

УДК 541(64+127)

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТИЛЕНХИНОНОВ
КАК ИНГИБИТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА**

*Золотова Н. В., Денисов Е. Т., Володькин А. А.,
Ериков В. В., Галеева Ф. А.*

Изучена ингибирующая активность семи замещенных в α -положение 2,6-ди-тет-бутил-4-метиленхинонов в изотактическом полипропилене в процессе его инициированного окисления при 115°. Все метиленхиноны, кроме одного, с двумя фенильными заместителями в α -положении тормозят окисление, обрывая цепи по реакции или только с перекисными, или с перекисными и алкильными радикалами. Стехиометрический коэффициент ингибиования в зависимости от структуры метиленхинона и парциального давления кислорода меняется от 1 до 6. Отношение констант скорости реакций обрыва и продолжения цепей лежит в диапазоне 10^4 – 10^5 , что близко к аналогичным по строению фенолам. Метиленхинон с CH_3 -группой в α -положении быстро превращается в фенол.

Фенолы широко применяют для стабилизации полимеров. Количественные характеристики ряда фенолов как ингибиторов окисления ПП получены недавно в работе [1]. В процессе окислительного превращения 2,4,6-триалкилфенолов, как показано в работе [2], образуются соответствующие метиленхиноны. В жидкой фазе они реагируют достаточно быстро как с перекисными [3], так и с алкильными радикалами [4]. Окисление полимеров тормозят акцепторы как перекисных, так и алкильных радикалов [5].

Учитывая эту специфику окисления твердых полимеров, можно предположить, что метиленхиноны благодаря своей активности по отношению как к перекисным, так и к алкильным радикалам могут быть эффективными ингибиторами термоокислительных превращений полимеров.

В настоящей работе была изучена ингибирующая активность семи метиленхинонов как ингибиторов окисления полипропилена.

Изотактический ПП ($M=260\,000$, степень кристалличности 0,55, зольность 0,16%) и инициатор — дикумилпероксид (ДК) очищали по методикам, описанным в работе [6]. Структурные формулы использованных в работе метиленхинонов даны в таблице, а способы получения и методы очистки их описаны в работах [7–9]. Образцы, содержащие метиленхиноны и ДК, готовили по методике работы [6]. Количественный анализ метиленхинонов проводили спектрофотометрически на спектрометре UV-VIS после их экстракции из образцов ПП гептаном или этиловым спиртом. Значения частот поглощения ν и коэффициентов экстинкции ε приведены в работе [3]: для МХ-7 $\varepsilon=4,8 \cdot 10^4$ л/моль·см при $\nu=32\,000 \text{ см}^{-1}$; для МХ-8 $\varepsilon=2,5 \cdot 10^4$ л/моль·см при $\nu=30\,000 \text{ см}^{-1}$ (в гептане). Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии метиленхинонов снимали на манометрической установке. За период торможения принимали время достижения постоянной скорости поглощения кислорода. Деструкцию ПП оценивали по изменению ММ в ходе инициированного окисления ПП; ММ определяли вискозиметрически [10] по формуле $[\eta]=KM^\alpha$, где $K=1 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,8$ (согласно работе [11]); $[\eta]$ определяли по зависимости η_{ud} от концентрации, а вязкость η_{ud} — по времени истечения растворов ПП в декалине при 135°. Стехиометрический коэффициент ингибиования f измеряли, впервых, по периоду торможения t_{02} инициированного окисления ПП: $f_{02}=w_i \cdot t_{02}/[A]_0$, где w_i — скорость инициирования; $[A]_0$ — исходная концентрация метиленхинона, во-вторых, по скорости расходования w_A метиленхинонов в ПП, содержащем инициатор:

