

УДК 541(64+42)

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ИНГИБИТОРОВ
С АЛКИЛЬНЫМИ МАКРОРАДИКАЛАМИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т.

В изотактическом ПП в инертной атмосфере в присутствии инициатора (перекись кумиля) и ингибиторов разного строения методом ЭПР при 128° измерены скорости расходования нитроксильных радикалов 2,2',6,6'-тетраметил-4-бензоил-пиперидин-1-оксила ($>\text{NO}^{\cdot}$). На основании полученных данных вычислены отношения констант скорости реакции $k_{\text{P}^{\cdot}+\text{InH}}/k(\text{NO}^{\cdot}+\text{P}^{\cdot})$ для четырех ингибиторов. Оценка абсолютных значений $k_{(\text{P}^{\cdot}+\text{InH})}$ показала, что они близки к величинам $k_{(\text{PO}_2^{\cdot}+\text{InH})}$.

Нами было показано [1], что ингибиторы могут тормозить окисление твердых карбоцепных полимеров, обрывая цепи не только по реакции с перекисными, но и с алкильными макрорадикалами. В настоящей работе для количественной оценки реакционной способности ингибиторов InH разных классов по отношению к алкильным макрорадикалам был использован метод конкурирующих реакций. Возможность использования этого метода в твердом полимере была показана в работе [2]. Стандартным акцептором алкильных макрорадикалов служил нитроксильный радикал 2,2',6,6'-тетраметил-4-бензоил-пиперидин-1-оксил ($>\text{NO}^{\cdot}$), реакция которого с алкильными макрорадикалами в ПП изучена в работе [3].

В работе был использован изотактический ПП со следующими характеристиками: $M=2,8 \cdot 10^5$, кристалличность $60 \pm 5\%$, зольность 0,02 вес. %. Фракция ПП, растворимая при кипячении в n -гептане в течение 3 час. в атмосфере N_2 , составляла 2,5–3,0 вес. %.

Спектральная степень изотактичности растворимой фракции ПП, измеренная по оптической плотности ИК-спектра при 973 cm^{-1} [4], $65 \pm 5\%$. В качестве внутреннего стандарта толщины образца использовали оптическую плотность полосы 1460 cm^{-1} .

Коэффициент вращательной диффузии $D_{\text{вр}} = v_{\text{вр}}/6$ для $>\text{NO}^{\cdot}$ в твердой полимерной матрице измерен и рассчитан в интервале 80–100° по формулам, предложенным в работе [5], где $v_{\text{вр}} = \tau_c^{-1}$, τ_c – время корреляции, рассчитанное по форме ЭПР-спектра $>\text{NO}^{\cdot}$ в твердом ПП. Полученные результаты согласуются с результатами, приведенными в [6].

Константу скорости диффузии $>\text{NO}^{\cdot}$ в ПП вычисляли по следующей эмпирической формуле [7]: $\lg k_b = 1,07 + 0,72 \lg v_{\text{вр}}$.

В качестве инициаторов были использованы перекись кумиля (ПК) и перекись бензоила (ПБ). Скорость образования радикалов при распаде инициаторов определяли по скорости расходования $>\text{NO}^{\cdot}$ в инертной атмосфере (N_2), где стехиометрический коэффициент ингибирования $f=1$. Значения константы скорости инициирования k_i вычисляли по формуле

$$-\frac{d[\text{ }>\text{NO}^{\cdot}]}{dt} = w_i = k_i \cdot [\text{инициатор}] \quad (\text{A}).$$

Значения для k_i в общем виде приведены в табл. 1.

Было показано [8], что первичные радикалы инициаторов ПК и ПБ с $>\text{NO}^{\cdot}$ не реагируют.

