

УДК 541(515+64)

**МНОГОКРАТНЫЙ ОБРЫВ ЦЕПЕЙ НА БИЯДЕРНЫХ ХИНОНАХ
В ОКИСЛЯЮЩЕМСЯ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ, СОДЕРЖАЩЕМ
ГИДРОПЕРОКСИДНЫЕ ГРУППЫ**

Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т.

Изучено ингибирующее действие ряда биядерных хинонов на окисление ПП и ПЭ в твердой фазе в режиме инициированного окисления при 366 К. Хиноны обрывают цепи по реакции с алкильными и пероксидными макрорадикалами. В предварительно окисленном ПП резко усиливается антиокислительная активность хинонов и увеличивается эффективный стехиометрический коэффициент ингибирования от 5 до 20.

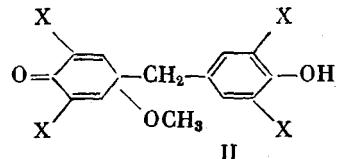
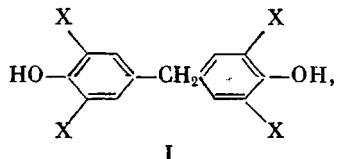
При окислении ПП, ингибиранного бисфенолами, гидропероксидные группы играют двоякую роль. С одной стороны, распадаясь на свободные радикалы, они ускоряют расходование ингибиторов, с другой стороны, увеличивают стехиометрический коэффициент ингибирования [1]. В процессе превращения биядерных фенолов в системе накапливаются соответствующие хиноны, которые также обладают ингибирующим действием [2–8]. Несмотря на сравнительно большое число работ, посвященных кинетике окисления, ингибиранного хинонами, некоторые стороны этого явления остаются невыясненными.

В настоящей работе получены новые результаты, относящиеся к ингибированию биядерными хинонами окисления ПП и ПЭ. Установлено, что предварительное окисление твердого ПП усиливает антиокислительную активность хинонов и увеличивает стехиометрический брутто-коэффициент ингибирования. Важную роль в этом явлении играет структура полимерного гидропероксида.

Использовали изотактический ПП с $M=2,8 \cdot 10^5$, зольностью 0,02 вес.%, степенью кристалличности 0,65 и ПЭ низкой плотности (ПЭНП) с т. пл. ≈ 378 К. Опыты проводили в режиме инициированного окисления. Инициаторами окисления служили пероксид бензоила (ПБ) и гидропероксидные группы (РООН) окисленного ПП и ПЭНП.

Полимеры, содержащие РООН-группы, получали двумя способами: окислением твердого ПП и ПЭНП при 365 К в присутствии $[ПБ]_0 \approx 0,02$ моль/кг и окислением ПП в растворе кумола (концентрация ПП 40 г/л) с пероксидом кумида в концентрации 0,02 моль/л при 387 К. При первом способе окисления в твердом ПП накапливаются блочные РООН-группы, при втором – одиночные РООН-группы [9]. Инициатор ПБ удаляли, экстрагируя его из полимера спиртом. При окислении ПЭНП образуются одиночные РООН-группы. Гидропероксидные группы в ПП и ПЭНП определяли иодометрически. Кинетику поглощения кислорода измеряли на манометрической установке при постоянном давлении [10].

В окисленных полимерах, содержащих РООН-группы, скорость инициирования v_i определяли по экспериментально измеряемой скорости поглощения O_2 , используя соотношение $v_i = v^2/a^2$ для цепного режима окисления. Коэффициент a (моль/кг·с) $^{1/2}$ определяли из опытов по окислению без ингибитора при фиксированных значениях v_i . Для ПП при 366 К $a = 1,66 \cdot 10^{-2}$ (моль/кг·с) $^{1/2}$. При смешанном инициировании ПБ и РООН-группами $v = a(v_i^{ПБ} + v_i^{РООН})^{1/2}$. Для ПБ при 366 К $k_i = 4,5 \cdot 10^{-5}$ с $^{-1}$. В качестве ингибиторов использовали следующие соединения:



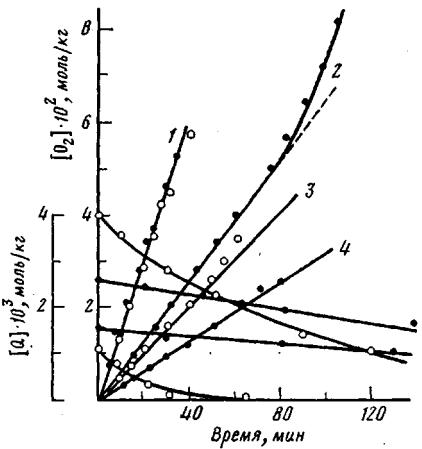


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика инициированного ПБ ($v_{ii}=2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) и РООН-группами ($v_{ii}=2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) окисления твердого ПП при 366 К без ингибитора (1) и в присутствии $4 \cdot 10^{-4}$ (2), $5,1 \cdot 10^{-3}$ (3), $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг хинона IV (4) и кинетика расходования хинона IV в твердом ПП при 366 К в присутствии ПБ ($v_{ii}=2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) и РООН-группы ($v_{ii}=1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с). Светлые точки – реакции в присутствии ПБ, темные – в присутствии РООН-групп

Рис. 2. Зависимость F от концентрации хинона IV по формуле (4). Инициирование ПБ (1) ($v_{ii}=2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с), РООН-группами (2) ($v_{ii}=1,26 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с и $v_{ii}=2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) и совместное инициирование ПБ и РООН-группами (3) ($v_{ii}=4,1 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) твердого ПП

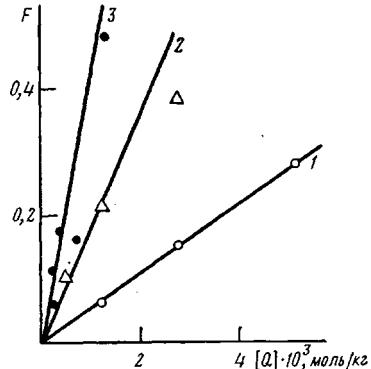
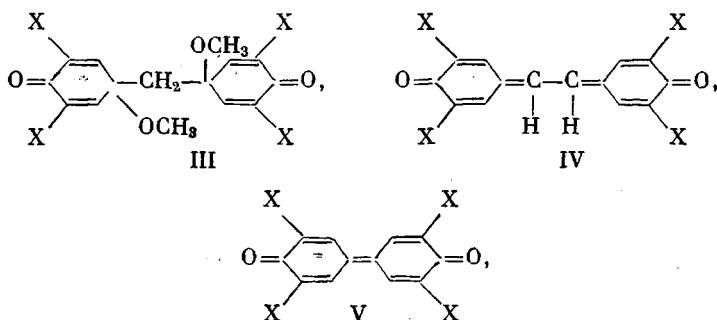


Рис. 2



где $\text{X}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Соединения II–V синтезировали по методикам, описанным в работах [11–13]. Количественный анализ хинона IV проводили спектрофотометрически на СФ-26 после экстракции его из образцов полимера раствором этанола в CCl_4 ($\lambda=442$ нм, $\epsilon=74\,000$ л/моль·см [12]).

Значения f определяли двумя методами – по поглощению O_2 и по скорости расходования хинона. Если кинетические кривые поглощения O_2 имели четкие периоды индукции τ и за время τ v_{ii} не изменялась, то f определяли по формуле

$$f = \frac{v_{ii}\tau}{[\text{InH}]_0} \quad (1)$$

Если в ходе опыта скорость поглощения O_2 за период времени t не менялась, то нижнее значение f оценивали по формуле

$$f \cong v_{ii}t \left(1 - \frac{v^2}{v_0^2} \right) [\text{InH}]_0^{-1} \quad (2)$$

Из опытов по скорости расходования хинонов f рассчитывали по уравнению

$$f = \frac{v_{ii}}{v_x}, \quad (3)$$

где v_x – скорость расходования хинона.

