ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. И. Сажин*, Электрические свойства полимеров, «Химия», 1970.
2. Пат. США 3257319; Chem. Abstrs, *60*, 20245c, 1966.
3. *А. И. Воробьева, Г. В. Леплянин, Т. Х. Довличин, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков*, Высокомолек. соед., *Б16*, 443, 1974.
4. *Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова*, Высокомолек. соед., *2*, 619, 1960.
5. *В. Дебский*, Полиметилметакрилат, «Химия», 1970.
6. *Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Д. А. Дмитроченко*, Ж. техн. физики, *26*, 1924, 1956.
7. *А. И. Воробьева, Э. И. Аблякимов, Г. В. Леплянин, С. Р. Рафиков, Г. П. Гладышев*, Высокомолек. соед., *А16*, 349, 1974.

УДК 541(64 + 127):547.561

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов

Для ингибиторов цепных реакций наиболее важными характеристиками их тормозящего действия являются стехиометрический коэффициент ингибирования f и абсолютная или относительная константа скорости обрыва цепей [1]. В условиях жидкофазного окисления углеводородов эти величины измерены для многих ингибиторов [2]. В условиях окисления твердых полимеров оценка константы скорости обрыва цепей на ингибиторах по начальной скорости окисления в присутствии инициатора зачастую невозможна из-за сильного торможения. Метод трансформации кинетических кривых позволяет преодолеть эту трудность [3]. Большой интерес в ингибированном окислении полимеров представляет роль алкильных макрорадикалов в обрыве цепи [4]. В настоящей работе удалось получить новые результаты по влиянию состава радикалов на стехиометрию обрыва цепей ингибитором.

Цель данной работы — получение количественных характеристик действия фенолов по периоду индукции, по методу трансформации кинетической кривой поглощения кислорода, по расходованию ингибитора и по изменению молекулярной массы при инициированном окислении изотактического полипропилена.

Изотактический полипропилен (ПП) ($M = 260\,000$, степень кристалличности 0,55, зольность 0,16%) и инициатор — перекись кумила (ПК) очищали по методике, описанной в [5]. Использованные в работе фенолы: 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенол (I), α-нафтол (II), *бис*-(2-окси-5-метил-3-трет.бутилфенил)метан (III), 1,1,3-*трис*-(4′-окси-2′-метил-5′-трет.бутилфенил)бутан (IV) очищали возгонкой и перекристаллизацией. Образцы, содержащие ПК и фенолы, готовили по методике [5]. Количественный анализ фенолов проводили спектрофотометрически после экстракции их из образцов ПП гептаном. Значения частот поглощения ν и коэффициентов экстинкции ε даны в табл. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии фенолов снимали на манометрической установке. За период индукции принимали время достижения постоянной скорости поглощения кислорода. Деструкцию ПП оценивали по изменению молекулярной массы в ходе инициированного окисления ПП. Молекулярную массу определяли вискозиметрически [6] по формуле Марка — Хаувинка $\eta = KM^{\alpha}$, где $K = 1 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0{,}8$ согласно [7]. $[\eta]$ определяли по времени истечения растворов ПП в декалине при 135°. Стехиометрический коэффициент ингибирования f для фенолов измеряли, во-первых, по периоду индукции инициированного окисления ПП $f_{O_2} = w_i\tau_{O_2}/[InH]_0$, во-вторых, по скорости расходования фенола $f_{InH} = w_i/w_{InH}$ и, в-третьих, по длительности торможения деструкции ПП $\tau_д$ в присутствии фенолов $f_д = w_i\tau_д/[InH]_0$. Кроме того, из наклона трансформированной кривой поглощения $\operatorname{tg}\varphi = fk_7/k_2\,[RH]$, где $[RH] = 22$ *моль/кг*, можно оценить параметр k_7/k_2, характеризующий относительную активность фенолов, k_7 относится к реакции $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow$, k_2 — реакции $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow$.

Таблица 1

Значения ν и ε для фенолов в гептане и f для фенолов при инициированном окислении ПП при 115°

([ПК]=0,1 *моль/кг*, w_i=8,1·10^{-7} *моль/кг·сек*, P_{O_2}=1 *ата*)

Фенол	ν·10^{-3}, *см*$^{-1}$	ε·10^3, *л/моль·см*	Газовая фаза	f_{InH}	τ_{O_2}	$\tau_д$
I	35	2,2	Кислород	1,0	4,1	—
			Воздух	1,8	5,0	4,6
			Аргон	2,0	—	—
II	34	4,8	Кислород	1,0	2,6	3,5
	31	2,2	Воздух	2,0	4,0	—
			Аргон	3,3	—	—
III	35	6,5	Кислород	3,0	—	4,0
			Воздух	5,0	4,3	—
			Аргон	10,0	—	—
IV	35	6,0	Кислород	3,7	3,2	—
			Воздух	3,5	4,0	1,7
			Аргон	3,2	—	—

