

УДК 541.64:542.943:546.21

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КИСЛОРОДОМ ФЕНОЛЬНЫХ
СТАБИЛИЗАТОРОВ ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ
ПОЛИМЕРОВ**

Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Зайков Г. Е.

Изучена кинетика расходования пространственно-затрудненных фенолов: три-*трет*-бутилфенола, ионола и бисфенола 2246 в инертном растворителе хлорбензоле и в окисляющемся ПП при 130°. Показано, что основным процессом, определяющим расход фенолов в этих условиях, является их прямое окисление кислородом.

Вопрос о роли прямого взаимодействия фенольных антиоксидантов с молекулярным кислородом имеет принципиальное значение для теории ингибированного окисления. Рассматриваемая реакция не только снижает период индукции, но и увеличивает скорость окисления полимера и интенсивность деструктивных процессов в периоде индукции.

В принципе ясно, что весьма слабая и химически активная связь O—H в фенолах может сравнительно легко окисляться кислородом. Однако вопрос о том, каков реальный вклад этой реакции в процесс ингибированного окисления, остается спорным. В работе [1] сделан вывод о незначительной роли прямого окисления фенольных стабилизаторов. Имеется и противоположная точка зрения — взаимодействие антиоксидантов с кислородом практически определяет кинетику их расходования в ходе ингибированного окисления полиолефинов при температурах порядка 200° [2, 3].

Непосредственная количественная информация о кинетике окисления фенольных соединений в неполярных средах крайне ограничена (таблица). Она относится практически лишь к монозамещенным фенолам, а также к нафтолам, которые реально не применяются для стабилизации полимеров. В указанных работах экспериментальные данные обрабатывались в предположении, что процесс окисления описывается реакцией



Настоящая работа посвящена изучению окисления реальных антиоксидантов — 2,4,6-триалкилированных фенолов в химически инертном растворителе — хлорбензоле при 130°. Эти данные сопоставлены с кинетикой их расходования в окисляющемся твердом ПП. Параллельно исследовано окисление 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола (ТТБФ) в расплаве при 140–170°.

Фенолы: ТТБФ, 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол (ионол), 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-*трет*-бутилфенол (бисфенол 2246), разрушитель гидроперекиси дилаурилтиоципропионат (ДЛТ) и инициатор ДАК очищали перекристаллизацией. Хлорбензол «для хроматографии» использовали без дополнительной очистки. Кумол очищали по методике, описанной в работе [7]. Тщательно очищенный изотактический ПП марки «Morlen» с характеристической вязкостью в декалине при 135° 1,53 дл/г и степенью кристалличности 60% использовали в виде мелкодисперсного порошка с размером частиц $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ см. Перед опытом ПП прогрели в вакууме при 145° в течение 2 ч для разложения следов гидроперекиси. Низкомолекулярные добавки в ПП вводили из растворов в бензоле, как описано в работе [8].

Окисление проводили в запаянных ампулах при давлении кислорода 230 мм рт. ст. и 130° в условиях, исключающих переокисление низкомолекулярных веществ. Температуру в термостате поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$ с помощью регулятора ВРТ-1.

Концентрацию фенолов в ПП и хлорбензоле определяли по величине периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ модельной цепной реакции окисления кумола при 60°, инициирован-

