

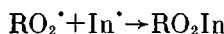
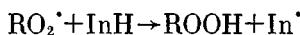
УДК 541(64+515):547.561

**О ГЕНЕРАЦИИ РАДИКАЛОВ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ  
ФЕНОЛАМИ ОКИСЛЕНИИ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

***В. З. Дубинский, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер***

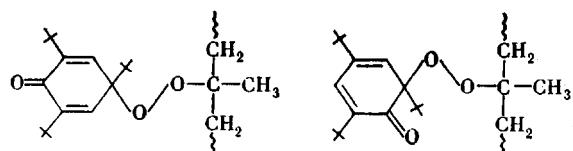
Методом ЭПР по скорости гибели акцептора радикалов — 2,2,6,6-тетраметилпиридинооксила измерены константы скорости инициирования  $k_i$  в твердом ПП изомерными хинолидными перекисями 2,4,6-три-трет.бутилфеноксила (ХП) и гидроперекисью ПП при температурах ниже 90°, а также вероятности выхода радикалов из клетки  $f$  при распаде этих инициаторов в ПП при 90°. Для 2,4,6-три-трет.бутил-4-трет.бутилпероксиклогексан-2,5-диенона, 2,4,6-три-трет.бутил-2-трет.бутилпероксиклогекса-3,5-диенона (*o*-ХП) и гидроперекиси ПП  $k_i$  и  $f$  равны  $5,7 \cdot 10^{-7}$  сек $^{-1}$  (90°), 0,16;  $4,5 \cdot 10^{16} \exp(-35,5 \pm 1,5/RT)$ , 0,22 и  $5,6 \cdot 10^{10} \exp(-28,5 \pm 1,5/RT)$ , 0,03 соответственно. При тех же температурах манометрически изучено окисление твердого ПП в присутствии этих инициаторов. Из сопоставления полученных данных следует, что основным источником активных радикалов при ингибиранном 2,4,6-три-трет.бутилфенолом окислении ПП является *o*-ХП. Роль ХП в ингибиранном окислении ПП иллюстрируется расчетом кинетической схемы на ЭВМ.

При окислении органических веществ, ингибиранном пространственно-затрудненными фенолами, в результате последовательности реакций



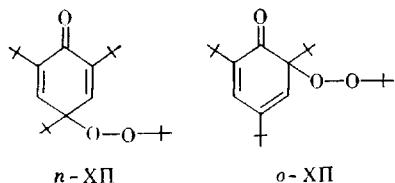
с большой вероятностью образуются соединения типа  $\text{RO}_2\text{In}$  — хинолидные перекиси (ХП). Их выход, например, для таких фенолов как 2,4,6-три-трет.бутилфенол, ионол, достигает 100% при окислении как низкомолекулярных углеводородов [1], так и твердого ПП [2]. ХП уже при сравнительно низких температурах легко распадаются с образованием активных радикалов [2—4], способных инициировать цепное окисление углеводородов [5]. Оценки показывают [2], что ХП в определенных условиях могут быть более важным источником активных радикалов, чем гидроперекись окисляющегося вещества.

В данной работе вопрос об источниках активных радикалов рассмотрен для случая окисления твердого изотактического ПП (ПП-І), ингибиранного 2,4,6-три-трет.бутилфенолом (ТТБФ). При низкотемпературном окислении этой системы ТТБФ практически полностью перерабатывается в изомерные ХП [2]



Поскольку выделить в индивидуальном виде изомеры полимерной ХП принципиально невозможно, для оценки их инициирующей способности

мы использовали специально синтезированные [4] низкомолекулярные аналоги



Это достаточно разумно, так как скорость термического разложения  $\text{RO}_2\text{In}$  практически не зависит от природы трет.алкильного заместителя R [4].

