

ше второй. Это подтверждает правильность допущения, что лимитирующей стадией процесса является образование цвиттер-иона А.

В заключение следует отметить, что в принципе в акте роста цепи на цвиттер-ионах А и В способен участвовать как катион, так и анион. Строение и молекулярная масса продуктов реакции указывают на то, что в нашем случае в росте цепи участвует лишь катион. При этом не наблюдается рекомбинация цвиттер-ионов, что могло приводить к росту цепи по механизму, предложенному Саегусой [2, 3].

Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
30 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Г. Щибря, А. В. Игнатенко, С. П. Круковский, В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A18, 1805, 1976.
2. T. Saegusa, International Symposium on Polymerization of the Heterocycles, Warsaw-Jablonna, 1975, p. 21.
3. T. Saegusa, The second Japan-USSR Polymer Symposium, Kyoto, 1976, p. 77.
4. Р. А. Барзыкина, Г. В. Коровина, О. М. Ольхова, Я. И. Эстрин, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., A10, 315, 1968.

УДК 541(64+127):542.943:543.422.27

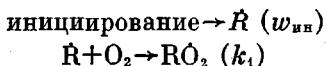
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ТВЕРДОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ СТАБИЛЬНЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

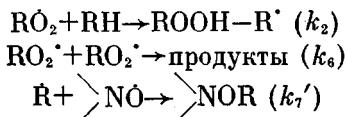
Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б.

Стабильные нитроксильные радикалы тормозят окисление низкомолекулярных углеводородов [1–4] и полиолефинов [5, 6]. Их уникальной особенностью как ингибиторов является способность регенерироваться, многократно участвуя в реакции обрыва кинетической цепи окисления [4, 6–8]. Несмотря на довольно большое число работ, посвященных кинетике ингибированного нитроксильными радикалами окисления, многие стороны этого процесса остаются невыясненными. В настоящей работе получена новая кинетическая информация, относящаяся к окислению твердого ПП в присутствии стабильных нитроксильных радикалов пиперидинового ряда.

Использовали тщательно очищенный изотактический ПП марки «Moplen» с характеристической вязкостью 1,53 дЛ/г (тетралин, 135°) и степенью кристалличности 0,60 в виде мелкозернистого порошка. Методика получения окисленного ПП, содержащего гидроперекисные группы, описана в работе [9]. Нитроксильные радикалы – 2,2,6,6-тетраметил-4-оксициперидиноксил (NO^{\cdot}) и ДАК – вводили в ПП через растворы в бензole с последующим удалением растворителя. Кинетику расходования NO^{\cdot} изучали в запаянных ампулах методом ЭПР непосредственно в резонаторе радиоспектрометра РА-100. Кинетику поглощения O_2 изучали с помощью высокочувствительной манометрической установки с капиллярным манометром [9]. Все концентрации приведены в пересчете на аморфную фазу полимера. Скорость инициирования определяли по начальной скорости расходования NO^{\cdot} в инертной атмосфере, концентрацию полимерной гидроперекиси – из скорости инициирования с использованием значений $k_{\text{ин}}$, определенных в работе [9].

Процесс окисления в присутствии NO^{\cdot} , взаимодействующих только с алкильными радикалами окисляемого субстрата, можно описать схемой





Экспериментальные данные по зависимости скорости окисления w от концентрации NO удобно анализировать с помощью уравнения

$$\frac{w_{\text{ин}}}{w} \left(1 - \frac{w^2}{w_0^2}\right) = \frac{k_7'}{k_1 [\text{O}_2]} [\text{NO}] \quad (1)$$

(w_0 — скорость окисления при $[\text{NO}] = 0$), справедливого в предположении длинных цепей [6].

На рис. 1 в координатах уравнения (1) приведена зависимость скорости окисления твердого ПП, инициированного ДАК и собственной гидроперекисью, от концентрации 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридиноксила. Можно видеть, что антиокислительная активность NO резко возрастает в случае предварительно окисленного ПП, содержащего полимерную гидроперекись. Аналогичный эффект наблюдается и для другого нитроксила — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридиноксила. Отношение констант k_7'/k_1 , определенное из тангенса угла наклона прямых рис. 1*, составляет для процесса, инициированного ДАК, $0,20 \pm 0,03$, при инициировании собственной гидроперекисью — $2,5 \pm 0,5$. Первое значение k_7'/k_1 хорошо согласуется с величиной 0,25, найденной в работе [6] для окисления ПП, инициированного дикумилперекисью, при 114° в присутствии 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидиноксила. Для предварительно окисленного ПП формально получается, что NO даже более активен в реакции с алкильными радикалами, чем O_2 . В этом случае (при $P_{\text{O}_2} = 150 \text{ torr}$) и ингибирующее действие NO аналогично таковому для ингибитора, взаимодействующего с перекисными радикалами с константой скорости $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ кг/моль\cdotсек}$, что соответствует, например, пространственно-затрудненным фенолам в твердом ПП [11].