$f_A = w_i/w_A$, и, в-третьих, по длительности торможения деструкции ПП τ_D в присутствии метиленхинонов: $f_D = w_i \cdot \tau_D / [A]_0$. Кроме того, из наклона трансформированной по методу работы [12] кинетической кривой поглощения кислорода $\text{tg } \phi = f k_1/k_2$ [РН], где $[\text{РН}] = 22 \text{ моль/кг}$, был оценен параметр k_1/k_2 , характеризующий относительную активность метиленхинонов, как ингибиторов, обрывающих цепи; k_1 относится к реакции метиленхинонов со свободными радикалами, k_2 — к реакции $\text{PO}_2^\cdot + \text{РН} \rightarrow \text{POOH} + \text{P}^\cdot$. В ряде случаев для определения k_1/k_2 использовали метод расчета k_1/k_2 по начальным скоростям поглощения кислорода в присутствии ингибитора:

$$w_{O_2}^{(0)} = \frac{k_2 [\text{РН}] \cdot w_i}{f k_1 [A]_0}$$

также по зависимости скорости расходования ингибитора

от его концентрации [13]. Для МХ-3, МХ-7, МХ-8 параметр k_1/k_2 определен по начальной скорости поглощения кислорода в присутствии ингибитора, а для МХ-2, МХ-5, МХ-6 — еще и по методу трансформации [12]. Параметры k_1/k_2 , определенные различными способами, оказались достаточно близкими.

Метиленхиноны активно реагируют с перекисными и с алкильными радикалами [3, 4] и, как и следовало ожидать, тормозят окисление ПП (рис. 1). Период индукции τ_0 , прямо пропорционален концентрации введенного метиленхинона (рис. 2), что связано с обрывом на нем цепей. Тормозят окисление все изученные метиленхиноны, кроме МХ-4 (таблица), имеющего два фенильных заместителя в α -положении.

МХ-2 тормозит инициированное окисление ПП; f_0 не зависит от P_{O_2} (рис. 2) и равно 0,9; $f_0 \approx f_A$, определенному по расходованию МХ-2. Параметр k_1/k_2 равен $1,6 \cdot 10^3$ и не зависит от $[M\text{Х}-2]$ и P_{O_2} .

Все это свидетельствует о том, что МХ-2 тормозит окисление, обрывая цепи по реакции с перекисными радикалами. Такой вывод согласуется с тем, что активность МХ-2 по отношению как к перекисным, так и к алкильным радикалам одинакова [3, 4], а в окисляющемся ПП при $P_{O_2}=1-0,2 \text{ atm}$ $[\text{PO}_2^\cdot] > [\text{P}^\cdot]$.

В случае МХ-3 как f_0 , так и k_1/k_2 зависят от P_{O_2} (таблица), а это доказывает участие в обрыве цепей и PO_2^\cdot и P^\cdot . Этот результат понятен, так как активность МХ-3 по отношению к алкильным радикалам в 20–40 раз выше, чем к перекисным, и даже при $[\text{P}^\cdot] < [\text{PO}_2^\cdot]$ вклад реакции P^\cdot с МХ-3 в обрыв цепей заметен. Зависит от P_{O_2} и скорость окисления после того, как МХ-3 израсходован (рис. 1), что свидетельствует об ингибирующей активности продуктов его превращения.

Из остальных метиленхинонов следует отметить многоядерный МХ-5, который в ПП действует иначе, чем в углеводородах: в ПП при $P_{O_2}=1 \text{ atm}$ взаимодействует лишь одна функциональная группа и f увеличивается с уменьшением давления кислорода. Обращает на себя внимание МХ-7, поведение которого в воздухе отличается от кислорода. Хотя $f k_1/k_2$ в воздухе почти в 2 раза меньше, чем в кислороде, торможение в воздухе гораздо длительнее и f , по оценкам, более 10.

Усредненные результаты экспериментов с метиленхинонами (значения f и k_1/k_2) представлены в таблице, точность определения $f = \pm 15\%$, точность определения $k_1/k_2 = \pm 25\%$. Значения f , вычисленные по периоду торможения деструкции, по поглощению кислорода и по скорости расходования ингибитора, как правило, близки. Исключение составляет МХ-3, для которого $f_0 > f_A$, что свидетельствует о высокой ингибирующей активности продуктов превращения МХ-3.