Использовали тщательно очищенный ПП-І производства Московского нефтеперерабатывающего завода ( $M=8,5 \cdot 10^4$ , степень кристалличности по Хайнену [6] – 0,57) в виде мелкодисперсного порошка (диаметр зерен  $<30 \text{ мкм}$ ). Гидроокись ПП ( $\text{ROOH}$ ) получали окислением ПП в присутствии инициатора – ДАН при  $85^\circ$  с последующим вымыванием остатков инициатора и продуктов его разложения последовательно бензолом и этанолом.

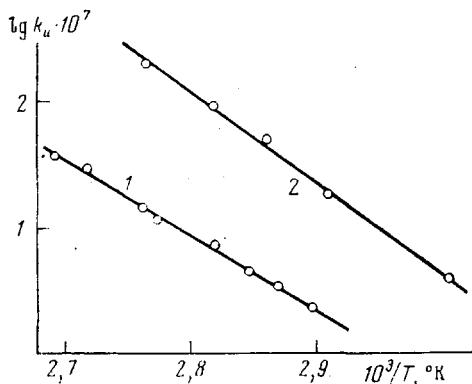


Рис. 1

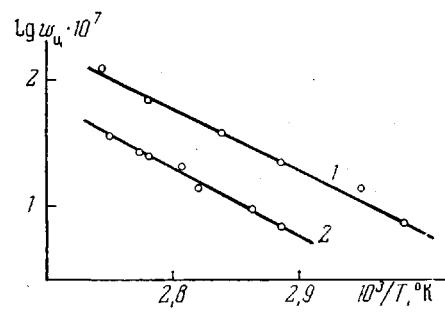


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $k_i$  (сек $^{-1}$ )  $\text{ROOH}$  (1) и *o*-ХП (2) в твердом ПП от температуры

Рис. 2. Зависимость скорости цепного окисления твердого ПП (моль/кг·сек), инициированного  $\text{ROOH}$  (0,10 моль/кг) (1) и *o*-ХП (0,03 моль/кг) (2) от температуры

Низкомолекулярные добавки вводили в ПП из раствора в бензole с последующим удалением растворителя откачкой при  $25^\circ$ ; полноту удаления контролировали спектрофотометрически.

Скорость цепного окисления ПП измеряли по поглощению кислорода с помощью высокочувствительного капиллярного манометра типа манометра Варбурга. При этом учитывали вклад нецепной компоненты в общую скорость газопоглощения [6]. Скорость генерации активных радикалов при распаде инициаторов в ПП измеряли методом ЭПР по расходу стабильного радикала – 2,2,6,6-тетраметилпиперидиноксида в инертной атмосфере [6].

На рис. 1 приведена температурная зависимость констант скорости инициирования активных радикалов  $k_i$  при разложении  $\text{ROOH}$  и *o*-ХП в ПП. Для *n*-ХП величина  $k_i$  была определена только при  $90^\circ$ . В табл. 1 значения  $k_i$  сопоставлены с константами скорости разложения  $k_p$ , рассматриваемых инициаторов в ПП \*; в результате такого сопоставления определены также вероятности выхода радикалов из клетки  $f=k_i/2k_p$ .

\* Мы используем значения  $k_p$  и  $E_p$  для ХП, полученные ранее [4] в жидкой фазе. Специальные опыты показали, что при переходе от жидкой фазы (*n*-декан) к твердому ПП величина  $k_p$  практически не изменяется. Например, при  $102^\circ$  для *o*-ХП в *n*-декане  $k_p=(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ , а в ПП  $k_p=(2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ .

Оценим относительные скорости генерации радикалов  $w$  за счет разложения ХП и ROOH при  $90^\circ$  в условиях ингибиранного окисления ПП, когда цепной процесс подавлен и, следовательно, скорость образования гидроперекиси равна скорости образования ХП. Отношение выходов *пара*-и *орто*-изомеров ХП измерено спектрофотометрически при ингибиранном ТТБФ окислении низкомолекулярной модели ПП — 2,2,4-триметилпентана при  $50^\circ$  в присутствии дициклогексилпероксидикарбоната с использованием коэффициентов экстинкции ХП, найденных в работе [4]. Оно оказалось близким к четырем. Подобное отношение выходов *n*-ХП и *o*-ХП получено и при инициированном окислении пленки ПП в присутствии ТТБФ. Тогда с учетом приведенных в табл. 1 значений  $k_i$   $w$ (ROOH) :  $w(n\text{-ХП}) : w(o\text{-ХП}) = 1,0 : 0,3 : 3,5$ . Таким образом, при автоокислении твердого ПП в присутствии ТТБФ активные радикалы возникают преимущественно в результате распада *o*-ХП.

Значения  $k_i$ ,  $k_p$  и  $f$  в ПП

Таблица 1

Инициатор	$T, ^\circ\text{C}$	$k_i^{90^\circ}, \text{сек}^{-1}$	$\lg A$	$E_i, \text{ккал/моль}$	$k_p^{90^\circ}, \text{сек}^{-1}$	$f$
ROOH	72–98	$1,7 \cdot 10^{-6}$	10,75	$28,5 \pm 1,5$	$2,7 \cdot 10^{-5}$ [7]	0,03
<i>o</i> -ХП	59–88	$2,9 \cdot 10^{-5}$	16,65	$35,5 \pm 1,5$	$6,5 \cdot 10^{-5}$ [4]	0,22
<i>n</i> -ХП	—	$5,7 \cdot 10^{-7}$	—	—	$1,8 \cdot 10^{-6}$ [4]	0,16

Проведенная выше оценка сделана на основании данных для ROOH, полученной при цепном окислении ПП. Величина  $k_p$  для такой «цепной» ROOH на два порядка выше значения  $k_p$  для ее низкомолекулярного аналога —  $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$  (табл. 2). Низкая стабильность «цепной» ROOH, по-видимому, связана с тем, что она состоит из блоков рядом расположенных гидроперекисных групп [11] \*. Авторы работы [8] нашли, что кинетика распада «цепной» ROOH может быть описана двумя константами первого порядка, различающимися в  $\sim 30$  раз, причем более высокая константа, вероятно, относится к блочной ROOH. ROOH, полученная при совместном окислении ПП и кумола, когда вероятность образования блоков меньше, более стабильна [13]. Низкая стабильность «цепной» ROOH едва ли связана с полимерной природой среды. Действительно, гидроперекись ПЭ характеризуется значением  $k_p$ , уже мало отличающимся от  $k_p$  для низкомолекулярной гидроперекиси (табл. 2). Мы также нашли, что скорость разложения низкомолекулярной гидроперекиси в твердом ПП не отличается заметно от скорости ее разложения в растворе.

При окислении ПП в присутствии достаточно большой концентрации ингибитора вероятность образования блочной ROOH мала. Возникающая при этом ROOH состоит преимущественно из одиночных гидроперекисных групп. Такая ROOH должна быть, как это следует из изложенного выше, значительно стабильнее «цепной» ROOH. Это обстоятельство может еще больше увеличить вклад ХП в процессы генерации активных радикалов.

На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости цепного окисления ПП, инициированного ROOH ( $E=22,5 \pm 1,5$  ккал/моль) и *o*-ХП ( $E=25,3 \pm 2,0$  ккал/моль). Скорость окисления ПП в присутствии *n*-ХП ( $5,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг) была измерена только при  $90^\circ$  и оказалась равной  $2,7 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек. При использовании ХП в качестве инициатора скорость

\* В работе [12] найдено, что величина  $k_p$  для ROOH, полученной при пострадикационном окислении ПП, не меньше, чем  $k_p$  для «цепной» ROOH. Авторы [12] полагают, что при таком методе получения ROOH образуются только одиночные гидроперекисные группы. По нашему мнению, последний вывод далеко не однозначен.

