

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1982

УДК 541.64:547.565

**ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БИСФЕНОЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОПЕРОКСИДНЫЕ
ГРУППЫ**

Шилов Ю.Б., Денисов Е.Т.

Бисфенолы 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутилфенол) и бис-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксифенил) метан тормозят окисление твердого ПП, обрывая цепи со стехиометрическим коэффициентом ингибиования $f \approx 2,5-3,5$ при 366 К. При введении этих ингибиторов в предварительно окисленный ПП, содержащий полимерные гидропероксидные группы, наблюдается резкое увеличение значения f при сохранении высокой эффективности этих ингибиторов. Хинон 2,6,3,5-тетра-трит-бутил-4,1-диметокси-4,1-метилен-2,5,2,5-бис-циклогексадиен-1,4-он – продукт превращения ингибитора бис-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксифенил) метана – обладает слабым тормозящим действием, обрывая цепи по реакции как с алкильными, так и перекисными макрорадикалами. В предварительно окисленном ПП антиокислительная активность хиона резко возрастает.

Бисфенолы тормозят окисление низкомолекулярных углеводородов и полиолефинов [1-8]. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных кинетике ингибиранного бисфенолами окисления, некоторые стороны этого процесса остаются невыясненными.

В настоящей работе получены новые результаты, относящиеся к ингибированию бисфенолами окисления ПП в растворе и твердой фазе. Установлено, что предварительное окисление твердого ПП приводит к увеличению стехиометрического коэффициента ингибиования бисфенола.

Использовали изотактический ПП с $M=2,8 \cdot 10^5$ зольностью 0,02 вес.%, степенью кристалличности 0,65; фракция, растворимая в кипящем *n*-гексане, составляет 2,5%. Инициаторами окисления служили пероксид бензола (ПБ) и пероксид кумила (ПК). В качестве ингибиторов окисления использовали 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трит-бутил)фенол (I) и бис-(3,5-ди-трит-бутил-4-оксифенил) метан (II). Инициатор и ингибитор вводили в твердый полимер из бензольноэфирного раствора с последующим удалением растворителя. Кинетику поглощения O_2 измеряли на манометрической установке [9]. Гидропероксидные группы в окисленном ПП (РООН) определяли иодометрически, методика их получения окислением ПП описана в работе [10]. Распад ПБ и ПК на радикалы определяли методом ЭПР по скорости расходования стабильных нитроксильных радикалов 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилпиперидин-1-оксила, для которого в инертной атмосфере $f=1$ [11]. Хлорбензол очищен по методике, описанной в работе [12]. Чистота используемого гидропероксида кумила (ПК) составляла 95%.

Продукты превращения соединения II – 2,6,3,5-тетра-трит-бутил-4,1-диметокси-4,1-метилен-2,5,2,5-бис-циклогексадиен-1,4-он (III) (хинон) и 2,6,3,5-тетра-трит-бутил-4-фенокси-4-метилен-2,5-циклогексадиен-1-он (IV) (радикал) – синтезировали и очищали по методикам, описанными в работе [13, 14]. Для соединения IV коэффициент f определяли методом ЭПР по скорости его расходования в бензole в инертной атмосфере с инициатором ПБ; он оказался равным единице.

Бисфенолы I и II эффективно тормозят инициированное окисление твердого ПП. Кинетика поглощения O_2 имеет четкие периоды индукции τ . Брутто-стехиометрические коэффициенты ингибиования f для соединений I и II вычисляли по формулам

$$f = v_i \tau / [\text{InH}]_0, \quad (1)$$

если за время τ $v_i \approx \text{const}$, и

$$f^{\Delta(\text{ПБ})} = \frac{2e\Delta(\text{ПБ})_{i=\tau}}{[\text{InH}]_0}, \quad (2)$$

если за время τ существенно менялась концентрация инициатора. Здесь $[\text{InH}]_0$ моль/кг – начальная концентрация ингибитора в ПП, $k_i/2k_p = e -$

Таблица I

Значения коэффициентов ингибиции f бисфенолов I и II
в неокисленном и окисленном твердом ПП
($P_{O_2}=100$ кПа, k_i (ПБ) = $4,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, 366 К)