По сравнению с бисфенолами хиноны III–V менее активны как ингибиторы, но процесс окисления оказывается заторможенным с самого на-

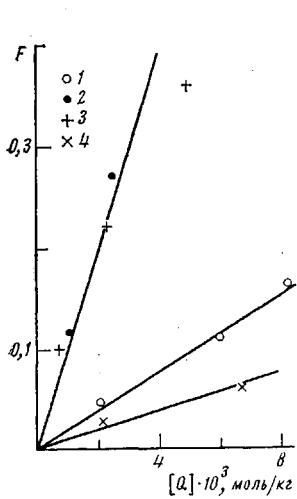


Рис. 3

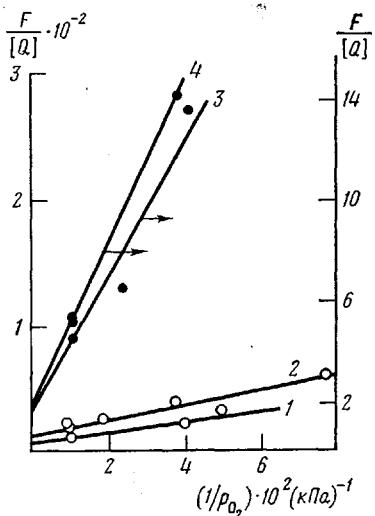
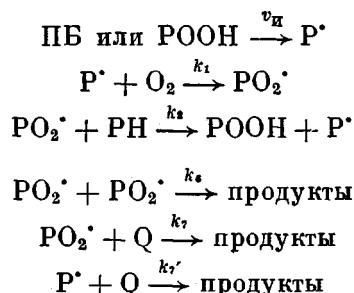


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость F от концентрации хинона V по формуле (4) для твердого ПП при 366 К. Инициирование ПБ (1) ($v_i = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с), РООН-группами (2) ($v_i = 3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) и совместное инициирование ПБ и РООН-группами (3) ($v_i = 3,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с). Гидропероксидные группы предварительно разрушены, инициирование ПБ (4) ($v_i = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с)

Рис. 4. Зависимость $F/[Q]$ от $1/P_{O_2}$ по формуле (4) для твердого ПП. Светлые точки — инициирование ПБ ($v_i = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) в присутствии $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг хинона IV (1) и $5,3 \cdot 10^{-3}$ моль/кг хинона V (2), темные — инициирование гидропероксидными группами окисленного ПП ($v_i = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) в присутствии $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг хинона IV (3) и ($v_i = 3,9 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) в присутствии $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг хинона V (4)

чала. Примечательно, что скорость поглощения O_2 остается длительное время постоянной, хотя концентрация хинона за этот промежуток времени заметно убывает (рис. 1). Это свидетельствует о том, что ингибирующим действием обладают как хиноны, так и продукты их превращения. Согласно литературным данным, обрыв цепей на хинонах происходит по реакции с алкильными радикалами [14, 15]. Известны случаи, когда с хинонами реагируют и пероксидные радикалы [16]. В общем случае схема ингибиированного хинонами окисления имеет следующий вид:



Из схемы следует, что

$$F = \frac{v_i}{v} \cdot \left(1 - \frac{v^2}{v_i^2} \right) = (G+D)[Q], \quad (4)$$

где $G = \frac{fk_7}{k_2[PH]}$; $D = \frac{fk_7'}{k_1\gamma P_{O_2}}$; $v = v_0$ при $[Q] = 0$;

γ — коэффициент пропорциональности между давлением кислорода в газовой фазе P_{O_2} и концентрацией его в твердом полимере.