Для лучшего понимания наблюдаемого эффекта изучали также влияние гидроперекиси на ингибирующую активность NO при окислении кумола (рис. 2). Величина $k_7'/k_1 = 0,034 \pm 0,06$ ($[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в атмосфере воздуха [12]) хорошо согласуется с данными работы [2] ($k_7'/k_1 = 0,038$). Можно видеть, что гидроперекись кумила в концентрации до $1,3 \text{ моль/л}$ практически не влияет на скорость окисления в присутствии NO . Таким образом, эффект резкого увеличения ингибирующей активности NO при переходе к предварительно окисленному субстрату специчен для твердого полимера. Нужно, однако, заметить, что только в ПП гидроперекись является источником радикалов; в опытах с кумолом активные радикалы образуются главным образом при распаде ДАК.

Нитроксильные радикалы тормозят окисление ПП в течение времени, значительно превышающего то, которое можно было бы ожидать из соотношения $\tau_{\text{инд}} = w_{\text{ин}}/f[\text{NO}]$, где f — коэффициент ингибирования, равный для нитроксилов пиперидинового ряда единице [1]. Например, при $w_{\text{ин}} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг\cdotсек}$ (инициирование гидроперекисью) и $[\text{NO}] = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$ $\tau_{\text{инд}} = 7 \cdot 10^{-7}/8,4 \cdot 10^{-5} = 80 \text{ сек.}$, в то время как процесс окис-

* Необходимая для расчета величина $[\text{O}_2]$ в ПП при $P_{\text{O}_2} = 150 \text{ torr}$ (соответствует атмосфере воздуха) равна, по данным работы [10], $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг}$.

ления оказывается заингибионным в течение более 2000 сек., причем скорость окисления в этот период не имеет тенденции к росту. Такого рода эффекты объясняются [4, 6–8] регенерацией нитроксильных радикалов.

Рассмотрим в этой связи данные о кинетике расходования NO в окисленном ПП (рис. 3). Ниже приведены начальные скорости расходования 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридиноксила $w_{\text{нач}}$ в предварительно

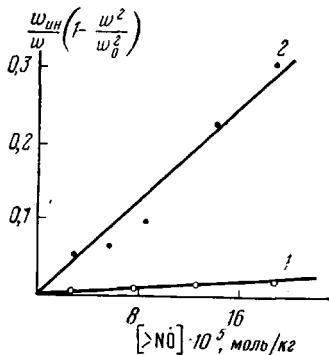


Рис. 1

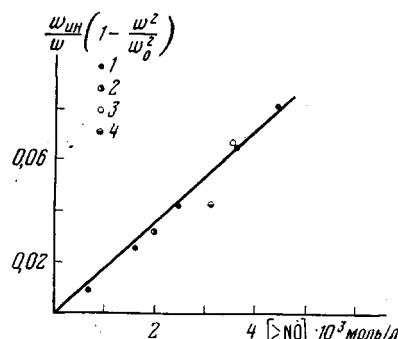


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости окисления ПП от концентрации NO :

1 — неокисленный ПП (ДАК), $w_{\text{ нач}}=2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, 80° ; 2 — окисленный ПП, $w_{\text{ нач}}=7,0 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, $[\text{ROOH}]=0,28$ моль/кг, 85°

Рис. 2. Зависимость скорости окисления кумола при 60° (ДАК, $w_{\text{ нач}}=1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек) от концентрации NO при различных концентрациях кумилгидроперекиси:

1 — 0; 2 — 0,09; 3 — 0,16; 4 — 1,3 моль/л

окисленном ПП ($w_{\text{ нач}}=(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$ моль/кг·сек, $[\text{ROOH}]=0,15$ моль/кг) при 81° .

