

УДК 541.64:542.943

**О ПРИМЕНИМОСТИ ИНГИБИТОРНЫХ МЕТОДОВ ИЗУЧЕНИЯ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Шляпников Ю. А., Монахова Т. В., Гапонова И. С.

Рассмотрена теория применения ингибиторов для определения кинетических параметров реакции окисления и специфические вопросы, возникающие при использовании этих методов для изучения окисления полиолефинов. Особое внимание удалено новейшим модификациям ингибиторного метода. В экспериментальной части работы изучено расходование трех различных ингибиторов в ходе инициированного и инициированного окисления атактического полипропилена и показано, что ингибиторы, одинаково ведущие себя в условиях инициированного окисления, в отсутствие инициаторов расходуются с разными скоростями. Показано, что стабильный иминоксильный радикал реагирует с различными функциональными группами, присутствующими в окисленном полипропилене.

Различные варианты ингибиторного метода широко используются для измерения скоростей зарождения цепи и других параметров цепных реакций, включая вырожденно-разветвленные цепные реакции окисления полимеров. При этом в публикуемых вплоть до настоящего времени работах не всегда учитываются ограничения, присущие тому или другому варианту метода.

Простейший вариант ингибиторного метода был предложен еще в 1928 г. Бекстремом [1] для измерения скоростей зарождения цепи и основан на измерении скорости расходования ингибитора (точнее — скорости накопления продукта превращения ингибитора) в реакционной системе. Скорость инициирования принималась равной скорости расходования ингибитора, умноженной на число кинетических цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора (стехиометрический коэффициент ингибирования f)

$$w = -f \frac{di}{dt}, \quad (1)$$

где w — скорость зарождения цепи, i — концентрация ингибитора. В одной из модификаций этого метода измеряется время задержки реакции, т. е. разница в длительности периодов индукции в присутствии и в отсутствие ингибитора $\tau - \tau_0$. Время задержки реакции связано со скоростью зарождения цепи соотношением

$$w = f \frac{i_0}{\tau - \tau_0} \quad (2)$$

В основе метода лежат три допущения: 1) выше некоторой концентрации ингибитора i' ($i' \ll i_0$) все цепи гибнут на ингибиторе; 2) стехиометрический коэффициент ингибирования постоянен и не зависит ни от скорости зарождения цепи, ни от концентрации ингибитора; 3) ингибитор не принимает участия и не расходуется в побочных реакциях. Добавочные осложнения возникают при изучении разветвленных цепных реакций [2, 3].

Метод смещения критических концентраций. Этот метод был предложен для изучения разветвленных цепных реакций окисления полимеров. Ингибитор тормозит реакцию окисления только тогда, когда его концентрация превышает некоторую «критическую» величину i_{kp} [2, 5, 6]. Более строго критическая концентрация определяется как концентрация ингибитора, при которой фактор самоускорения цепной реакции обращается в нуль. Эта концентрация легко находится экспериментально, так как на кривой зависимости периода индукции от начальной концентрации ингибитора ей соответствует четкий изгиб, начиная с которого период индукции растет с концентрацией [6].

Фактор самоускорения вырожденно-разветвленной цепной реакции, какой является реакция окисления полимера, равен [7]

$$\varphi = \theta^{-1}(\nu\delta - 1), \quad (3)$$

где θ – время жизни разветвляющего продукта (т. е. гидроперекиси), δ – вероятность вырожденного разветвления кинетической цепи, отнесенная к одному ее звену, а ν – длина цепи (без учета разветвлений), равная $\nu = 1 + k_p/k_r i$ (k_p и k_r – константы скоростей продолжения и обрыва (гибели) цепи). Пусть в систему внесен ингибитор I_1 и некоторое второе вещество, которое также может быть ингибитором, I_2 . В этом случае длина цепи будет равна

$$\nu = 1 + k_p (k_{r_1} i_1 + k_{r_2} i_2)^{-1} \quad (4)$$

Подставляя значение ν из уравнения (4) в формулу (3), находим значение (парциальной) критической концентрации I_1 в присутствии I_2

$$(i_1)_{kp} = \frac{\delta k_p}{k_{r_1}(1-\delta)} - \frac{k_{r_2}}{k_{r_1}} i_2 \quad (5)$$