Инициатор	[I], моль/кг	Ингибитор [InH] · 10 ³ , моль/кг	$\tau \cdot 10^{-3}$, с	$\Delta [POOH]_{t=\tau} \cdot 10^3$, моль/кг	* $v_{O_2} \cdot 10^3$, моль/кг·с	f^τ	$f^\Delta [POOH]$
ПБ	0,063	—	—	—	2,8	—	—
РООН	0,104	—	—	—	2,1	—	—
ПБ + РООН	0,063+0,104	—	—	—	4,5	—	—
ПБ	0,063	II 2,4	2,28	—	1,6	2,5	—
ПБ	0,066	I 2,7	3,00	—	—	3,0 **	—
ПБ	0,066	I 4,3	5,40	—	—	3,6 **	—
РООН	0,104	II 0,24	3,60	—	1,4	24	—
РООН	0,104	II 0,54	8,70	4,2	1,0	27	20
ПБ + РООН	0,066+0,104	II 2,5	3,12	—	2,3	10	—
РООН	0,126	—	—	—	2,4	—	—
РООН	0,126	II 0,30	8,40	3,8	—	60	30
РООН	0,126	II 0,16	3,60	3,0	0,85	50	45
РООН	0,126	II 0,051	1,30	1,0	1,7	57	48
РООН	0,126	IV 0,24	2,20	—	1,4	21	—
РООН	0,11	I 0,25	12,00	4,3	—	>60	>40
ПБ + РООН ***	0,031+0,11	I 2,0	10,20	3,2	—	—	—
ПБ + РООН ***	0,066+0,025	II 2,7	4,60	—	—	7	>12

* v_{O_2} в присутствии InH указаны после периода индукции.

** При инициированном ДАК окислении 1,4-цис-полизопрена для бисфенола I $f=2,6$ [22].

*** РООН-группы термически разрушены от 0,126 до 0,025 моль/кг.

выход радикалов в объем при распаде инициатора. Для ПБ в твердом ПП при 366 К $k_i=4,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, $k_p=3,7 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹, $e=0,6$. В окисленном ПП, содержащем РООН-группы, v_i определяли по экспериментально измеряемой скорости поглощения O_2 из отношения

$$v_i = v_{O_2}^2 / a^2, \quad (3)$$

справедливого для цепного режима окисления [15]. Коэффициент a определяли из опытов по окислению ПП без ингибитора при фиксированных значениях v_i , он характеризует окисляемость образца ПП.

В окисленном ПП брутто-стехиометрические коэффициенты ингибирования вычисляли из отношений

$$f^\tau = \tau v_{O_2}^2 / a^2 [InH]_0 \quad (4)$$

$$f^{\Delta POOH} = \frac{2e\Delta [POOH]_{t=\tau}}{[InH]_0} \quad (5)$$

При инициировании РООН-группами при 366 К $e=0,12$, $a=1,6 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с)^{1/2} [10]. При смешанном инициировании ПБ и РООН-группами $v_{O_2}^2 = a(v_i^{PB} + v_i^{POOH})^{1/2}$.

В ПП, не содержащем РООН-группы, значения f для бисфенолов I и II, вычисленные по формулам (1)–(3), лежат в интервале $f \approx 2,5$ – $3,6$ (табл. 1, рис. 1) и практически совпадают с величиной $f=3,0 \pm 0,6$, вычисленной для соединения II по скорости его расходования в присутствии ПБ при 366 К.

В предварительно окисленном ПП, содержащем полимерные РООН-группы, коэффициент f оказался выше, чем в неокисленном. Инициирование осуществлялось только за счет полимерных гидропероксидных групп. При смешанном инициировании ПБ и РООН-группами, а также в окисленном ПП, где значительная часть РООН-групп была термически разрушена при 400 К, а инициатором служил ПБ, коэффициент f так же выше, чем в неокисленном (табл. 1).

Чтобы выяснить, не связан ли эффект увеличения f в присутствии РООН-групп со спецификой твердой фазы, аналогичные опыты были проведены в растворе в хлорбензоле в присутствии бисфенола II при 384 К (рис. 2). Инициатором служил ПК; при 384 К $k_i=1,6 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Ингибитор II, как оказалось, слабо тормозит инициированное ПК окисление ПП в растворе в хлорбензоле ($P_{O_2}=100$ кПа, [РН]=33 и 66 г/л, $v_i=2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с). Из-за отсутствия четких периодов индукции τ и из-за того, что скорость поглощения O_2 за время проведения опыта не достигала исходной скорости неингибирированного окисления, нельзя было использовать уравнения (1)–(3) для определения f . Однако если выдержать систему в атмосфере N_2 в течение времени $t \approx 2[\ln H]_0/v_i$, приняв $f=2$, а за-