$[\text{NO}] \cdot 10^5$, моль/кг	1,4	1,9	3,9	7,3	29	76
$w_{\text{ нач}} \cdot 10^7$, моль/кг·сек	1,8	1,5	1,5	—	2,0	1,7
при $P_{\text{O}_2}=0$	0,15	0,18	0,41	0,53	0,57	—
при $P_{\text{O}_2}=150$ torr						

Можно видеть, что O_2 значительно тормозит расходование NO ; это относится как к начальной скорости, так и к скорости процесса на более глубоких стадиях. Обращает на себя внимание тот факт, что в инертной атмосфере величина $w_{\text{ нач}}$ сохраняется постоянной в широком интервале изменений $[\text{NO}]$ (именно по этой причине величину $w_{\text{ нач}}$ используют в качестве меры $w_{\text{ нач}}$ [9]), а в присутствии O_2 она увеличивается с ростом $[\text{NO}]$, оставаясь, впрочем, всегда ниже $w_{\text{ нач}}$ при $P_{\text{O}_2}=0$. Качественно аналогичная картина наблюдается и в случае неокисленного ПП (инициатор ДАК).

Наиболее вероятным процессом, приводящим к регенерации нитроксильных радикалов в окисляющихся системах, считается [4, 6–8] реакция эфиров NOR с перекисными радикалами.



Однако полученные в данной работе результаты не согласуются с этим механизмом. Оценим скорость регенерации NO по реакции (I), равную, очевидно, $k_1 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{NOR}]$. При условии, что процесс расходования NO

еще преобладает над процессом регенерации, стационарная концентрация RO_2 равна $w/w_0 \sqrt{w_{\text{ин}}/k_b}$. При 85° ($k_b = 5 \cdot 10^3 \text{ кг/моль}\cdot\text{сек}$) [13]) в окисленном ПП ($w_{\text{ин}} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}\cdot\text{сек}$, $[\text{ROOH}] = 0,28 \text{ моль/кг}$) при $[\text{NO}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/кг}$ $w/w_0 = 0,33$. Полагая для определенности $[\text{NOR}] = 0,1 [\text{NO}]$ и принимая $k_i = 20 \text{ кг/моль}\cdot\text{сек}$ (верхняя оценка этой величины в жидкой фазе [4]), получаем для скорости регенерации в указанных условиях $w_{\text{пер}} = 20 \cdot 0,33 \sqrt{7 \cdot 10^{-7} / 5 \cdot 10^3} \cdot 0,1 \cdot 5,6 \cdot 10^{-5} = 4,4 \cdot 10^{-10} \text{ моль/кг}\cdot\text{сек}$, что в $\sim 10^3$ раз ниже $w_{\text{ин}}$. Приведенная оценка, таким образом, предсказывает практически полное отсутствие регенерации. В то же время эксперимент свидетельствует о том, что регенерация в указанных условиях идет со скоростью, по-видимому, мало отличающейся от $w_{\text{ин}}$, поскольку, с одной стороны, доля линейного обрыва на ингибиторе составляет $1 - (w/w_0)^2 = 1 - 0,33^2 = 0,9$, а, с другой, — даже начальная скорость расходования NO существенно ниже $w_{\text{ин}}$. Таким образом, вопрос о механизме регенерации нитроксильных радикалов в окисляющем ПП остается открытым.

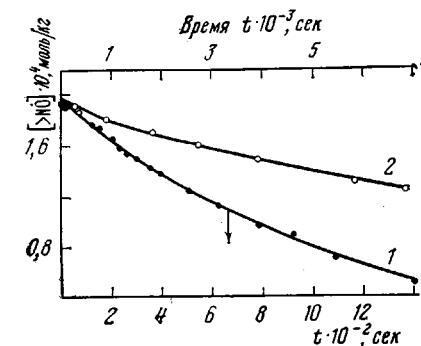


Рис. 3. Кинетика расходования NO в окисленном ПП при $81,5^\circ$ ($w_{\text{ин}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}\cdot\text{сек}$, $[\text{ROOH}] = 0,15 \text{ моль/кг}$): 1 — в инертной атмосфере; 2 — в атмосфере воздуха