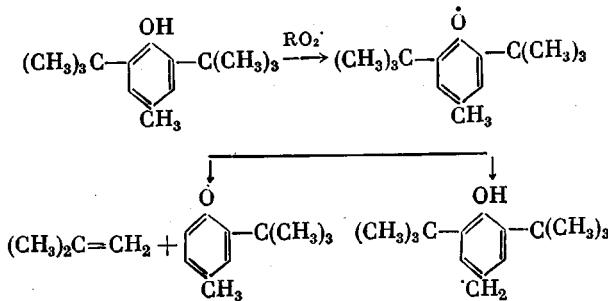
Частная производная $(i_1)_{kp}$ по i_2 будет равна

$$\frac{\partial (i_1)_{kp}}{\partial i_2} = \frac{k_p}{k_{r_1}(1-\delta)^2} \frac{\partial \delta}{\partial i_2} - \frac{k_{r_2}}{k_{r_1}} \quad (6)$$

Если $\frac{\partial (i_1)_{kp}}{\partial i_2} > 0$, т. е. критическая концентрация ингибитора I_1 растет в присутствии I_2 , то, согласно (6), это означает, что $\frac{\partial \delta}{\partial i_2} > k_{r_2} k_p^{-1} (1-\delta)^{-2} \geq 0$, т. е. вещество I_2 повышает вероятность вырожденного разветвления цепи. Однако в обратном случае, когда $\frac{\partial (i_1)_{kp}}{\partial i_2} < 0$, $\frac{\partial \delta}{\partial i_2} < -k_{r_2} k_p^{-1} (1-\delta)^{-2} \geq 0$, метод не позволяет сделать каких-либо определенных выводов, и только если $k_{r_2} = 0$, т. е. I_2 не является ингибитором (что должно быть доказано независимыми экспериментами), снижение критической концентрации I_1 в присутствии I_2 свидетельствует о том, что I_2 подавляет вырожденное разветвление цепи. Вещества I_1 и I_2 не должны взаимодействовать между собой. Метод является качественным. С его помощью было обнаружено участие ингибитора и молекулярного кислорода в реакциях разветвления цепи окисления ПП [4], впоследствии неоднократно подтверждено экспериментально [8, 9].

Метод измерения количества летучих продуктов распада ингибиторного радикала [9, 10]. Метод основан на способности широко распространенных ингибиторов класса 2,6-ди-трет.бутилфенола переходить при взаимодействии с активными свободными радикалами в малоактивные феноксильные радикалы, легко отщепляющие третичнобутильные группы

в виде изобутилена



Количество изобутилена, согласно приведенной выше схеме, оказывается прямо пропорциональным количеству молекул ингибитора, проагировавших со свободными радикалами. Изобутилен самопроизвольно выделяется из полимера, и его количество легко определяется с помощью газовой хроматографии. Метод нуждается в калибровке, его основные преимущества — возможность работать при больших концентрациях ингибитора и очень низких степенях превращения последнего, лежащих за пределами точности анализа, а также в условиях, когда выделение непрореагировавшего ингибитора не представляется возможным (например, в полимере с высокими концентрациями высокореакционноспособной гидроперекиси). С помощью этого метода были измерены выходы свободных радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси ПП в различных условиях [9, 11].

Вернемся к простейшему варианту метода — измерению скорости расходования ингибитора или периодов индукции в его присутствии.

При температурах выше 180° наиболее эффективные, т.е. расходящиеся с наименьшими скоростями, ингибиторы во время периода индукции окисления расходуются по закону первого порядка, т.е. скорости расходования ингибиторов оказываются прямо пропорциональными их текущим концентрациям. Согласно уравнению (1), это означает, что скорость зарождения цепи в этих условиях также пропорциональна концентрации ингибитора [12]. Кривые зависимости величины периода индукции от начальной концентрации ингибитора выше критической, которой соответствует небольшой период индукции τ_{kp} , описываются формулой

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k} \ln \frac{i_0}{i_{kp}}, \quad (7)$$

выведенной в предположении, что ингибитор расходуется по закону первого порядка. Та же зависимость соблюдается и при низких температурах (80–130°) [13, 14], что свидетельствует об участии ингибитора в зарождении цепи и в этих условиях. Таким образом, в окисляющихся полиолефинах условие (3) не соблюдается: ингибитор участвует в побочных реакциях и расходуется в них. Неучет этого явления приводит в ряде случаев к противоречиям.