Таблица 1

Значения для k_i , D_{bp} , k_D

Константы	T, °C	Инициатор	Среда	Значения констант
k_i , сек^{-1}	72–92 105–130	ПБ ПК	Изооктан Твердый ПП	$5,0 \cdot 10^{13} \exp [(-29,3 \pm 1,0)/RT]$ $1,4 \cdot 10^{14} \exp [(-34,4 \pm 1,5)/RT]$
D_{bp} , сек^{-1}	80–100	—	То же	$4,8 \cdot 10^{13} \exp [(-9,0 \pm 0,5)/RT]$
k_D , $\text{кг}/\text{моль}\cdot\text{сек}$	130	—	»	$8 \cdot 10^7$

В работе использованы следующие ингибиторы: 2,4-ди-трет.бутил-4-метоксиленол (I), 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенол (II), 2,6-ди-трет.бутил-4-бензоилфенол (III), фенил-β-нафтил-амин (IV).

Опыты проводили в запаянных ампулах в атмосфере N_2 , содержание O_2 в котором не превышало 0,001 вес. %. За кинетикой расходования NO^\bullet следили по изменению интенсивности сигнала ЭПР-спектра, при надлежащего нитроксильным радикалам.

Схема radicalных реакций в присутствии инициатора и ингибиторов включает следующие элементарные акты (ПК-инициатор):



Из табл. 2 видно, что при распаде $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПК в ПП при 128° в отсутствие ингибиторов начальные скорости расходования $>\text{NO}^\bullet$ (до расходования 80% $>\text{NO}^\bullet$) не зависят от его начальной концентрации в интервале $(0,8-3,0) \cdot 10^{-3}$ моль/кг. Первичные кумилоксирадикалы RO^\bullet не реагируют с $>\text{NO}^\bullet$ [8]. Постоянная скорость расходования $>\text{NO}^\bullet$ свидетельствует о том, что алкильные макрорадикалы вступают в основном в реакцию (3), а это позволяет пренебречь реакцией (6).

При введении в полимер, содержащий ПК и $>\text{NO}^\bullet$, ингибиторов начальная скорость расходования $>\text{NO}^\bullet$ понижается и понижение тем сильнее, чем выше начальная концентрация введенного ингибитора (рис. 1, табл. 2).

Для реакции кумилоксирадикалов RO^\bullet с полизобутиленом (ПИБ) в растворе и с 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутил)фенолом отношение $k_2/k_1 \approx 10^3$ [9]. Согласно [10], для кумилоксирадикалов отношение $k_1(\text{ПП})/k_1(\text{ПЭ}) \approx 2,3$ (в расчете на одно мономерное звено). Поскольку в мономерном звене ПЭ две метиленовых группы, а в звене ПИБ — одна, то естественно положить $k_1(\text{ПП})/k_1(\text{ПИБ}) = 4,6$ и тогда для ПП $k_2/k_1 \approx 2,0 \cdot 10^2$. В опытах концентрацию ингибиторов меняли в интервале $10^{-2}-10^{-3}$ моль/кг, в расчете на аморфную долю ПП отношение $[\text{PH}]/[\text{InH}] = 10^3-10^4$. Отсюда для отношения $w_{(\text{RO}^\bullet+\text{ПП})}/w_{(\text{RO}^\bullet+\text{InH})}$ получаем диапазон значений 5–50, и, следовательно, реакцией (2) можно пренебречь. Авторы [11],

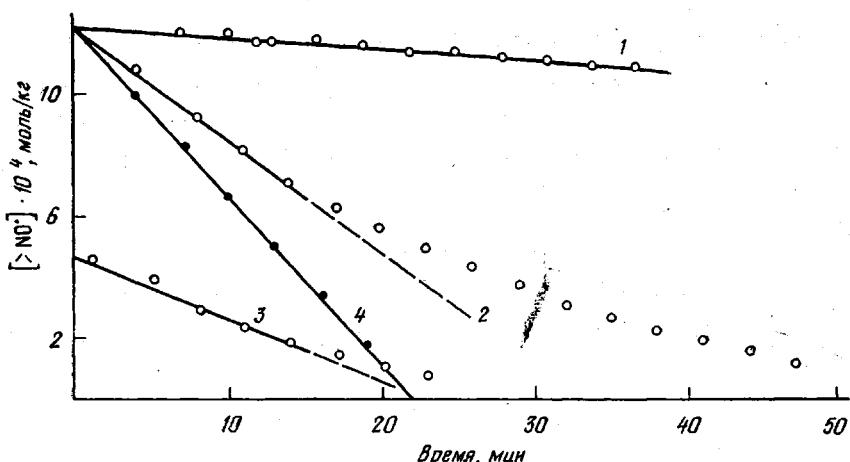


Рис. 1. Кинетика расходования NO^{\cdot} при 128° в присутствии $10,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг ингибитора III без инициатора (1) и в присутствии $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПК (2, 3), 4 – расходование NO^{\cdot} при распаде $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг ПК без ингибитора