Эффективные константы скорости окисления фенолов

Фенол	Среда	$\lg k_0$, л/моль·с	E, кДж/моль	k (180°) л/моль·с	Литература
<chem>C6H5OH</chem>	Бензол	$7,0 \cdot 10^{12}$	146,3	$3,6 \cdot 10^{-5}$	[4]
<chem>Oc1ccc(C)cc1</chem>	»	$3,0 \cdot 10^{11}$	133,8	$3,3 \cdot 10^{-4}$	[4]
<chem>Oc1ccc(OC)cc1</chem>	»	$7,5 \cdot 10^9$	112,9	$7,5 \cdot 10^{-4}$	[4]
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	»	$2,8 \cdot 10^5$	58,5	$4,7 \cdot 10^{-2}$	[5]
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	»	$1,6 \cdot 10^{10}$	108,7	$3,3 \cdot 10^{-3}$	[5]
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Хлорбензол	—	—	$9,5 \cdot 10^{-4}$ (120°)	[6]
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Хлорбензол	—	—	$4,3 \cdot 10^{-4}$ (130°)	Настоящая работа
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Расплав	340	54,3	$1,8 \cdot 10^{-3}$ (130°)	
<chem>Oc1ccc(C)cc1</chem>	Хлорбензол	—	—	$1,1 \cdot 10^{-4}$ (130°)	То же
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	»	—	—	$2,2 \cdot 10^{-4}$ (130°)	То же
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	Бензол	$2,2 \cdot 10^9$	104,5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	[4]
<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	»	$4,5 \cdot 10^{10}$	121,2	$4,2 \cdot 10^{-4}$	[4]

ного ДАК [7], используя капиллярную манометрическую установку [8]. Предварительно было показано, что фенолы в ходе опыта полностью вымываются из ПП и что ДЛТ, а также полимер не влияют на результаты измерений. Концентрацию фенола в образце ПП рассчитывали по формуле

$$[\text{PhOH}] = \frac{m_1 w_n \tau_{\text{инд}}}{f m_2 0,4},$$

где m_1 и m_2 — массы кумола и образца полимера соответственно, w_n — скорость иницирования (при 60° w_n (моль/л·с) = $1,2 \cdot 10^{-5}$ [ДАК] [9]); 0,4 — коэффициент пересчета концентрации фенола на аморфную часть; f — стехиометрический коэффициент ингибирования¹. Последняя величина равна $2,0 \pm 0,1$ для ТТБФ и ионола, $4,0 \pm 0,2$ для бисфенола 2246 в соответствии с работой [10].

Процент превращения при окислении ТТБФ в расплаве определяли спектрофотометрически в растворе после смывания содержимого ампулы известным количеством *n*-гептана. При низких степенях окисления и температурах >140° практически единственным конденсированным продуктом окисления ТТБФ является 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинон (Q) [11]. Спектры поглощения окисленных образцов представляли собой наложение спектров исходного фенола и хинона (рис. 1). Для расчета концентрации хинона в растворах окисленного ТТБФ использовали соотношение, полученное в результате модельного наложения спектров фенола и хинона

$$[Q] = \frac{4,37D_1 - D_2}{6,09 \cdot 10^4},$$

где D_2 и D_1 — оптические плотности при $\nu = 3,8 \cdot 10^4$ и $4,0 \cdot 10^4$ см⁻¹ соответственно. При расчете полагали, что образование одной молекулы хинона соответствует окислению одной молекулы ТТБФ. Окисление расплава ТТБФ проводили при 140–170°. В этих условиях часть фенола находилась в паровой фазе, причем было показано, что в парах фенол окисляется с большей скоростью, чем в расплаве. Поэтому эксперименты проводили при таких отношениях навески фенола к объему ампулы, при которых окислением в паровой фазе можно было пренебречь.

На рис. 2 приведены кинетические кривые превращения ТТБФ в расплаве при различных температурах. Начальные скорости окисления со-

¹ В опыте реально определяется суммарная концентрация исходного антиоксиданта и являющихся ингибиторами продуктов его превращения.