Так, в работе [12] было показано, что ингибитор 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) во время периода индукции окисления ПП при 200°, 0,4 атм O₂ расходуется по закону первого порядка с константой скорости 2·10⁻⁴ сек⁻¹ вплоть до концентрации 1,25·10⁻³ моль/кг. Это соответствует скорости расходования 2,5·10⁻⁷ моль/кг·сек, тогда как в работе [15] «скорость зарождения цепи» в ПП при 125° (т.е. на 75° ниже) при 1 атм O₂, вычисленная из скорости расходования α-нафтоля, оказалась равной 11,2·10⁻⁷ моль/л·сек. При $j=4$ мы получаем практически одинаковые значения скоростей зарождения цепи при 200 и 125°, причем величина при 200° заведомо завышена, так как при использованном значении концентрации еще соблюдался первый порядок расходования инги-

битора. Следовательно, применение ингибиторного метода для измерения скорости зарождения цепи в окисляющихся полиолефинах является ошибкой.

Рассмотрим пример, когда модификация того же варианта ингибиторного метода была также некорректно использована для измерения скорости образования свободных радикалов при разложении гидроперекиси ПП [16]. Авторы ставили перед собой цель опровергнуть представления об участии ингибитора и кислорода в акте вырожденного разветвления цепи [4, 9]. В работе была установлена линейная зависимость периода индукции окисления ПП, содержащего гидроперекись в концентрации 0,1 моль/кг, от концентрации ингибитора 2,4,6-три-трет.бутилфенола в ин-

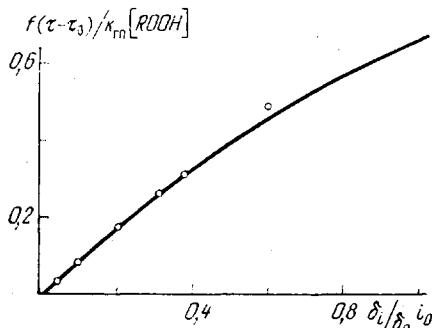


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полиме-ра, содержащего гидроперекись, от концентрации инги-битора, стимулирующего образование свободных ради-калов (расчет по форму-ле (10), эксперимент из ра-боты [16])

тервале $0-3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг «с учетом того, что добавка распределена только в аморфной фазе полимера», т. е. при кристалличности 60% до $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг в обычном понимании термина «концентрация». При указанном соотношении концентраций гидроперекиси и ингибитора даже при оптимальном распределении последнего он мог в начальный момент присутствовать в 1,2% потенциальных клеток, т. е. даже если бы выход радикалов из этих клеток составил единицу, среднее увеличение выхода за период индукции составило бы $0,012 : 2 = 0,006$. Принимая выход ради-калов в отсутствие ингибитора равным $1 \cdot 10^{-2}$, находим, что максимальный ожидаемый эффект составляет 0,6 этой величины.

Если выход свободных радикалов из гидроперекиси δ изменяется с концентрацией ингибитора по закону [4]

$$\delta = \delta_0 + \delta_i i \quad (8)$$

и если все цепи гибнут на ингибиторе, скорость расходования последнего будет равна

$$-\frac{di}{dt} = k_{\text{ГП}} f^{-1} [\text{ROOH}] (\delta_0 + \delta_i i) \quad (9)$$

Если период индукции заканчивается через некоторое время τ_0 после того, как концентрация ингибитора снизится до i' ($i' \ll i_0$), то, согласно (9), время задержки реакции будет равно

$$\tau - \tau_0 = \frac{f}{k_{\text{ГП}} \delta_i [\text{ROOH}]} \ln \frac{\delta_0 + \delta_i i_0}{\delta_0} \quad (10)$$

Зависимость периода индукции окисления от концентрации ингибитора, вычисленная по формуле (10), приведена (в безразмерных координатах) на рис. 1. В интервале значений $\delta_i i_0 / \delta_0$ от 0 до 0,6 расчетная кривая практически совпадает с прямой, проходящей через начало координат, и на нее могут быть нанесены опытные точки, полученные авторами работы [16], т. е. точность используемого в этой работе варианта ингибиторного метода недостаточна для решения поставленной задачи.

В экспериментальной части работы мы изучили расходование ингибиторов — бензоата 2,2,4,4-тетраметилпиперидолоксила (стабильного имино-

ксильного радикала), 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенола, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) и фенил- β -нафтиламина — при неинициированном и инициированном окислении атактического полипропилена, а также расходование иминоксильного радикала в изотактическом полипропилене (ИПП), содержащем гидроперекись ИПП и продукты ее разложения.