изучая расходование феноксильных радикалов 2,4,6-три-терт.бутилфенола в ПП при 87° в присутствии ПБ также установили, что неравенство $k_2[\text{InH}] \ll k_1[\text{PH}]$ выполняется. Используемые ингибиторы слабо взаимодействуют с NO^{\cdot} при 128° (табл. 2) как в твердом ПП, так и в растворе хлорбензола, поэтому вклад этих реакций в скорость расходования NO^{\cdot} в присутствии инициаторов незначителен (меньше 8%). На примере феноксильных радикалов, полученных окислением 2,6-ди-терт.бутил-4-бензоилфенола двуокисью свинца в растворе хлорбензола, было установлено, что феноксильные радикалы с NO^{\cdot} при 87° практически не взаимодействуют.

Введение в раствор ПБ приводит к исчезновению как феноксильных, так и NO^{\cdot} -радикалов. Поэтому при выводе уравнения для скорости расходования NO^{\cdot} в присутствии инициатора и ингибитора можно ограничиться реакциями i , (1), (3), (5). В результате такого упрощения схемы, выражение для скорости расходования NO^{\cdot} записывается в виде

$$w_i/w_{\text{NO}^{\cdot}} = 1 + \frac{fk_4[\text{InH}]}{k_3[\text{NO}^{\cdot}]} \quad (\text{Б})$$

Это уравнение согласуется с экспериментальными данными (рис. 2) и позволяет рассчитать fk_4/k_3 . Численные значения fk_4/k_3 для изученных ингибиторов приведены в табл. 2. Образующиеся по реакции (4) феноксильные радикалы достаточно стабильны и их можно наблюдать методом ЭПР. При распаде ПК ($4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) при 130° в атмосфере N_2 в присутствии 2,6-ди-терт.бутил-4-бензоилфенола при концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, кинетически-равновесная концентрация феноксильных радикалов равна $(3,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-6}$ моль/кг.

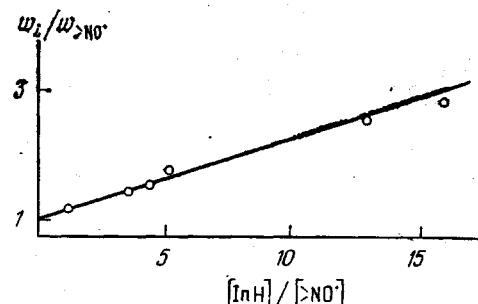


Рис. 2. Зависимость $w_i/w_{\text{NO}^{\cdot}}$ от $[\text{InH}]/[\text{NO}^{\cdot}]$, полученная для ингибитора I по формуле (Б) при 128°

Таблица 2

Скорости расходования нитроксильных радикалов в присутствии ингибиторов
при 128°
(Инициатор ПК, $k_i = 2,0 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹)