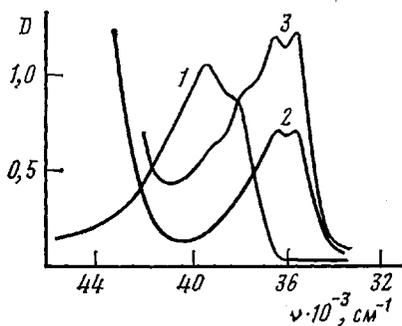


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения хинона (1), ТТБФ (2) и реакционной смеси (3) в гептане. 1 — $[Q]=5,02 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 — $[ТТБФ]=2,79 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 — $[ТТБФ]=5,7 \cdot 10^{-4}$; $[Q]=1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; степень превращения ТТБФ $\approx 3\%$

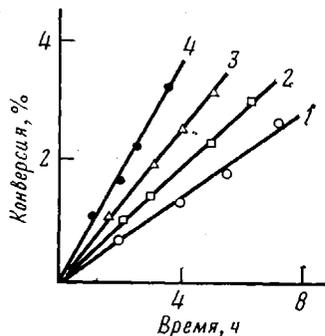


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика окисления ТТБФ в расплаве при 140 (1), 150 (2), 160 (3) и 170° (4)

ставляют $1,0 \cdot 10^{-4}$ (140°), $1,4 \cdot 10^{-4}$ (150°), $1,8 \cdot 10^{-4}$ (160°) и $2,6 \cdot 10^{-4}$ мол. % (170°). Рассчитанная из этих данных эффективная энергия активации окисления ТТБФ составляет 54 ± 4 Дж/моль.

На рис. 3–5 представлены кинетические кривые расходования фенолов в хлорбензоле и ПП при их начальной концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Видно, что начальные скорости расходования фенолов в химически инертном растворителе и полимере практически совпадают; сравнительно небольшие различия появляются только при значительных степенях превращения. Добавки ДЛТ практически не влияют на кинетику расходования фенолов в ПП. Это свидетельствует о том, что в условиях опытов концентрация гидроперекиси остается низкой и роль реакций с ее участием невелика. Отметим, что начальная скорость расходования ТТБФ в хлорбензоле и ПП при 130° ($8,5 \cdot 10^{-5}$ %/с) мало отличается от скорости его окисления в расплаве ($5,1 \cdot 10^{-5}$ %/с), значение которой получено экстраполяцией приведенных выше данных на 130°. Начальные скорости расходования ионола и бисфенола 2246 в хлорбензоле и ПП равны соответственно $4,5 \cdot 10^{-5}$ и $2,3 \cdot 10^{-5}$ %/с.

В работах [2, 3] вывод о том, что фенольные антиоксиданты в ходе ингибированного окисления расходуются главным образом в результате их прямого взаимодействия с кислородом, делается на основании того факта, что кинетика убыли концентрации фенолов описывается законом первого порядка. И полученные в настоящей работе кинетические кривые расходования ТТБФ в хлорбензоле и ПП, а также ионола и бисфенола 2246 в хлорбензоле спрямляются в координатах уравнения первого порядка по фенолу. В случае окисления систем ионол — ПП и бисфенол 2246 — ПП после замедленного начального участка расходование фенола ускоряется², и указанное спрямление наблюдается лишь начиная с некоторого момента времени. Само по себе расходование фенола по закону первого порядка не может служить доказательством его прямого окисления в условиях опытов. Как было показано в работе [12], в окисляющемся ПП фенол может расходоваться по первому порядку в результате протекания некоторых побочных реакций, например реакции феноксильных радикалов с окисляющимся субстратом. Однако определяющая роль окисления фенола в процессе его расходования подтверждается установленным в настоящей работе фактом независимости скорости расходования фенола от природы среды. Аналогичный результат был получен ранее в работе [4]: скорости расходования α -нафтола в бензоле и циклогексане в атмосфере кислорода при 150° практически совпадали.

Чтобы полученные данные о кинетике окисления фенолов можно было

² Ранее такой характер расходования бисфенола 2246 наблюдали в расплаве ПЭ [2].

