

УДК 541(127+64):542.943

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
4-ТРЕТ-БУТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТОФЕНОЛА НА ОКИСЛЕНИЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Золотова Н.В., Денисов Е.Т.

Изучено тормозящее действие 4-трит-бутил-2,6-димеркаптофенола на инициированное окисление изотактического полипропилене при 388К. Меркаптофенол обрывает цепи по реакции с пероксидными радикалами с эффективностью $f k_7/k_2 = 7,7 \cdot 10^2$; меркаптофенол и его продукты обеспечивают многократный обрыв цепей, стехиометрический коэффициент $f \geq 10$. Продукты взаимодействия меркаптофенола с гидропероксидом обрывают цепи в полипропилене с $f=1$, но в кумоле с $f \geq 10$.

Полифункциональные ингибиторы, в частности серосодержащие фенолы, в последнее время все больше привлекают внимание исследователей. Так, в работе [1] установлено, что фенолосульфиды катализически разрушают гидропероксид и реагируют с пероксидными радикалами кумола. В работе [2] наблюдалось длительное двухстадийное торможение окисления ПП 2-окси-5-метилбензилсульфидом. Недавно было обнаружено длительное ($f > 2$) тормозящее действие 4-трит-бутил-2,6-димеркаптофенола в окисляющемся кумоле, установлена его способность реагировать с пероксидными радикалами и катализически разлагать гидропероксид [3]. Способность серосодержащих соединений обрывать цепи окисления, с одной стороны, и разрушать источник свободных радикалов (гидропероксид), с другой стороны, делает эти соединения весьма перспективными для торможения окислительных превращений. Настоящая работа посвящена изучению тормозящего действия 4-трит-бутил-2,6-димеркаптофенола на окисление ПП.

Синтез и очистка исследованного ингибитора 4-трит-бутил-2,6-димеркаптофенола InH описаны в работе [3]. Количественный анализ InH проводили спектрофотометрически на спектрометре UV-Vis после экстракции из образцов ПП бензолом или в кумоле. Коэффициент экстинкции для InH $\epsilon = 3,3 \cdot 10^3$ л/моль·см при $\nu = 33400$ см⁻¹. Изотактический ПП с молекулярной массой $3,3 \cdot 10^5$ очищали по методике работы [4]. Инициаторы – дикумилпероксид (КП) и ДАК перекристаллизовывали из этанола. Кумол очищали по стандартной методике [5]. Образцы ПП, содержащие инициатор и ингибитор, готовили как в работе [4]. Опыты по окислению проводили на моноатомической установке. Константа скорости инициирования КП в ПП в наших опытах принята равной $k_i = 8,1 \cdot 10^{-6}$ с⁻¹ (388К) [6], для ДАК в кумоле $k_i = 1 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ (333К) [7]. Отношение $v_0/\sqrt{v_i}$ для ПП при 388К равно $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль^{1/2} кг^{-1/2} с^{-1/2}; для кумола при 333К $v_0/\sqrt{v_i} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ моль^{1/2} с^{-1/2} (v_0 – скорость окисления, v_i – скорость инициирования свободных радикалов). Скорость окисления определяли по начальному наклону кинетической кривой поглощения кислорода. Эффективность ингибитора оценивали по величине параметра $f k_7/k_2$, где k_7 и k_2 отнесены к реакциям пероксидных радикалов RO₂[•] с InH и RH соответственно (RH – окисляемый углеводород, [RH] = 22 моль/кг для ПП, [RH] = 7,17 моль/л для кумола), а f – стехиометрический коэффициент ингибирования. $f k_7/k_2$ определяли: 1) по начальной скорости ингибированного окисления ПП по формуле [8]

$$\frac{f k_7}{k_2} = \frac{v_i}{v} \left(1 - \frac{v^2}{v_0^2} \right) \frac{[RH]}{[InH]}, \quad (A)$$

где v и v_0 – скорости поглощения кислорода с InH и без InH соответственно; 2) путем спрямления кинетической кривой поглощения кислорода в координатах $\Delta[\text{O}_2]^{-1} - (\Delta t)^{-1}$ [9]. Из наклона прямой находили

$$\frac{f k_7}{k_2} = \frac{\Delta[\text{O}_2]^{-1}}{(\Delta t)^{-1}} \cdot \frac{[RH]v_i}{[InH]} \quad (B)$$