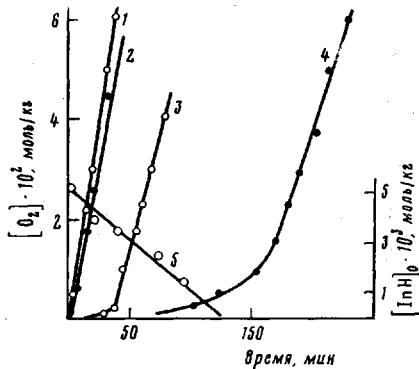


Рис. 1

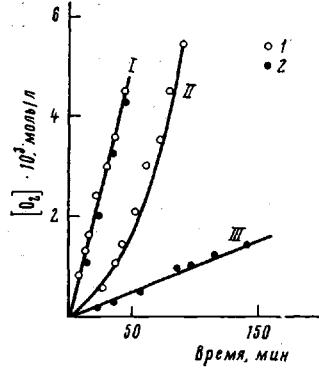


Рис. 2

Рис. 1. Инициированное ПБ ($v_i=2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) (1, 3) и РООН-группами ($v_i=1,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) (2, 4) окисление твердого ПП при 366 К без ингибитора (1, 2) и в присутствии $2,4 \cdot 10^{-3}$ (3) и $5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг бисфенола II (4); 5 – кинетика расходования бисфенола II в твердом ПП при 366 К в присутствии ПБ ($v_i=2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с)

Рис. 2. Инициированное ПК (I) и РООН-группами (2) ($v_i=2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с) окисление ПП в растворе в хлорбензоле (33 г/л) при 384 К без ингибитора (I) и в присутствии $3,85 \cdot 10^{-4}$ (II) и $4,10 \cdot 10^{-4}$ моль/л бисфенола II (III)

тем провести окисление, то наблюдаемая величина v_{O_2} совпадает с v_{O_2} при $[\ln H]_0=0$, т. е. за это время весь ингибитор расходуется.

При окислении ПП, содержащего РООН-группы (0,166 моль/кг), служащие источником свободных радикалов, тормозящее действие бисфенола II усиливается, процесс окисления оказывается заингибирированным в течение всего опыта, причем скорость поглощения O_2 в этот период не имеют тенденции к росту. Начиная с $[\ln H]_0=2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, доля линейного обрыва на ингибиторе превышает значение $1 - (v_{O_2}^2 / (v_{O_2}^0)^2) > 0.9$. Сделанная со скорости окисления оценка значений $f=v_i t (1 - v_{O_2}^2 / (v_{O_2}^0)^2) / [\ln H]_0$ [16] показывает, что они превышают величину $f > 8$. Таким образом, эффект увеличения f для бисфенолов I и II в присутствии полимерных гидропероксидных групп наблюдается как в твердом ПП, так и в растворе и обусловлен взаимодействием продуктов их превращения с РООН-группами. Опыты в растворе с ГПК в присутствии ПК показали, что $[\Gamma\text{ПК}]_0 \leq 0,055$ моль/л практически не влияет на скорость окисления и не увеличивает коэффициент f .

В процессе превращения бисфенола II в системе накапливаются хиноны [17]. Известно, что они обладают ингибирующим действием [16, 18], поэтому было изучено тормозящее действие хинона III при окислении твердого ПП при 387 К. Инициирование проводили ПК и РООН-группами окисленного ПП. Полученные экспериментальные данные по зависимости скорости окисления v_{O_2} от парциального давления кислорода P_{O_2} при постоянной концентрации хинона III $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг независимо от способа инициирования удовлетворяют зависимостям

$$v_i / v_{O_2} [\ln H]_0 (1 - v_{O_2}^2 / (v_{O_2}^0)^2) = G + D \cdot 1 / P_{O_2}, \quad (6)$$

