Из сравнения видно, что ДЭТКNi обрывает цепи в ПП несколько быстрее, чем в кумоле (видимо, прежде всего из-за различия в k_2), и на одной молекуле InH в ПП обрывается несколько цепей, в то время как в кумоле всего одна.

В заключение мы выражаем признательность Л. Г. Ангерту (НИИРП, Москва), П. И. Левину (ИХФ, Москва), В. И. Парамонову (НИИХИМПолимер, Тамбов) за предоставление диалкилдитиокарбаматов металлов и благодарим В. В. Харитонова за помощь в проведении опытов по оценке k_1/k_2 .

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Фойет, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, «Химия», 1972.
2. И. В. Шхиянц, Е. И. Маркова, Н. В. Воевода, В. В. Шер, П. И. Санин, Нефтехимия, 9, 616, 1969; 11, 910, 1971.
3. В. Г. Виноградова, З. К. Майзус, Кинетика и катализ, 13, 298, 1972.
4. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Нефтехимия, 15, 135, 1975.
5. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 9, A-1, 331, 1971.
6. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361, 1973.
7. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 1736, 1974.