На рис. 2 и 3 в координатах уравнения (4) приведены зависимости скорости окисления v твердого ПП, инициируемого ПБ и собственными РООН-группами от концентрации хинона IV и V. Видно, что F линейно

зависит от концентрации хинона, следовательно, хиноны тормозят окисление, обрывая цепи. Весьма примечателен тот факт, что тормозящее действие хинонов резко увеличивается в окисленном ПП, содержащем гидропероксидные группы. Изучение зависимости v от P_o показало, что обрыв цепей происходит как по реакции с алкильными, так и пероксидными макрорадикалами, причем в окисленном ПП, содержащем РООН-группы, обе реакции усиливаются (рис. 4). Для процесса, инициированного РООН-группами, отношение констант $f k_1'/k_1 \gamma$ для хинона IV составляет 22 500 кг·кПа/моль и $f k_1/k_2 [RH] = 200$ кг/моль, а для хинона V соответственно 6500 кг·кПа/моль и 40 кг/моль. Для процесса, инициированного ПБ, для хинона IV $f k_1'/k_1 \gamma = 3100$ кг·кПа/моль, $f k_1/k_2 [RH] \approx 20$ кг/моль, для хинона V соответственно 600 кг·кПа/моль и ≈ 15 кг/моль.

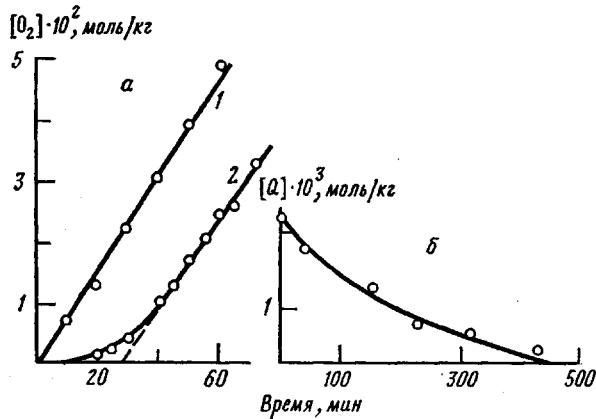


Рис. 5. Кинетика поглощения O_2 ПП в присутствии ПБ ($v_a = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) и одиночных РООН-групп ($0,206$ моль/кг) без хинона (1) и в присутствии $5,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг хинона IV (2) (а) и кинетика расходования хинона IV в ПП, содержащем $0,206$ моль/кг одиночных РООН-групп, без инициатора ПБ (б)

Чтобы выяснить, связано ли такое повышение эффективности хинонов только с гидропероксидными группами или с наличием других групп, накапливающихся в ПП в ходе его окисления, гидропероксидные группы, окисленного ПП ($0,33$ моль/кг) были разрушены обработкой спиртовым раствором КІ и проведены опыты по окислению такого ПП с инициатором ПБ и хиноном V. Опыты показали, что окисление такого образца ПП тормозится хиноном V даже несколько слабее, чем неокисленного ПП. Следовательно, повышение эффективности тормозящего действия хинонов обусловлено именно гидропероксидными группами.

Стехиометрия обрыва цепей была изучена на примере хинона IV, за расходованием которого следили спектрофотометрически.

Без инициирующих добавок (ПБ и РООН-групп) этот хинон, введенный в ПП в концентрации $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, за 8 ч при 366 К в инертной атмосфере практически не расходуется. В присутствии ПБ или РООН-групп скорость расходования хинона IV линейно возрастает с увеличением его концентрации в полимере. Уравнение скорости расходования хинона IV имеет вид

$$v_x = v_x^0 + k_x [Q][\Pi], \quad (5)$$

где Π —ПБ или РООН, v_x^0 —соответствует скорости расходования хинона IV по реакции со свободными радикалами. Константа скорости $k_x = 1,1 \cdot 10^{-4}$ кг/моль·с. для РООН-групп и $1,7 \cdot 10^{-3}$ кг/моль·с. для ПБ. Торможение стильбенхиноном образования активных пероксидов при автокислении октена-2 было отмечено в работе [17]. В окисленном ПП при $[POOH]_0 = 0,127$ моль/кг ($v_a = 1,3 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) $v_x^0 = 6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с и $f = v_a/v_x^0 = 20$. В присутствии ПБ ($0,062$ моль/кг, $v_a = 2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) $v_x^0 = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/кг·с и $f \approx 5$. Из сравнения полученных результатов следует, что в окисленном ПП одна молекула введенного хинона IV обры-