Установлено, что все фенолы эффективно тормозят как поглощение кислорода, так и деструкцию ПП при его инициированном окислении (рис. 1). Ингибитор расходуется с постоянной скоростью, которая при w_i = cons не зависит от концентрации ингибитора. Это указывает на то,

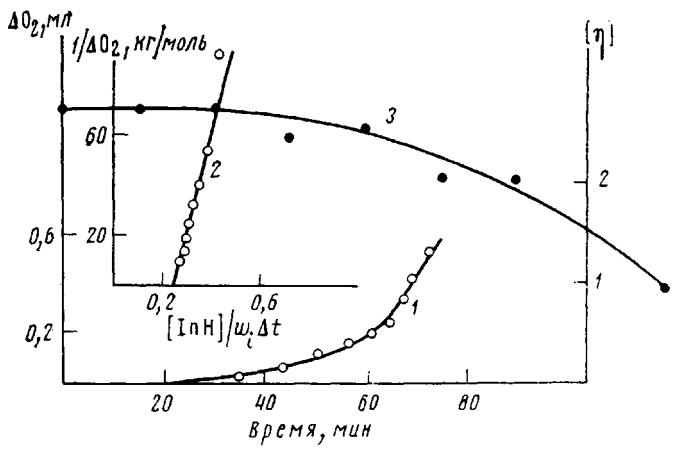

Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения кислорода (*1*) и и спрямление ее по методу [3] (*2*) при инициированном окислении ПП в присутствии IV и изменение характеристической вязкости при термоокислительной деструкции ПП в присутствии II (*3*); 115°, [ПК] = 0,1 *моль/кг*, [фенола]= = 1·10^{-3} *моль/кг*

что в этих условиях все цепи обрываются на ингибиторе (это согласуется с кинетикой поглощения кислорода) и нет побочных реакций его расходования. Период индукции окисления ПП в присутствии ПК и ингибитора линейно зависит от концентрации InH в соответствии с формулой $\tau = w_i/f\,[InH]_0$, концентрация фенолов изменялась в диапазоне 0,5—6,0·10^{-3} *моль/кг*. Усредненные значения f приведены в табл. 1. Средняя погрешность эксперимента ± 25%.

Как правило, f_{O_2} близко к $f_д$, т. е. фенолы тормозят оба процесса — и окисление, и деструкцию. Для ингибиторов I и II $f_{InH} < f_{O_2}$. Это означает, что из I и II в ходе окисления обрываются продукты, образующие цепи.

Поэтому торможение оканчивается тогда, когда израсходуется не только исходный ингибитор, но и образовавшиеся из него продукты — ингибиторы. Для I и II показано, что f_{InH}, измеренный по начальным скоростям расходования ингибитора при окислении ПП при $P_{O_2} = 1$ *ата*, равен единице. По условиям опыта (начальные участки расходования) влиянием продуктов превращения ингибиторов можно пренебречь. Величину $f_{InH} = 1$ для этих экспериментальных условий можно объяснить тем, что феноксильный радикал, образовавшийся в результате реакции $InH + RO_2^{\cdot} \rightarrow In^{\cdot} + ROOH$, в дальнейшем практически не вступает в реакцию с перекисным радикалом, а погибает в результате рекомбинации $In^{\cdot} + In^{\cdot} \rightarrow$ молекулярные продукты. В случае жидкофазного окисления из-за реакции $In^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow InOOR$ $f = 2$. Наблюдаемое различие можно объяснить тем, что диффузия молекул и радикалов в твердом полимере идет быстрее, чем эстафетное перемещение свободной валентности [8], и поэтому два свободно диффундирующих радикала $In^{\cdot}$ встречаются чаще, чем $In^{\cdot}$ с $RO_2^{\cdot}$ (или $R^{\cdot}$).

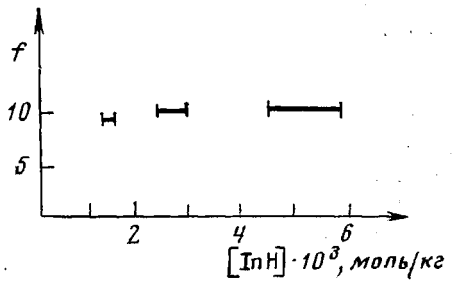

Рис. 2. Зависимость f, измеренного по расходованию фенола III, от концентрации фенола при проведении опытов в аргоне при 115°; [ПК] = 0,1 *моль/кг*; $w_i = 8{,}1 \cdot 10^{-7}$ *моль/кг·сек*

С уменьшением P_{O_2} наблюдается рост f для I—III. В инертной атмосфере по сравнению с $P_{O_2} = 1$ *ата* f увеличивается в ~ 3 раза. Увеличение f не вызвано тем, что часть алкильных радикалов реагирует друг с другом. Специальными опытами показано, что $w_{InH} = \text{const}$ при разных [InH] (рис. 2), т. е. и в отсутствие кислорода все радикалы реагируют с ингибитором. С уменьшением P_{O_2} повышается доля алкильных радикалов. Возможно, что высокое значение f связано с регенерацией InH по реакции диспропорционирования: $In^{\cdot} + \sim CH_2 - \dot{C}(CH_3) \sim InH + \sim CH = C(CH_3) \sim$, которая имеет место наряду с реакцией рекомбинации $In^{\cdot} + \sim CH_2 - \dot{C}(CH_3) \sim$, приводящей к необратимой гибели InH.