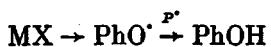
Как видно из таблицы, практически все исследованные метиленхиноны являются довольно эффективными ингибиторами; исключение составляет МХ-4. Значения k_1/k_2 лежат в диапазоне от $0,5 \cdot 10^3$ до $14 \cdot 10^3$ и близки к значениям, характерным для фенолов в ПП (таблица) [1]. Такой же вывод сделан авторами работы [2], в которой установлено, что метиленхиноны лишь незначительно уступают соответствующим фенолам в качестве стабилизаторов термоокислительной деструкции ПП. Стехиометрические коэффициенты, как правило, больше 1. С уменьшением P_{O_2} наблюдается рост f (например, для МХ-3, МХ-5). Поскольку с уменьшением P_{O_2} повышается концентрация алкильных радикалов, то можно

Значения f и k_7/k_2 для метиленхинонов в инициированном окислении ПП при 115°
([ПК]=0,1 моль/кг; $w_i=8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с)

Образец	Метиленхинон *	Газовая фаза	f_{O_2}	f_A^{**}	f_D	k_7/k_2	k_7^{***}	f^{****}
MX-2		Кислород Воздух	0,9 0,9	0,9 0,9	0,9 0,9	$1,6 \cdot 10^3$ $1,6 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^4$	1,8
MX-3		Кислород Воздух	1,8 2,4	0,6 1,1	—	730 440	$1,8 \cdot 10^2 \dots$	0,5
MX-4						Не тормозит		
MX-5		Кислород Воздух	1,3 2,1	—	—	$14 \cdot 10^3$ $9 \cdot 10^3$		4,8
MX-6		Кислород Воздух	3,0 3,0	2,7 2,7	2,5 2,5	$1,8 \cdot 10^3$ $1,8 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	0,9
MX-7		Кислород Воздух	5,0 —	— 3,5	—	$0,4 \cdot 10^3$ $1,3 \cdot 10^3/f$	—	—
MX-8		Кислород Воздух Аргон	4,6 6,0 —	— 5,0 5,0	—	$0,6 \cdot 10^3$ $0,5 \cdot 10^3$	—	—
Ф-1		Кислород Воздух	2,2 3,0	—	—	$0,9 \cdot 10^3$ $1,0 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^4$	2,1
Ионол [1]		Кислород Воздух Аргон	4,1 5,0 —	1,0 1,8 2,0	—	$3,5 \cdot 10^3$ $3,5 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$	2,0

* $X=C(CH_3)_2$. ** f_A в аргоне определен по расходованию метиленхинона. *** k_7 и f в кумоле при 60° по данным работы [3]. **** k_7 в стироле при 60° по данным работы [3].

предположить, что наблюдаемое увеличение f связано с образованием фенола по реакции



Следует особо остановиться на MX-1 — метиленхиноне с CH_3 -группой в α -положении.

Опыты по измерению расходования MX-1 в условиях инициированного окисления ПП показали, что в полимере при 115° MX-1 быстро (за 15–20 мин) исчезает, причем скорость его расходования не зависит от присутствия кислорода и инициатора. Спектральный анализ обнаружил появление полосы в УФ-области на частоте, характерной для фенола. Специальными опытами показано, что MX-1 в индивидуальном состоянии термически устойчив при 115° , устойчив он и в углеводородах

[3]. Чтобы выяснить, в чем причина быстрого расхода MX-1 в ПП (во влиянии полимерной матрицы или остатков катализатора), были поставлены опыты по расходу MX-1 в ПЭ высокого давления, не содержащего остатков катализатора согласно способу получения. Эксперимент показал, что в ПЭ высокого давления, не содержащем остатков катализатора, MX-1 практически не

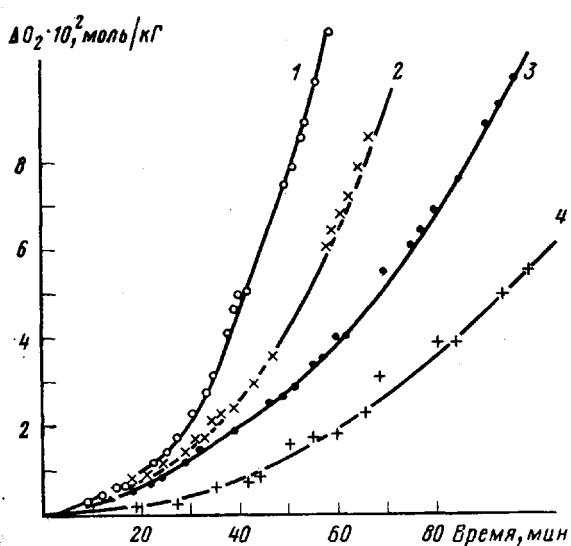


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии MX-3 при 115° , $w_i=8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с; [MX-3]: 1, 4 — $5 \cdot 10^{-4}$, 2 — $1,0 \cdot 10^{-3}$, 3 — $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; 1—3 — $P_{O_2}=1$ атм, 4 — воздух