**Ингибиование фенолами и хинонами инициированного окисления ПЭНП и ПП
в твердой фазе при 366 К и $P_{O_2} = 100$ кПа**

$(k_i \text{ (ПБ в ПЭНП)} = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}, k_i \text{ (ПБ в ПП)} = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$
в ПЭНП [РООН] = 0,053 моль/кг, в ПП [РООН] = 0,31 моль/кг, концентрация
гидропероксида кумиля 0,057 моль/кг)

Полимер	Инициатор	$v_i \cdot 10^4$, моль/кг·с	Ингибитор	$[InH]_0 \cdot 10^3$, моль/кг·с	$\pi \cdot 10^{-3}$	$v^{***} \cdot 10^6$, моль/кг·с	f	v/v^0
ПЭНП	ПБ	2,8	—	—	—	1,3	—	—
	ПБ	2,8	I	2,7	2,5	0,8	2,6	0,61
	ПБ	2,8	I	5,6	4,8	0,3	2,4	0,23
	РООН	2,8	—	—	—	0,3	—	—
	ПБ + РООН	3,0	—	—	—	1,6	—	—
	ПБ + РООН	3,0	I	5,6	5,4	0,7	2,9	0,43
	ПБ	2,8	II	5,6	3,8	0,7	1,8	0,53
	ПБ	2,8	I+II	2,7+2,9	3,7	0,45	1,3	0,34
	ПБ	2,8	III	5,6	—	1,30	—	1,0
	ПБ	3,2	—	—	—	1,30	—	—
	ПБ	3,2	IV	1,3	—	1,1	—	0,85
	ПБ + РООН	3,4	IV	1,3	—	1,0	—	0,77
ПП	РООН	3,1	—	—	—	2,8	—	—
	РООН	3,1	II	0,23	2,4	1,3	33	0,46
	РООН *	3,1	II	—	—	2,0	—	—
	РООН *	3,1	II	0,23	2,7	0,8	36	0,40
	ПБ + ГК **	2,8	—	—	—	1,8	—	—
	ПБ + ГК	2,8	II	2,6	2,1	1,35	2,2	0,75

* $P_{O_2} = 33$ кПа. ** Гидропероксид кумиля. *** v присутствии фенолов I и II указаны после периода индукции τ .

вает до 20 цепей, в то время как в отсутствие РООН-групп она обрывается ≈ 5 цепей. Оценим f из опытов по окислению ПП. При введении $4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг хиона IV в окисленный ПП ($v_a = 2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с) процесс окисления оказывается заингибиованным в течение ~ 80 мин (рис. 1, прямая 2), причем скорость поглощения O_2 за это время не имеет тенденции к росту. Доля линейного обрыва цепей на ингибиторе составляет $\approx 0,8$. Оценка f по формуле (2) дает $f \approx 24$, что согласуется с $f=20$, вычисленным по скорости расходования хиона IV.

Для сравнения, аналогичные опыты были проведены с окисленным ПЭНП, содержащим гидропероксидные группы ([РООН] = 0,053 моль/кг). Полученные результаты приведены в таблице. Как видно, наличие РООН-группы в окисленном ПЭНП практически не влияет ни на увеличение коэффициента f для фенолов I и II, ни на усиление антиокислительной активности хинонов III и IV. Этим окисление ПЭНП отличается от окисления ПП. При окислении ПЭНП образуются одиночные гидропероксидные группы, в то время как в ПП образуются главным образом блочные. Для выяснения роли блочных гидропероксидных групп в увеличении f для хинонов аналогичные опыты были проведены с ПП, который был окислен в кумоле и содержал одиночные гидропероксидные группы.