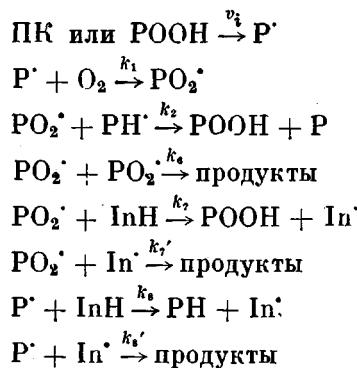
Таблица 2

**Значения коэффициентов ингибирования f для бисфенола II
в растворе и хлорбензоле для окисленного ПП**
 $(P_{O_2}=100 \text{ кПа}, k_i(\text{ПК})=1,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}, v_i(\text{ПК})=2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л·с},$
 $v_i(\text{POOH}, 33 \text{ г/л})=2,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л·с}, v_i(\text{POOH}, 66 \text{ г/л})=5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л·с},$
 $[\text{ГПК}]_0=0,055 \text{ моль/л}, [\text{POOH}]_0=0,166 \text{ моль/кг, } 384 \text{ К})$

инициатор	[PH], г/л	$[InH]_0 \cdot 10^4$, моль/л	$v O_2 \cdot 10^3$, моль/л·с	$\frac{[POOH]_t}{[POOH]_0}$	$t \cdot 10^{-3}$, с	f
ПК	33	—	2,20	—	—	—
POOH	33	—	2,20	—	—	—
POOH	33	1,36	1,30	1,48	6,0	>8
POOH	33	2,73	0,54	0,98	6,6	>9
POOH	33	4,10	0,38	—	6,9	>6
POOH	66	—	4,50	—	—	—
POOH	66	2,73	1,50	1,00	4,8	>8
POOH	66	5,46	0,72	0,60	9,0	>8
POOH *	66	2,40	1,30	1,30	6,0	>10
POOH **	66	2,40	0,78	0,90	5,4	>10
ПК			3,10	—	—	—
ПК + ГПК	66	—	3,30	—	—	—
ПК	66	IV 5,00	2,80	—	—	—
POOH	66	IV 5,00	1,90	—	6,0	>5
POOH	66	IV 10,0	1,40	—	6,0	>2
ПК + ГПК	66	IV 10,0	3,50	—	6,0	—

* $P_{O_2} = 66 \text{ кПа};$ ** $P_{O_2} = 45 \text{ кПа}.$

откуда следует, что хинон III обрывает цепи одновременно по реакции как с пероксидными, так и с алкильными макрорадикалами [16]. Полученные результаты согласуются со схемой окисления, учитывающей обрыв цепей по реакции с перекисными и алкильными макрорадикалами



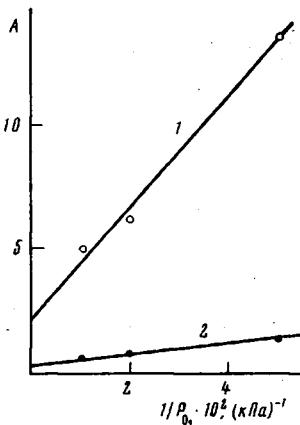
Из схемы следует, что $D=fk_8/k_1\gamma$, где γ – коэффициент пропорциональности между давлением кислорода P_o и концентрацией его в полимере, $G=fk_7/k_2[\text{PH}]$.

На рис. 3 в координатах уравнения (6) приведена зависимость скорости окисления твердого ПП, инициируемого ПК и собственными POOH-группами от парциального давления кислорода. Можно видеть, что ингибирующее действие хиона III резко возрастает в случае окисленного ПП, содержащего POOH-группы. Отношение констант fk_8/k_{17} для процесса, инициированного POOH-группами, составляет 240 кг·кПа/моль, $fk_7/k_2[\text{PH}] = 2,0 \text{ кг/моль}$. В расчете на аморфную фазу полимера $fk_7/k_2 = 17$. Для процесса, инициированного ПК, $fk_8/k_1\gamma = 25 \text{ кг·кПа/моль}$, $fk_7/k_2[\text{PH}] \cong 0,25$ и $fk_7/k_2 \cong 2,2$. Аналогичный эффект наблюдали для нитроксильных радикалов в твердом ПП [19, 20]. Для 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидиноксила при инициировании ДАК при 353 К $k_8/k_1 = 0,2$ ($[O_2] = 1,6$ ·

$\cdot 10^{-3}$ моль/кг при $P_{O_2}=20$ кПа), при инициировании собственными РООН-группами при 358 К $k_s/k_i=2,5$ [20].