Таблица 2

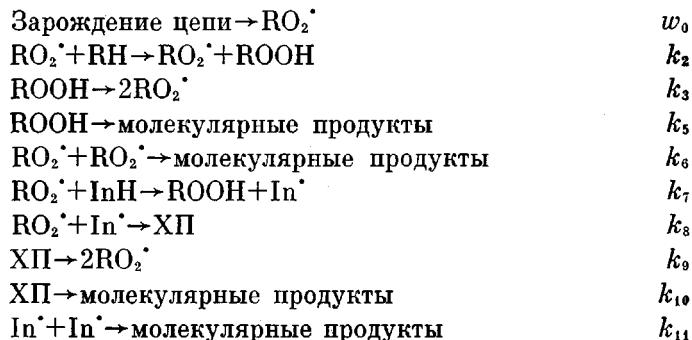
## Константы скорости разложения гидроперекисей при 90°

Гидроперекись	$k_p, \text{сек}^{-1}$	Литература
ROOH, полученная при цепном автоокислении ПП (130°) То же, при инициированном цепном окислении ПП в хлорбензоле (100°): «быстрая» константа	$2,5 \cdot 10^{-5}$	[7]
«медленная» »	$2,0 \cdot 10^{-5}$ $7,0 \cdot 10^{-7}$	[8]
Гидроперекись ПЭ (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH (в хлорбензоле)	$3,2 \cdot 10^{-7}$ $1,1 \cdot 10^{-7}$	[9] [10]

окисления ПП оказывается существенно более низкой (в ~5 раз для *o*-ХП при 80°), чем можно было бы ожидать на основании приведенных выше значений  $k_p$  и найденного нами ранее [6] параметра  $k_2/Vk_6$  [RH] ( $k_2$  и  $k_6$  — константы скорости продолжения и обрыва цепи, [RH] — эффективная концентрация окисляемого вещества (ПП)). Окисление ПП в присутствии ХП отличается еще одной особенностью — кинетика поглощения O<sub>2</sub> после непродолжительного линейного участка замедляется, в то время как скорость окисления ПП, инициированного ROOH, ДАК [6] и другими инициаторами, длительное время остается постоянной. Таким образом, окисление ПП, инициированное ХП, оказывается как бы самоингибионным. Такая ситуация характерна только для твердого ПП. Окисление жидкого углеводорода (кумолов), инициированное *o*-ХП и *n*-ХП, идет со скоростью, соответствующей  $k_p$ , причем скорость окисления не имеет тенденции к снижению. Ранее аналогичный результат был получен для ХП несколько иного строения [5].

Рассматриваемые эффекты, по-видимому, связаны с тем, что при термическом разложении ХП в качестве основного продукта образуются хионы. Последние довольно эффективно тормозят окисление твердого полиолефина, но практически не снижают скорость окисления жидкого углеводородов [14].

Для демонстрации роли ХП в процессах окисления, ингибионного пространственно-затрудненными фенолами, была рассчитана кинетика расходования фенола — ингибитора при автоокислении субстрата RH. Расчет проводили на ЭВМ по программе, разработанной в ИХФ АН СССР М. Г. Нейгауз. При достаточно большом давлении O<sub>2</sub> кинетическая схема имеет вид



Для простоты принимается образование только одного изомера ХП, что не отражается принципиально на результатах расчета.

