УДК 541.64 : 547.569.2

МНОГОКРАТНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПЕЙ ПРИ ТОРМОЖЕНИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА 2-ОКСИ-5-МЕТИЛБЕНЗИЛФЕНИЛСУЛЬФИДОМ

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

Многократный обрыв цепей на ингибиторах окисления, который наблюдается в некоторых системах [1—3], имеет важное значение при подборе эффективных антиоксидантов. В последнее время отмечены высокие значения стехиометрического коэффициента ингибирования f для нитроксильных радикалов [4] и ароматических аминов [5] при окислении полимеров. Для фенолсульфидов была недавно обнаружена их удивительная способность каталитически разрушать гидроперекиси [6]. Настоящая работа посвящена исследованию окисления изотактического ПП в присутствии 2-окси-5-метилбензилфенилсульфида (ФС).

ПП и инициатор — перекись кумила (ПК) очищали по методике [7]. ФС синтезирован и очищен по методике [8] в Институте химии присадок АН АзССР. Гидроперекись полипропилена (ГПП) синтезировали окислением ПП в растворе кумола, как описано в [9]. Образцы, содержащие ПП, ПК и ФС, а также ГПП и ФС, готовили, как описано в [7]. Кинетику поглощения кислорода при окислении ПП измеряли на манометрической установке при 115° и $P_{O_2} = 1$ *ат*. Для количественного определения ФС его экстрагировали из полимера гептаном, концентрацию ФС измеряли спектрофотометрически на частоте 41200 *см*$^{-1}$ (коэффициент экстинкции $\varepsilon = 2 \cdot 10^4$ *л/моль·см*). ПК поглощает в этой области ($\varepsilon = 170$ *л/моль·см*) и ее поглощение легко учитывается количественно, так как концентрацию ПК по условиям опыта можно считать постоянной во времени. Реакцию ГПП с ФС проводили в токе аргона при 115°. По ходу опыта отбирали образцы ПП и анализировали на содержание ГПП (иодометрически) и на содержание ФС (спектрофотометрически).

Как видно из рис. 1, ФС тормозит автоокисление ПП, удлиняя период индукции. Взятый для сравнения ионол тормозит автоокисление примерно в 4 раза сильнее. Опыты с введением в ПП одновременно ПК и ФС показали (рис. 2), что ФС тормозит окисление, обрывая цепи (его введение снижает начальную скорость инициированного окисления). Специфичным в действии ФС является то, что в тормозящем действии ФС наблюдается отчетливая двухстадийность: в течение времени $\tau \approx [ФС]_0/w_и$ ($w_и$ — скорость инициирования) наблюдается торможение, затем окисление ускоряется, после чего наступает период заторможенного окисления. К этому моменту исходный ФС, как показал анализ, полностью израсходовался. Вторичное торможение можно объяснить тем, что из ФС образуются продукты, обладающие сильным тормозящим действием. Примечательной является длительность повторного торможения, которая много больше $\tau = [ФС]_0/w_и$. По длительности вторичного торможения оценили нижнюю границу коэффициента $f > 22$. Такой высокий коэффициент ингибирования в настоящее время можно объяснить только регенерацией ингибитора. Вторичное торможение наблюдалось и ранее, в частности, при твердофазном окислении ПП [10] в присутствии органических сульфидов. То, что повторное торможение происходит в уже развитом окислении, позволяет предположить, что вещество, приводящее к такой остановке, может быть продуктом взаимодействия ГПП и ФС. В пользу такого предположения свидетельствуют результаты следующих опытов. Если образец ПП, содержащий ГПП и ФС, предварительно нагреть в токе аргона или кислорода при 115° в течение 3—5 час., после чего ввести ПК и окислять на манометрической установке, то в этом случае с самого начала реакции наблюдается длительное, почти полное торможение окисления. Изучение реакции взаимодействия ГПП с ФС (в аргоне) показало, что ФС разрушает ГПП каталитически. Это видно из того, что соотношение прореагировав-

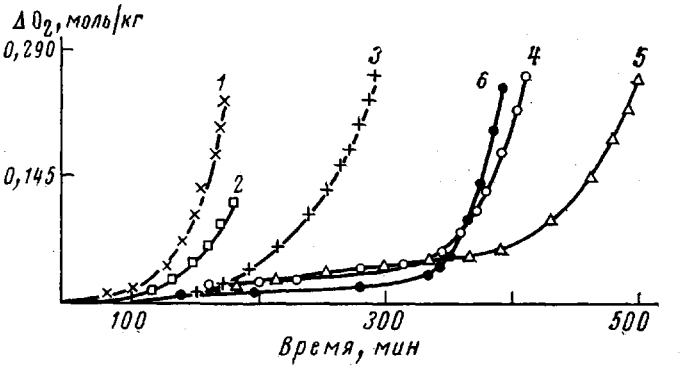

Рис. 1. Автоокисление ПП при 115° в присутствии ФС (*1—5*) и ионола (*6*); $c \cdot 10^{-4} =$ $= 0$ (*1*); 0,5 (*2*); 1,5 (*3*); 4 (*4*); 6 (*5*) и 1 *моль/кг* (*6*); $P_{O_2} = 1$ *ат*