активности нитроксильных радикалов при переходе от неокисленного ПП к предварительно окисленному представляется весьма неожиданным. Если принять, что основным процессом, приводящим к регенерации, является реакция NO с перекисными макрорадикалами, то, казалось бы, вероятность этого процесса должна быть ниже в предварительно окисленном ПП вследствие выменивания алкильных радикалов на перекисные в реакции с гидроперекисью [14] и повышения по этой причине стационарной концентрации перекисных радикалов. Это не согласуется с экспериментом. Возможно, что для объяснения этого эффекта нужно рассматривать реакции NO с радикалами инициаторов (например, с радикалами OH [15], которые могут образовываться при распаде гидроперекиси), или реакции с участием продуктов превращения нитроксильных радикалов, например замещенного гидроксиламина [3]. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие эксперименты.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970.
2. М. С. Хлоплянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 394, 1965.
3. J. T. Brownlie, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 2427, 1967.
4. Г. А. Коетун, А. Л. Александров, В. А. Голубев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 2197.
5. Ю. Б. Шилов, Р. М. Батталова, Е. Т. Денисов, Докл. АН СССР, 207, 388, 1972.
6. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A16, 2313, 1974.
7. С. М. Коетун, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., B9, 661, 1967.
8. М. В. Судник, М. Ф. Романцев, А. Б. Шапиро, Э. Г. Розанцев, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 2813.
9. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 1160, 1976.

10. С. Г. Кирюшкин, О. Е. Якимченко, Ю. А. Шляпников, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Высокомолек. соед., *Б17*, 385, 1975.
 11. В. И. Рубцов, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., *А20*, 906, 1978.
 12. Н. К. Науменко, Н. Н. Мухин, В. Б. Алексовский, Ж. прикл. химии, *42*, 2522, 1969.
 13. В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, *215*, 1164, 1974.
 14. Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., *Б20*, 145, 1978.
 15. С. И. Скуратова, Ю. Н. Козлов, Н. В. Закатова, В. А. Шарпатый, Ж. физ. химии, *45*, 1821, 1971.
-

УДК 541.64:542.943

О СРАВНИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ РАЗНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ В УСЛОВИЯХ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ

**Торсуева Е. С., Богаевская Т. А., Сысоева Н. А.,
Шляпников Ю. А.**

Реакционная способность полимера определяется как реакционной способностью его мономерных звеньев, так и физической структурой полимерного вещества. В некоторых случаях изменение физической структуры при переходе от одного полимера к другому влияет на реакционную способность полимера в целом сильнее, чем изменение в реакционной способности мономерных групп. Так, введение в полиэтилен нескольких процентов пропиленовых звеньев приводит к сильному повышению скорости реакции восстановления *o*-хинона в пирокатехин, тогда как в полипропилене эта реакция протекает медленнее, чем даже в полиэтилене [1], причем скорость этой реакции зависит также от того, протекает ли она в изотактическом или в атактическом полипропилене [2]. Скорости ингибиированного окисления сополимеров этилена с пропиленом [3] и сополимеров этилена с винилхлоридом [4] сложным образом зависят от состава каждого сополимера. Таким образом, на основании общих соображений, основанных на сравнении реакционной способности мономерных звеньев, нельзя делать какие-либо выводы о стабильности этих полимеров в условиях ингибиированного окисления.

В настоящей работе авторы поставили перед собой цель сравнить определенные в тождественных условиях параметры окисления основных полиолефинов: полиэтилена, полипропилена и полизобутилена, стабилизованных одними и теми же антиоксидантами.

В работе использовали полиэтилен с $M=140\,000$ и разветвленностью ниже 0,5 групп CH_3 на 1000 атомов С; полипропилен атактический с $M=28\,000$ и полизобутилен с $M=30\,000$. Антиоксиданты: монофенол — метиловый эфир 4-окси-3,5-ди-трет.бутилфенилпропионовой кислоты и бифенол — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол). Методика эксперимента не отличалась от описанной в работе [5]. Эксперименты проводили при температуре 200°, при которой все исследуемые полимеры существуют в виде расплава, при давлении O_2 300 тор; навески полимеров составляли 0,05 г в случае менее летучего бифенола и 0,10 г в случае монофенола, объем реакционной системы ~10 мл.

На рис. 1 показана зависимость периода индукции окисления полиэтилена, полипропилена и полизобутилена от концентрации монофенола. Из рисунка видно, что монофенол практически не тормозит окисление полипропилена, лишь незначительно влияет на период индукции окисления полиэтилена и сильно тормозит окисление полизобутилена, в котором антиоксидант монофенол ведет себя как сильный антиоксидант: он имеет низкую критическую концентрацию, равную в условиях проведения реакции $1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, выше которой расходуется по закону реакций первого порядка с эффективной константой скорости $k=0,71 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ (рис. 2).