Интересно отметить, что *n*-бензохинон обрывает цепи в окисляющемся ПП только по реакции с алкильными макрорадикалами [21]. На примере хинона III наблюдается случай взаимодействия этого хинона с пероксидными макрорадикалами. По сравнению с бисфенолами I и II хинон III малоактивен как ингибитор, что видно из сопоставления концентраций соединений I, II и III, вызывающих торможение реакции окисления. В растворе хинон III в концентрациях до 10^{-2} моль/л ($P_{O_2}=100$ кПа, $v_i=2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с [РН]=33 г/л) практически не влияет на скорость

Рис. 3. Зависимость $A = v_i/v_{O_2} [InH]_0 \cdot (1 - v_{O_2}^2 / (v_{O_2}^{(0)})^2)$ от $1/P_{O_2}$ по формуле (6) для твердого ПП при 387 К. Опыты проводили при разных значениях P_{O_2} с концентрацией хинона III $1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг; 1 — инициирование РООН-группами ПП ($v_i=7,2 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с), 2 — ПК ($v_i=5,8 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с)



окисления независимо от того, как происходит инициирование самого полимера ПК или РООН-группами).

Гальвиноксил IV расходуется за время прогревания системы. Продукты его превращения обладают длительным тормозящим действием, если они образуются в окисленном ПП (табл. 1 и 2), и не обладают тормозящим действием, если они образуются в неокисленном ПП с ПК в качестве инициатора в присутствии ГПК ($[ГПК]_0=0,055$ моль/л). Таким образом, эффект значительного увеличения коэффициента f для бисфенолов I и II при переходе от неокисленного ПП к окисленному специфичен для полимера, наблюдается при его окислении как в твердой фазе, так и в растворе и обусловлен взаимодействием продуктов превращения бисфенолов с гидропероксидными группами полимера.

ЛИТЕРАТУРА

- Chamberlain M., Riglink R. H., Stacy H. Pat. 2820775 (USA), 1958.
- Гринберг А. Е., Гурвич Я. А. Пласт. массы, 1969, № 2, с. 31.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсуева Е. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 11, с. 1966.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 8, с. 1228.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 10, с. 1507.
- Сендерская Е. Е., Авдеевич Т. А., Бабаян В. Г., Глушкова Л. В., Львов Ю. А. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 2, с. 468.
- Maitr L., Pospišil J. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976 (1977), № 57, с. 213.
- Pospišil J., Kotulak L., Halaška V. Europ. Polymer J., 1971, т. 7, № 1, с. 33.
- Цепалов В. Ф., Шляпникова В. Я. Докл. АН СССР, 1959, т. 124, № 4, с. 883.
- Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 124.
- Розанцев Э. Г. Свободные иминоксильные радикалы. М.: Химия, 1970.
- Вайсберг А., Проскаузэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
- Kharasch M. S., Joshi B. S. Organ. Chem., 1957, v. 22, № 11, p. 1435.
- Coppinger C. M. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 29, № 2, p. 501.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
- Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Серия химич. 1969, № 2, с. 328.
- Левантовская И. И., Гурьянова В. В., Коварская Б. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1043.
- Гурьянова В. В., Коварская Б. М., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР. Серия химич., 1971, № 2, с. 289.

19. Шилов Ю. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1980, 220 с.
20. Шляпникова И. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 521.
21. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1736.
22. Пиотровский К. Б., Иванова Л. М., Пчелинцев В. В., Дыкина Т. В. Ж. прикл. химии, 1978, т. 51, № 7, с. 1635.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
19.XII.1980

INHIBITING ACTION OF *bis*-PHENOLS ON THE OXIDATION
OF POLYPROPYLENE CONTAINING HYDROPEROXIDE GROUPS

Shilov Yu. B., Denisov Ye. T.

S u m m a r y

The inhibiting action of *bis*-phenols — 2,2-methylene-*bis*-(4-methyl-6-*tert*-butyl phenol) and *bis*-(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxyphenyl)methane on the oxidation of solid PP as a result of the chain termination with stoichiometric coefficient of inhibition $f=2.5\text{--}3.5$ at 366 K has been shown. Introducing of these inhibitors into preliminary oxidized PP containing polymer hydroperoxide groups is accompanied by the sharp increase of f value with retaining of high efficiency of these inhibitors. Quinone — 2,6,3,5-tetra-*tert*-butyl-4,1-dimethoxy-4,1-methylene-2,5,2,5-*bis*-cyclohexadiene-1,4-one being the product of the transformation of *bis*-(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxyphenyl)methane inhibitor has the slight inhibition action due to the chain termination following the reaction both with alkyl and peroxide macroradicals. In preoxidized PP the antioxidative activity of quinone is sharply increased.