В работе использовали атактический ПП («Монтекатини — Эдисон») с $M=26\,000$, переосажденный спиртом из бензольного раствора; изотактический ПП, $M=78\,000$; иминоксил, т. пл. 102–103°, 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенол (ФФ), т. пл. 100–101°, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (МБФ), т. пл. 127,0°, и фенил- β -нафтиламин (ФНА), т. пл. 108°, а также инициатор ДАК. Ингибиторы сме-

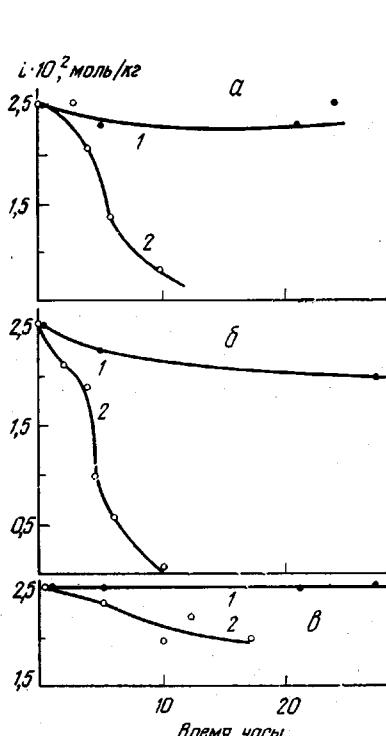


Рис. 2

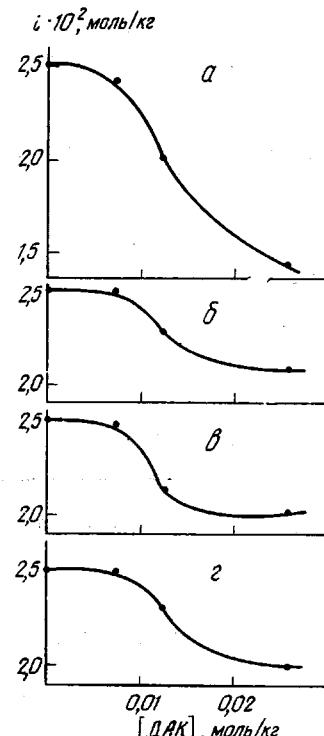


Рис. 3

Рис. 2. Изменение концентрации ингибиторов в ходе окисления атактического ПП: а — МБФ, б — ФФ, в — ФНА; 1 — 130°, 2 — 170°; 300 тор

Рис. 3. Изменение концентрации нитроксила (а), МБФ (б), ФФ (в) и ФНА (г) при нагревании в среде атактического ПП, содержащего ДАК, в зависимости от концентрации последнего: а — вакуум, б, в, г — атмосфера O_2 , 150 тор; 80°, 6 час.

шивали с атактическим ПП механически с последующим нагреванием в вакууме (180°, 10 мин.), инициатор — также механическим перемешиванием с последующим слабым нагревом (40°, 40 мин.), затем образцы атактического ПП, содержащие ингибитор и инициатор, перемешивали путем многократного совместного прессования. Изотактический ПП окисляли в присутствии ДАК (0,01 моль/кг) в течение 5 час. при 80°, остаток ДАК отгоняли в вакууме (20°, 2 часа), гидроперекись разлагали либо в вакууме (130°, 5 час.), либо в растворе иодистого калия в смеси спирта и уксусной кислоты (24 часа) с последующей отмыкой водой (24 часа). Иминоксил вносили в полимер из бензольного раствора, бензол отгоняли в вакууме при комнатной температуре, реакцию проводили в запаянных ампулах.

Как видно из рис. 2, все три валентно-насыщенных ингибитора расходуются в среде атактического ПП в присутствии O_2 с разными скоростями и по разным законам: быстрее всего ФФ и медленнее — ФНА.

В другой серии опытов, изображенной на рис. 3, изучалось изменение концентрации иминоксила в вакууме и валентно-насыщенных ингибито-

ров в присутствии O_2 в атактическом ПП при постоянном времени нагревания (80° , 6 час.) при разных начальных концентрациях ДАК (0–0,025 моль/кг). Наблюдаемая в этих опытах нелинейная зависимость между начальной концентрацией ДАК и убылью ингибитора объясняется специфическими свойствами полимерной среды [17]. Однаковые концентрации всех трех валентно-насыщенных ингибиторов изменялись на равную величину, составляющую (в пределах ошибки) 0,5 от изменения концентрации иминоксила в тех же условиях, т. е. если принять стехиометрический коэффициент ингибирования иминоксилом за единицу, значения его для всех трех исследуемых ингибиторов, включая бифенол МБФ, будут равны двум.