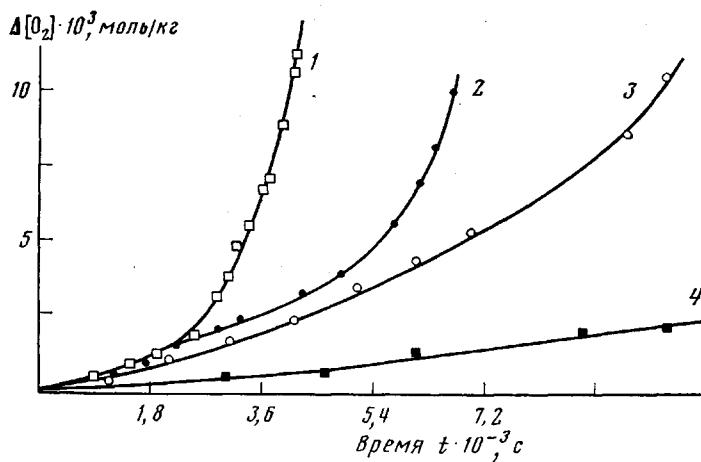


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при автоокислении ПП в присутствии меркаптофенола: 1 – 0, 2 – $7,5 \cdot 10^{-4}$, 3 – $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; 4 – $4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг ионола. 388К, $P_{O_2} = 100$ кПа, навеска ПП=0,2 г

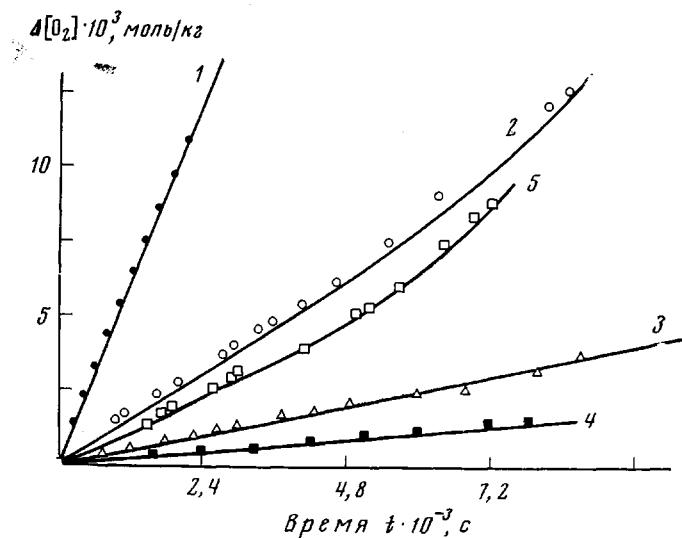


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии ингибитора. $T=388\text{K}$, $[ИН]=0,1$ моль/кг, $v_i=8,1 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с, $P_{O_2}=100$ кПа, навеска ПП=0,2 г. $[InH]$: 1 – 0; 2 – $2 \cdot 10^{-3}$, 3 – $4 \cdot 10^{-3}$, 4 – $6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг; 5 – [продукт] = $6,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг

Этот метод позволяет также оценить f по отсечению прямой на оси абсцисс

$$f = \frac{v_i}{[InH] \cdot (\Delta t)^{-1} \cdot \text{отсечения}} \quad (B)$$

Величину f определяли также по изменению v во времени [10] (по кинетике поглощения кислорода вычисляли v_0 при $t=0$ и v_t в момент t) по формуле

$$f = v_i t / \left(1 - \frac{v_0}{v_t} \right) \cdot [InH] \quad (Г)$$

Оценивать f непосредственно по периоду торможения в наших опытах не удалось.

Установлено, что $[InH]$ тормозит как автоокисление ПП (рис. 1), так и инициированное окисление ПП (рис. 2). Чем больше концентрация InH , тем сильнее эффект торможения. Спрямляя зависимость v в инициированном окислении ПП от InH в координатах $\frac{v_i}{v} \left(1 - \frac{v^2}{v_0^2} \right) - [InH]$, получили,

что отношение $\frac{v_i}{v} \left(1 - \frac{v^2}{v_0^2}\right)$ линейно растет с ростом InH (рис. 3) и $fk_1/k_2 = 7,7 \cdot 10^2$ (формула А). Значение f для InH в ПП определяли методом спрямления в координатах $\Delta [O_2]^{-1} - (\Delta t)^{-1}$ по формуле В; оно оказалось ≥ 10 . Точность эксперимента $\pm 25\%$. Высокое значение f для InH в ПП следует из характерного для InH в ПП длительного торможения окисления практически с постоянной скоростью. В работах [2,3] предполагается, что такое длительное торможение могут обеспечивать продукты взаимодействия InH с гидропероксидными группами.