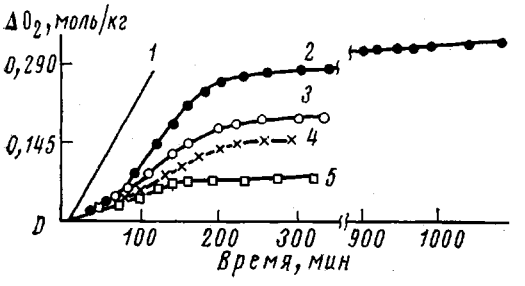

Рис. 2

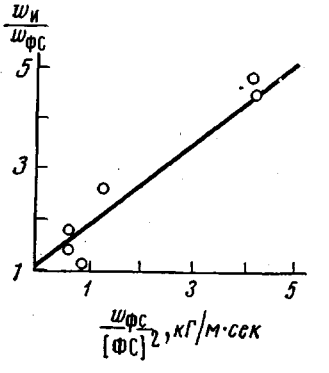

Рис. 3

Рис. 2. Инициированное окисление ПП при 115° в присутствии ФС. $[ФС] \cdot 10^{-3} =$ $= 0$ (*1*), 2 (*2*), 3 (*3*), 5 (*4*) и 10 *моль/кг* (*5*). Здесь и на рис. 3 [ПК] = 0,1 *моль/кг*; $w_и = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$ *моль/кг·сек*; $P_{O_2} = 1$ *ат*

Рис. 3. Зависимость $w_и/w_{ФС}$ от $w_{ФС}/[ФС]^2$ для оценки эффективности торможения по скорости расходования ФС при 115°

ших количеств ГПП и ФС $\Delta[ГПП]/\Delta[ФС]$ повышается с ростом $[ГПП]_0/$ $/[ФС]_0$ (таблица). Кроме того, величина бимолекулярной константы скорости реакции ГПП и ФС (при 115° в аргоне; $[ГПП] = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$; $[ФС] = 4{,}0 \cdot$ $\cdot 10^{-3}$ *моль/кг*), найденной по расходованию ГПП $k_{ГПП}$, на порядок выше константы скорости реакции, найденной по расходованию ФС $k_{ФС}$, а именно: $k_{ГПП} = 2{,}9 \cdot 10^{-2}$, а $k_{ФС} = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$ *кг/моль·сек*, что также свидетельствует в пользу каталитического распада ГПП в присутствии ФС. Катализ распада гидроперекиси кумила под действием ФС наблюдали в работе [6]. Это указывает на сходство реакций ФС с гидроперекисью в твердой и жидкой фазах. Для выяснения природы продуктов превращения ФС в процессе окисления ПП и по реакции ГПП с ФС нужны дальнейшие исследования.

Оценка эффективности тормозящего действия ФС была проведена по зависимости начальной скорости расходования ФС от его концентрации. Поскольку в общем случае обрыв цепей в ПП может происходить по реакции ФС и с алкильными, и с перекисными радикалами [11], то можно рассматривать обрыв цепей как результат реакции обоих сортов активных центров (n — их суммарная концентрация) с ФС с эффективной константой $k_{ФС}$ и друг с другом с эффективной константой скорости $k_{об}$. Тогда из

условия стационарности $w_и = k_{об}n^2 + fk_{ФС}[ФС]\cdot n$ и $w_{ФС} = k_{ФС}[ФС]\cdot n$, где $w_{ФС}$ — скорость расходования ФС, получим

$$\frac{w_и}{w_{ФС}} = f + \frac{k_{об}}{k_{ФС}} \cdot \frac{w_{ФС}}{[ФС]^2}$$

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные согласуются с этой формулой, $f \approx 1$, а $k_{ФС}/k_{об}^{1/2} = 0{,}11$. Для сравнения можно привести значение того же параметра для ионола: $k_{ионол}k_{об}^{-1/2} = 7{,}8$. Из сопоставления видно,

Зависимость Δ[ГПП]/Δ[ФС] от $[ГПП]_0/[ФС]_0$ в реакции ГПП и ФС (115°, аргон)

[ГПП]·10³	[ФС]·10³	$\frac{[ГПП]_0}{[ФС]_0}$	$\frac{\Delta[ГПП]}{\Delta[ФС]}$
моль/кг			
17,7	13,0	1,3	1,9
7,3	4,2	1,7	2,3
9,6	4,5	2,1	3,0
110,0	13,0	8,5	7,7
230,0	5,1	45,0	36,0

что сам ФС является ингибитором умеренной активности, однако его существенным достоинством является то, что в условиях окисления из него образуется продукт, который многократно участвует в обрыве цепей.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 17 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Т. Денисов*, Кинетика и катализ, *11*, 312, 1970.
2. *Г. А. Ковтун, А. Л. Александров*, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2208.
3. *В. Г. Варламов, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов*, Докл. АН СССР, *220*, 620, 1975.
4. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *А17*, 2385, 1975.
5. *В. В. Федорова, В. В. Харитонов*, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 2331.
6. *А. С. Алиев, В. М. Фарзалиев, Ф. А. Абдуллаева, Е. Т. Денисов*, Нефтехимия, *15*, 890, 1975.
7. *Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *А17*, 2112, 1975.
8. *Ф. А. Абдуллаева*, Азерб. химич. ж., 1973, № 5—6, 66.
9. *Н. В. Золотова*. Диссертация, 1971.
10. *C. Armstrong, M. A. Platt, G. Scott*, Europ. Polymer J., *11*, 161, 1975.
11. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *А16*, 1736, 1974.

УДК 541.64 : 547.458.81 : 546 (77 + 881)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАКРОКОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ И МОЛИБДЕНА С ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩИМ ГИДРОКСАМОВЫЕ И АМИДОКСИМНЫЕ ГРУППЫ

А. М. Дубына, Л. В. Мирошник, В. Н. Толмачев

Настоящая работа посвящена исследованию физико-химических свойств макромолекулярных комплексов, образующихся при взаимодействии привитого сополимера целлюлозы, содержащего гидроксамовые и амидоксимные группы (комплексит ЦГ) с ионами ванадия (IV) и молибдена (VI) с целью изучения природы связей и строения координационных узлов в фазе полимера. Для этого были использованы методы ЭПР и ИК-спектроскопии, спектры диффузного отражения и магнитная восприимчивость.