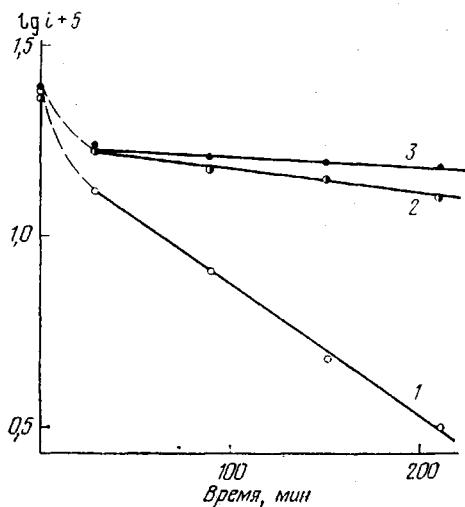


Рис. 4. Изменение концентрации нитроксила в изотактическом ПП, содержащем 0,01 моль/кг гидроперекиси (1), продукты ее термического распада (2) и продукты реакции гидроперекиси с КІ (3), в полулогарифмических координатах; 80° , атмосфера N_2

Возвращаясь к рис. 2, можно видеть, что применение разных ингибиторов для измерения одной и той же скорости зарождения цепи дает значения, различающиеся приблизительно на порядок, что свидетельствует о большой роли побочных процессов в расходовании ингибиторов.

Реакцию иминоксила с гидроперекисью изотактического ПП мы изучали при 80° в атмосфере азота. Константа скорости расходования гидроперекиси в этих условиях составляла $1,9 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$. Начальная концентрация иминоксила была равна $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Как видно из рис. 4, иминоксил в этих условиях расходуется по закону первого порядка с $k_{\text{зф}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$. В изотактическом ПП, содержащем продукты термического разложения гидроперекиси и продукты ее восстановления КІ, $k_{\text{зф}}$ составила, соответственно, $1,2 \cdot 10^{-5}$ и $2,2 \cdot 10^{-5}$ сек $^{-1}$; глубина превращения была недостаточна для определения порядка реакции по иминоксилу.

Таким образом, стабильные иминоксильные радикалы также оказались непригодными для использования в ингибиторном методе для измерения низких скоростей реакций зарождения и даже разветвления в полимере вследствие их высокой реакционной способности. Только при больших скоростях зарождения цепи, таких, как скорости образования радикалов при распаде достаточно высоких концентраций ДАК, можно пренебречь побочными реакциями ингибиторов и использовать скорость расходования ингибитора в качестве меры скоростей образования свободных радикалов.

Авторы выражают благодарность Л. А. Криницкой, синтезировавшей иминоксильный радикал, используемый в настоящей работе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Alyea, H. L. J. Backstrom, J. Amer. Chem. Soc., 51, 90, 1929.
 2. Н. Н. Семенов, Ж. физ. химии, 7, 44, 1933.
 3. Yu. A. Shlyapnikov, The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation, and Burning of Organic Materials, Gaithersburg, 1972.
 4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
 5. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 135, 354, 1960.
 6. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 136, 647, 1961.
 7. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
 8. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А18, 808, 1976.
 9. В. С. Пудов, Л. А. Татаренко, Высокомолек. соед., А11, 2773, 1969.
 10. А. М. Толкс, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б12, 896, 1970.
 11. А. М. Толкс, Кандидатская диссертация, Рига, Рижский политехнич. ин-т, 1973.
 12. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
 13. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б17, 582, 1975.
 14. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А17, 1243, 1975.
 15. Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 17, 596, 1976.
 16. В. А. Рогинский, Е. Л. Шанина, В. И. Рубцов, В. Б. Миллер, Кинетика и катализ, 18, 1576, 1977.
 17. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б17, 635, 1975.
-

ON THE USE OF THE INHIBITOR METHODS FOR THE STUDY OF A REACTION OF THE OXIDATION OF POLYOLEFINS

Shlyapnikov Yu. A., Monakhova T. V., Gaponova I. S.

Summary

A theory of the application of inhibitors to determine the kinetic parameters of oxidation reaction and specific questions resulting from the use of these methods for the study of the oxidation of polyolefins are considered. The main attention is payed for the latest modifications of the inhibitor method. The experimental part of the work is devoted to the study of the consumption of three different inhibitors in the process of noninitiated and initiated oxidation of atactic polypropylene and it is shown that inhibitors equally behaving under the conditions of initiated oxidation, in the absence of initiators are consumed with different rates. It is shown that a stable iminoxyl radical reacts with different functional groups, present in the oxidated polypropylene.