[ПК] · 10 ²	[>NO·] · 10 ³ моль/кг	[InH] · 10 ³	w _{NO} · 10 ⁶	w _i /w _{NO} ·	f _{k₄} /k ₃
Без ингибитора					
4,4	0,60	—	0,78	1,13	
4,4	1,20	—	0,88	1,00	
4,4	2,20	—	0,86	0,98	
4,4	3,00	—	0,88	1,00	
Ингибитор I ($k_4 = 7,5 \cdot 10^3$ кг/моль·сек)					
6,7	2,20	—	1,34	1,00	
6,7	2,60	2,56	1,10	1,22	0,22
6,7	2,60	8,90	0,87	1,54	0,16
6,7	2,60	11,0	0,83	1,60	0,12
6,7	1,30	7,70	0,72	1,86	0,17
6,7	0,84	11,00	0,52	2,60	0,12
4,5	0,50	8,16	0,31	2,84	0,12
$0,15 \pm 0,03$					
Ингибитор II ($k_4 = 5,5 \cdot 10^3$ кг/моль·сек)					
—	1,63	7,06	0,03	—	
6,7	1,63	7,06	0,93	1,44	0,10
6,7	0,82	14,20	0,40	3,30	0,13
3,2	0,98	10,60	0,33	2,00	0,092
$0,11 \pm 0,02$					
Ингибитор III ($k_4 = 3,0 \cdot 10^3$ кг/моль·сек)					
—	1,22	10,40	0,04	—	
4,4	1,22	10,40	0,63	1,40	0,047
4,4	0,49	10,40	0,33	2,70	0,080
2,7	0,70	15,60	0,24	2,25	0,056
$0,061 \pm 0,013$					
Ингибитор IV ($k_4 = 2,1 \cdot 10^4$ кг/моль·сек)					
—	0,90	3,70	0,05	—	
—	0,90	7,40	0,09	—	
4,5	0,90	7,40	0,34	2,60	0,32
4,5	1,35	3,70	0,40	2,20	0,57
4,5	4,50	3,70	0,22	4,10	0,45
2,25	4,50	7,40	0,12	3,70	0,37
2,25	4,50	3,70	0,13	3,40	0,40
$0,42 \pm 0,09$					

Из условия стационарности находим, что

$$k_3/k_4 = \frac{[InH]}{[In^\cdot]} \cong (3-10) \cdot 10^3$$

При 128° для данного ингибитора $k_4/k_3 = 6 \cdot 10^{-2}$. Если принять для 130° $k_3 \cong 10^5$ кг/моль·сек, то $k_3 \cong (2-6) \cdot 10^7$ кг/моль·сек. Это очень близко к значению $k_D = 8 \cdot 10^7$ кг/моль·сек; видимо, реакция (5) протекает в диффузионно-контролируемом режиме.

В работе [12] для нескольких фенолов были определены константы скорости реакции с перокисевыми макрорадикалами k_3 , численные значения которых при 115° в ПП лежат в интервале $(0,8-1,1) \cdot 10^6$ моль/кг·сек.

Значения для k_4 , вычисленные при предположении, что $k_3 \approx 10^5$ кг/моль·сек и $f=2$, лежат в интервале $(2,0-0,3) \cdot 10^4$ кг/моль·сек (табл. 2), т. е. достаточно близки к значениям $k_7(\text{PO}_2^+ + \text{InH})$. Это согласуется с выводом работы [1] о том, что в окисляющихся полимерах при недостатке кислорода обрыв цепей может происходить и по реакции ингибиторов с алкильными макрорадикалами.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 1977

Литература

1. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 1736, 1974.
2. О. Н. Карпухин, Т. В. Поголок, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., A18, 22, 1976.
3. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 2313, 1974.
4. Ю. В. Киссин, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
5. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд-во АН СССР, 1963.
6. В. Б. Стрюков, Т. В. Соснина, А. М. Крайцберг, Высокомолек. соед., A15, 1397, 1973.
7. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1051, 1976.
8. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
9. M. Lazár, Z. Mikulová, Europ. Polymer J., Suppl., 5, 351, 1969.
10. J. Barton, M. Lazár, J. Polymer Sci., C 16, 361, 1967.
11. А. П. Грива, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 1965, 1976.
12. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., B18, 605, 1976.

CONSTANTS OF INHIBITOR REACTION RATES WITH POLYPROPYLENE ALKYL MACRORADICALS

Shtlov Yu. B., Denisov E. T.

Summary

In isotactic PP in inert atmosphere in the presence of initiator — cumene peroxide and inhibitors of different structure the rates of the reaction of the nitroxyl radicals of 2,2',6,6'-tetramethyl-4-benzoil-piperidine-1-oxide $\nearrow \text{NO}$ have been measured by the ESR method at 128°. On the basis of the data obtained the ratios of reaction rate constants $k(\text{P}+\text{InH})/k(\text{P}+\text{NO})$ have been calculated for 4 inhibitors. The estimation of the absolute values of $k(\text{P}+\text{InH})$ has shown that these are close to the values $k(\text{PO}_2^+ + \text{InH})$.