При 366 К скорость окисления такого ПП, содержащего 0,206 моль/кг одиночных гидропероксидных групп, равна $4,0 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с. Вычисленная по скорости окисления v_x составляет $6,0 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с. При данной концентрации гидропероксидных групп начальная скорость расходования хиона IV составляет $v_x = 5 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с (рис. 5). Скорость расходования хиона IV по реакции с радикалами v_x^0 оценивали по разности между общей скоростью расходования хиона IV и скоростью его расходования по реакции с гидропероксидными группами: $v_x^0 = v_x - k_x [Q][POOH]$. При $[Q] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг и $[POOH] = 0,206$ моль/кг $v_x^0 \approx 1,4 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·с, что соответствует $f \approx 4$. Опыты по окислению ПП с [РООН] = 0,206 моль/кг были проведены также в присутствии инициатора ПБ с $v_i = -2,8 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с. Как видно из рис. 5, хион IV в концентрации $5,1 \cdot 10^{-3}$ моль/кг сдерживает инициированное окисление ПП в течение ~ 30 мин, что соответствует $f \approx 1$, после чего скорость поглощения O_2 возрастает до значения, характерного для неингибиированного окисления. Таким образом, именно структура полимерных гидропероксидных групп

определяет эффективность тормозящего действия хинонов: биядерные хиноны в присутствии блочных гидропероксидных групп приобретают способность к многократному обрыву цепей, причем обрыв цепей происходит более интенсивно. Вероятно, это вызывается способностью β -гидропероксидных радикалов вступать с биядерными хинонами и возникающими из них феноксильными радикалами в повторяющийся цикл реакций, что приводит к многократному обрыву цепей. Этот механизм, видимо, ответствен за многократный обрыв цепей в окисляющемся ПП при введении биядерных хинонов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 837.
2. Левантовская И. И., Гурьянова В. В., Коварская Б. М., Слоним И. Я. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 5, с. 1043.
3. Иванов К. И., Куликовская Т. Н., Савинова В. К., Панфилова Е. С., Шаховская В. П., Семенова М. Г. Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 4, с. 851.
4. Taimr L., Pivcova H., Pospisil J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1972, v. 37, № 6, p. 1912.
5. Buben I., Pospisil J. Collect. Czechosl. Chem. Commun., 1975, v. 40, № 4, p. 987.
6. Зайченко Л. П., Новоселова Л. В., Бабель В. Г., Проскуряков В. А. Ж. прикл. химии, 1971, т. 18, № 3, с. 261.
7. Cook C. D. J. Organ. Chem., 1953, v. 18, № 3, p. 261.
8. Ясина Л. Л., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 8, с. 1411.
9. Zolotova N. V., Denisov E. T. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 11, p. 3311.
10. Цепалов В. Ф., Шляпникова В. Я. Докл. АН СССР, 1959, т. 124, № 4, с. 883.
11. Coppinger G. M. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 20, № 2, p. 501.
12. Kharasch M. S., Joshi B. S. J. Organ. Chem., 1957, v. 22, № 11, p. 1435.
13. Cook C. D., Nash N. G., Flanagan H. R. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 7, p. 1783.
14. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
15. Шилов Ю. Б., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1736.
16. Денисов Е. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 2, с. 328.
17. Субботин С. А., Зыкова С. К., Столяров Б. В. Ж. прикл. химии, 1963, т. 36, № 4, с. 875.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20.III.1983

MULTIPLE CHAIN TERMINATION BY BINUCLEAR QUINONES IN OXIDIZED POLYPROPYLENE CONTAINING HYDROPEROXIDE GROUPS

Shilov Yu. B., Denisov Ye. T.

Summary

The inhibiting action of some binuclear quinones on oxidation of PP and PE in solid phase in regime of initiated oxidation at 366 K has been studied. Quinones terminate chains following the reaction both with alkyl and peroxide macroradicals. In preliminary oxidized PP the antioxidative activity of quinones is sharply enhanced and the effective stoichiometric coefficient of inhibition is increased from 5 up to 20.