Рис. 2. Зависимость τ_{O_2} от MX-2 при инициированном окислении ПП $w_i=8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с при 115° : 1 — в кислороде, 2 — на воздухе

расходуется. Следовательно, расход MX-1 в ПП обусловлен его быстрым превращением в ингибирующий продукт, вероятно, фенольного типа под действием остатков катализатора. Тормозящее действие MX-1 на окисление ПП связано с ингибирующей активностью этого продукта. Попытки очистить ПП от остатков катализатора ничего не изменили. Таким образом, MX-1, для которого скорость взаимодействия с алкильными радикалами в углеводороде на два порядка выше, чем с перекисными [3, 4], и от которого в связи с этим можно было бы ожидать высокой эффективности в ингибировании окисления полимеров, в ПП быстро расходуется на примесях и не может быть охарактеризован как ингибитор.

Опыты по проверке поведения метиленхинонов в ПП были сделаны и для других метиленхинонов. Все они, как оказалось, практически не расходуются на примесях. Исключительно высокая реакционная способность MX-1, видимо, связана с наличием слабоэкранированного водорода в *пара*-заместителе.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
11 XI 1979

Литература

1. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **B18**, 605, 1976.
2. А. А. Володькин, В. В. Ершов, И. Н. Городецкая, Н. А. Тупикова, А. И. Кудинова, Докл. АН СССР, **227**, 896, 1976.
3. Н. В. Золотова, Ф. А. Галиева, М. Б. Токарева, Е. Т. Денисов, А. Н. Володькин, В. В. Ершов, Кинетика и катализ, **20**, 48, 1979.
4. Н. В. Золотова, М. Б. Токарева, Е. Т. Денисов, А. А. Володькин, В. В. Ершов, Кинетика и катализ, **20**, 56, 1979.
5. Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **A16**, 1736, 1974.
6. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **A17**, 2112, 1975.
7. В. В. Ершов, А. А. Володькин, Г. Д. Остапец-Свешникова, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 928.

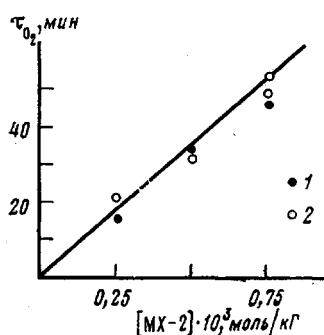


Рис. 2

8. В. В. Ершов, Д. В. Иванюков, А. А. Володькин, И. Н. Городецкая, Г. А. Никифоров, Г. Ф. Остапец-Свешникова, Авт. свид. № 373281; Бюлл. изобретений, 1973, № 14.
9. G. Cook, B. Norcross, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3797, 1956.
10. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., Б18, 408, 1976.
11. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
12. Е. Т. Денисов, В. В. Харитонов, В. В. Федорова, Кинетика и катализ, 15, 618, 1974.
13. Е. Т. Денисов, А. Л. Александров, Ж. физ. химии, 38, 491, 1964.

KINETIC CHARACTERISTICS OF METHYLENE QUINONES
AS INHIBITORS OF POLYPROPYLENE OXIDATION

Zolotova N. V., Denisov Ye. T., Volod'kin A. A.,
Yershov V. V., Gal'tyeva F. A.

Summary

The inhibition activity of seven 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylene quinones substituted in α -position in course of the initiated oxidation of isotactic polypropylene at 115° has been studied. All methylene quinones excluding one with two phenyl substituents in α -position inhibit the oxidation by means of chain termination or by the reaction either only with peroxide or with peroxide and alkyl radicals. The stoichiometric coefficient of the inhibition is changed from 1 to 6 depending on the structure of methylene quinone and partial pressure of oxygen. The ratio of the rate constants on the chain termination and propagation falls in the range 10⁴-10⁵. This value is close to the value for phenols of analogous structure. Methylene quinone with CH₃-group in α -position is quickly transformed to phenol.