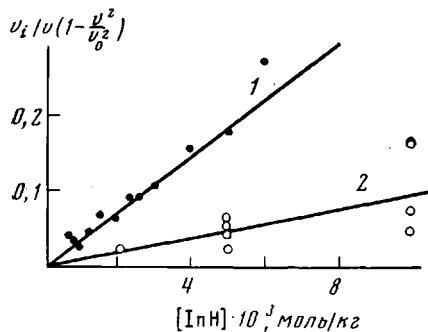


Рис. 3. Результаты обработки по формуле А кинетических кривых поглощения кислорода при инициированном окислении ПП в присутствии InH (1) и продукта его взаимодействия с гидропероксидными группами (2). 388К, $P_{O_2} = 100$ кПа

Для проверки этой гипотезы с целью получения продуктов InH был окислен *трет*-бутилгидропероксидом в бензоле в атмосфере аргона при $[InH] = 3,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $[ROOH]$ от 0,01 до 0,1 моль/л ($T = 350$ К). Реакцию проводили до полного расходования ROOH. Продукты этой реакции вводили в ПП, и по кинетике инициированного окисления в присутствии продуктов оценивали их ингибирующую активность. Расчет проводили на исходный InH. Оказалось, что продукты окисления InH гидропероксидом *трет*-бутила обладают тормозящим действием (рис. 2), однако их эффективность ниже, чем у исходного InH ($fk_1/k_2 = 2,3 \cdot 10^2$), а способность исходного InH многократно обрывать цепи у продукта исчезает ($f = 0,8$ для продукта вместо $f \geq 10$ для исходного InH).

Аналогичный результат получается, если вводить InH в ПП, уже окисленный и содержащий гидропероксидные группы. С целью получения гидропероксидных групп в самом ПП было проведено автоокисление ПП при 388К в течение $4 \cdot 10^3$ с при $P_{O_2} = 100$ кПа до содержания гидропероксидных групп 0,1 моль/кг. В окисленный ПП введены были КП и InH. Изучение кинетики поглощения кислорода такими образцами показало, что введение InH тормозит поглощение кислорода, начальная скорость окисления зависит от $[InH]$ (рис. 3, прямая 2). Рассчитанный по формуле А параметр fk_1/k_2 и f , оцененный по формуле Г, близки к полученным в предыдущей серии опытов: $fk_1/k_2 = 2,2 \cdot 10^2$, $f \approx 1$.

Таким образом, тормозящее действие исходного InH в окисленном ПП практически совпадает с тормозящим действием отдельно полученного и введенного в исходный ПП продукта реакции гидропероксида *трет*-бутила и InH. Ингибирующая активность продукта в ПП меньше активности исходного InH, многократный обрыв цепей на продукте в ПП отсутствует. Этот результат в ПП отличается от выводов работы [3], подтвержденных нами для кумола. Наши опыты показали (таблица), что исходный InH тормозит инициированное окисление кумола с $fk_1/k_2 = 5,7 \cdot 10^3$ и $f = 2$, но продукты окисления InH гидропероксидом обладают длительным тормозящим действием ($f \approx 10$, $fk_1/k_2 = 1,4 \cdot 10^4$). Из сравнения результатов в ПП и кумоле видно различие этих двух систем: в ПП многократно обрывают цепи продукты реакции InH с пероксидными радикалами (продукты реакции InH с ROOH в ПП неактивны), в то время как в кумоле именно продукты реакции InH с ROOH и обеспечивают длительное тормозящее действие. Природа этих продуктов и механизм их тормозящего действия требуют дальнейших исследований.

Значения $f k_7$ и f для 4-*трем*-бутил-2,6-димеркаптофенола в инициированном окислении полипропилена и кумола