Величины k_7/k_2, где k_7 относится к реакции обрыва цепи на ингибиторе, а k_2 — к реакции продолжения цепи, вычисленные из наклона трансформированных кривых поглощения кислорода, приведены в табл. 2. Средняя погрешность эксперимента 25%. Оказалось, что изменение P_{O_2} в окислении ПП не сказывается на значении k_7/k_2. Например, для I при $P_{O_2} =$

Таблица 2

Эффективность фенолов в окислении ПП при 115°
([ПК]=0,1 *моль/кг*, w_i=8,1·10⁻⁷ *моль/кг·сек*, P_{O_2}=1 *ата*)

Фенол	$k_7/k_2 \cdot 10^{-3}$	$k_7 \cdot 10^{-4}$	k_7/n * $\cdot 10^{-4}$	[11] $k_7 \cdot 10^{-4}$	[12] $k_7 \cdot 10^{-4}$	$\alpha \cdot 10^2$ [13] (70°, ПС)
		кг/моль·сек		*л/моль·сек*		
	ПП			(60°, кумол)	(60°, этилбензол)	
I	3,5	0,81	0,81	2,2	2,5	7,5
II	2,6	0,60	0,60	19,0	44,0	9,6
III	7,0	1,60	0,80	40,0	40,5	17,0
IV	14,0	3,20	1,10	–	–	–

* n — число функциональных групп.

$= 1$ *ата* $k_7/k_2 = 3{,}5 \cdot 10^3$, а при $P_{O_2} = 0{,}2$ *ата* $k_7/k_2 = 3{,}9 \cdot 10^3$. По-видимому, в условиях наших опытов с исходными фенолами реагируют только перекисные радикалы, и эта реакция является лимитирующей стадией обрыва цепей. Наблюдаемое с уменьшением P_{O_2} увеличение f свидетельствует о том, что алкильные радикалы реагируют только с продуктами превращения фенолов. Величины k_7/k_2, полученные нами, близки к значениям k_7/k_2 для 4,4'-бутилен-*бис*-(3-метил-6-трет.бутил)фенола при окислении ПП [9].

Попытаемся оценить абсолютные значения k_7. Для окисляющегося ПП по данным работы [10] $k_2 = w_{O_2}/[RH][RO_2^{\cdot}] = 2{,}3$ *л/моль·сек* при 115° в расчете на полное число мономерных звеньев. Отсюда получаем значения k_7. Из табл. 2 видно, что k_7/n для всех изученных фенолов близки, т. е. в твердой фазе активность фенолов в расчете на одну функциональную группу оказывается практически одинаковой. В связи с этим интересно сравнить k_7 для ПП (115°) с k_7 для реакции кумилпероксирадикалов [11] и перекисных радикалов этилбензола [12] с этими ингибиторами (табл. 2). Из сравнения видно, что в то время как эффективность фенолов I—III в жидких углеводородах отличается примерно в 10—20 раз, в твердых полимерах активность ингибиторов практически одинакова. Это согласуется с данными работы [13], где аналогичный результат получен для тех же фенолов в твердом ПС (табл. 2). Таким образом, в полимере наблюдается нивелировка реакционной способности разных ингибиторов, и это является, видимо, результатом влияния твердой полимерной матрицы на элементарный акт перекисного радикала с ингибитором. Природа такого явления пока остается неясной. Следует лишь заметить, что это нельзя объяснить диффузионными затруднениями, так как константа скорости поступательной диффузии в ПП на 3—4 порядка выше, чем наблюдаемая k_7.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус*, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
2. *Е. Т. Денисов*, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
3. *Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова*, Кинетика и катализ, *15*, 618, 1974.
4. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *А16*, 1736, 1974.
5. *Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *А17*, 2112, 1975.
6. *Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов*, Высокомолек. соед., *Б18*, 408, 1976.
7. *С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова*, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
8. *Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов*, Докл. АН СССР, *226*, 887, 1976.
9. *Д. Рышавы*, Высокомолек. соед., *3*, 464, 1961.
10. *J. C. W. Chien, C. R. Boss*, J. Polymer Sci., *B5*, 3091, 1967.
11. *Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов*, Успехи химии, *44*, 1831, 1975.
12. *О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Н. В. Золотова*, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1722.
13. *О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, В. Я. Шляпинтох*, Высокомолек. соед., *А13* 22, 1971.