Расчет проводили в двух вариантах. В первом, который моделирует окисление в жидкой фазе, принимали, что вероятность выхода радикалов из клетки при распаде ХП и гидроперекиси равна единице. На рис. 3 приведены результаты расчета для следующего набора кинетических па-

раметров:  $[RH] = 15$  моль/л;  $w_0 = 10^{-8}$  моль/л·сек;  $k_2 = 2$  л/моль·сек;  $k_3 = 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>;  $k_5 = k_{10} = 0$ ;  $k_6 = 3 \cdot 10^6$ ,  $k_7 = 5 \cdot 10^4$ ,  $k_8 = 10^8$ ,  $k_{11} = 0 - 10^5$  л/моль·сек \* и различных значениях  $k_9$ . Можно видеть, что скорость расходования фенола возрастает, а период индукции уменьшается с увеличением отношения  $k_9/k_3$ . Реально наблюдаемое отношение  $k_9/k_3$  для случая ТТБФ изменяется в пределах  $10 - 10^2$ . Нужно отметить, что результаты расчета не отличаются заметно от полученных нами ранее [2] при рассмотрении сильно упрощенной схемы.

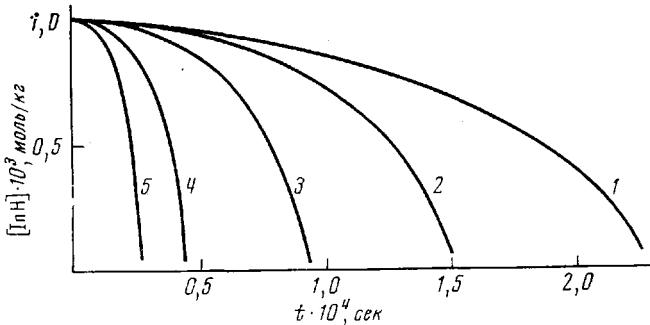


Рис. 3. Расчетные кривые расходования ингибитора при соотношении  $k_9/k_3 = 10^{-3}$  (1), 1,0 (2), 5,0 (3), 30 (4) и  $10^2$  (5)

Во втором варианте набор кинетических параметров имитировал в первом приближении окисление твердого ПП при 90° (см. табл. 1):  $[RH] = 24$  моль/кг;  $w_0 = 5 \cdot 10^{-12}$  моль/кг·сек;  $k_2 = 1$  кг/моль·сек;  $k_3/k_5 = 0,065$ ;  $k_6 = 2,8 \cdot 10^6$ ,  $k_7 = 10^4$ ,  $k_8 = 2,5 \cdot 10^7$  кг/моль·сек;  $k_9 = 2,9 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_{10} = 1,2 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>;  $k_{11} = 0$  и различных значениях  $k_3$ . Результаты расчета существенно зависят от начальной концентрации ингибитора. При  $[InH]_0$  больше критической ингибитор расходуется по нулевому порядку со скоростью  $w_0$ . Ускоряющее влияние ХП и ROOH начинает проявляться только тогда, когда  $[InH]$  становится меньше критической. Однако относительный вклад ХП в увеличение скорости генерации радикалов при окислении твердого ПП всегда меньше, чем в жидкой фазе. Анализ показывает, что это связано с низкой вероятностью выхода радикалов из клетки при распаде инициаторов в твердом полимере. С повышением температуры, когда величина  $f$  растет, следует ожидать увеличения роли ХП в кинетике расходования фенола.

Авторы благодарят З. И. Коганову за помощь в проведении расчетов на ЭВМ.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 IV 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
2. В. З. Дубинский, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 220, 1360, 1975.
3. В. А. Рогинский, Л. Г. Плеханова, В. З. Дубинский, Г. А. Никифоров, В. В. Ериков, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1327.
4. И. А. Шляпникова, В. З. Дубинский, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, серия химич., 1976, № 12.
5. В. З. Дубинский, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 1180.
6. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 1160, 1976.
7. В. С. Пудов, Диссертация, 1963.
8. J. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 393, 1968.
9. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б12, 1866, 1970.
10. Е. Т. Денисов, Диссертация, 1964.
11. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.
12. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 220, 1364, 1975.
13. Н. В. Соловьева, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
14. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А16, 1736, 1974.

\* Изменение  $k_{11}$  в этих пределах не влияет на результаты расчета; при  $k_{11} \gg 10^5$  л/моль·сек выход ХП уменьшается.