Система	T, K	$v_i \cdot 10^7$, МОЛЬ/Л·С ИЛИ МОЛЬ/КГ·С	[InH], диапазон изменений, моль/кг ИЛИ моль/л	v_0 , МОЛЬ/КГ·С ИЛИ МОЛЬ/Л·С	по $f k_7/k_2$ формуле (A)	по $f k_7/k_2$ формуле (B)	$f k_7$, КГ/МОЛЬ·С ИЛИ Л/МОЛЬ·С	f
InH в ПП	388	8,1	$(0,6-6,0) \cdot 10^{-3}$	—	$7,7 \cdot 10^2$	$4,8 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^3$	$\geq 10,0^*$
InH в окисленном ПП	388	8,1	$(2-10) \cdot 10^{-3}$	—	$2,4 \cdot 10^2$	—	$5,1 \cdot 10^2$	$1,0^{**}$
Продукты реакции ROOH <i>трем</i> -бутила + + InH в ПП	388	8,1	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^2$	$5,1 \cdot 10^2$	$0,8^*$
InH в кумоле (данные работы [3])	333	2	$2-4 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2,1 \cdot 10^4$	$1,0^{***}$
InH в кумоле	333	2	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^3$	$9,4 \cdot 10^3$	$2,0^*$
Продукт реакции ROOH <i>трем</i> -бутила + + InH в кумоле	333	2	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$10,0^{**}$
Ионол в ПП (данные работы [6])	388	8,1	$0,5-6,0 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	$8,0 \cdot 10^3$	$1,0^{***}$
Ионол в кумоле (данные работы [12])	333	—	—	—	—	—	$4,4 \cdot 10^4$	$2,0^{***}$

* Расчет по формуле (B). ** Расчет по формуле (Г). *** Расчет по периоду торможения.

Для сравнения полезно перейти от параметра fk_7/k_2 к величинам fk_7 . В ПП при 388К $k_2=2,3$ кг/моль·с [11], в кумоле при 333К $k_2=1,8$ л/моль·с [12]. В таблице приведены вычисленные таким образом fk_7 для InH, а также для сравнения приведены эти величины для ионола из работы [6]. Как видно из таблицы, изученный меркаптофенол и в ПП и в кумоле медленнее реагирует с пероксидными радикалами, чем ионол. Продукт реакции InH с ROOH медленнее, чем InH, реагирует с RO_2^\cdot в ПП, но в кумоле картина обратная: продукты окисления InH более активны, чем исходный меркаптофенол. Полученные результаты сравнительного изучения ингибирующей активности меркаптофенола в ПП и кумоле свидетельствуют о существенном различии в продуктах, образующихся из ингибиторов в полимере и углеводороде.

Следует отметить, что количественный спектральный анализ содержания InH в образцах по характерной полосе в УФ-области оказался невозможным из-за возникающих в ходе опыта спектральных помех. Однако можно утверждать, что как в случае реакции InH с гидропероксидными группами, так и в процессе инициированного окисления углеводородов исходный InH быстро (в течение нескольких минут) превращается в неидентифицированные продукты, которые, по всей вероятности, и обеспечивают длительное торможение окислительных процессов. Природа этих продуктов не выяснена.

В заключение авторы благодарят Ф. А. Кулиева за любезно предоставленный меркаптофенол.

ЛИТЕРАТУРА

- Алиев А. С., Фарзалиев В. М., Абдуллаева Ф. А., Денисов Е. Т. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 890.
- Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, с. 524.
- Кулиев Ф. О. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. н. Баку: Институт химии присадок АН АзербССР, 1978.
- Гервиц Л. Л., Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, с. 2112.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 605.
- Гапонова И. С., Федорова Г. Ф., Цепалов В. Ф., Шувалова В. Ф., Лебедев Я. С. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, вып. 5, с. 1137.
- Золотова Н. В., Гервиц Л. Л., Денисов Е. Т. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 146.
- Денисов Е. Т., Харитонов В. В., Федорова В. В. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 618.
- Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Серия химич., 1969, № 2, с. 328.
- Chien J. C. W., Boss C. R. J. Polymer Sci. A-1, 1967, v. 12, p. 3091.
- Гладышев Г. П., Цепалов В. Ф. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1831.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.I.1981

KINETIC CHARACTERISTICS OF RETARDING ACTION OF 4-*tert*-BUTYL-2,6-DIMERCAPTOPHENOL ON POLYPROPYLENE OXIDATION

Zolotova N. V., Denisov Ye. T.

Summary

The retarding action of 4-*tert*-butyl-2,6-dimercaptophenol on the initiated oxidation of isotactic polypropylene at 388K has been studied. Mercaptophenol terminates the chains according the reaction with peroxide radicals with the efficiency $fk_7/k_2 = 7,7 \cdot 10^2$. Mercaptophenol and its derivatives provide the multiple chain termination with the stoichiometric coefficient $f \geq 10$. The products of the interaction of mercaptophenol with hydroperoxide terminate the polypropylene chains with $f=1$, but in cumene with $f \geq 10$.