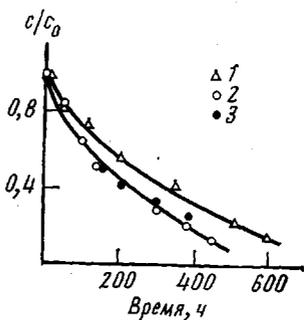


Рис. 3

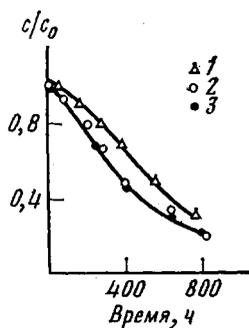


Рис. 4

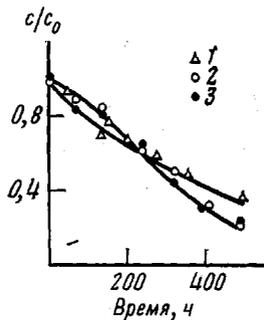


Рис. 5

Рис. 3. Кинетика расходования ТТБФ при 130° в хлорбензоле (1), ПП (2), ПП с 10^{-2} моль/кг ДЛТ (3)

Рис. 4. Кинетика расходования фенола при 130° в хлорбензоле (1), ПП (2), ПП с 10^{-2} моль/кг ДЛТ (3)

Рис. 5. Кинетика расходования бисфенола 2246 при 130° в хлорбензоле (1), ПП (2), ПП с 10^{-2} моль/кг ДЛТ (3)

сопоставить с известными в литературе, из начальных скоростей расходования фенолов оценены эффективные константы скорости их взаимодействия с кислородом, как и в работах [4, 5] в предположении, что процесс описывается реакцией (1). Концентрацию кислорода в хлорбензоле рассчитывали по данным работы [13]; в условиях опытов эта величина составляет $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Такое же значение было принято для концентрации кислорода в расплаве ТТБФ. Соответствующие данные приведены в таблице.

Обратим внимание прежде всего на то, что экспериментально найденные аррениусовские параметры изменяются в необъяснимо широких пределах и едва ли реально относятся к элементарному акту реакции (1). Вызывают сомнения и абсолютные значения k_1 . Реакция (1) сильно эндотермична. Ее тепловой эффект равен

$$q_1 = D_{\text{OH}}(\text{HO}_2) - D_{\text{OH}}(\text{PhOH}),$$

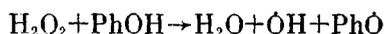
где $D_{\text{OH}}(\text{HO}_2)$ и $D_{\text{OH}}(\text{PhOH})$ — прочности связей О—Н в радикале HO_2 (196,5 кДж/моль [14]) и в молекуле фенола. Энергия активации E_1 не может быть, очевидно, меньше величины ($-q_1$). Предэкспоненциальный множитель рассматриваемой реакции, по-видимому, близок к 10^9 л/моль·с [15]. Таким образом, температурная зависимость k_1 должна приближенно описываться выражением

$$\lg k_1 (\text{л/моль} \cdot \text{с}) \approx 9 - (D_{\text{OH}}(\text{PhOH}) - 1,965 \cdot 10^5 / 2,3RT)$$

Оцененные с помощью этого выражения константы скорости k_1 оказываются на несколько порядков ниже значений, приведенных в таблице. Так, для незамещенного фенола $D_{\text{OH}}(\text{PhOH}) \approx 369,1$ кДж/моль, $E_1 = 171,4$ кДж/моль и $k_1(180^\circ) \approx 1 \cdot 10^{-11}$ л/моль·с; для ТТБФ $D_{\text{OH}}(\text{PhOH}) = 338,6$ кДж/моль, $E_1 = 142,1$ кДж/моль и $k_1(180^\circ) \approx 4 \cdot 10^{-8}$ л/моль·с.

Рассмотрим возможные причины этого противоречия.

При окислении фенолов образуются перекисные соединения (H_2O_2) [5], а если соответствующие феноксильные радикалы достаточно стабильны, то и хинолидные перекиси [11]. Они служат дополнительным источником свободных радикалов, что должно существенно ускорять процесс окисления. Свободные радикалы возникают или при термическом разложении перекисей (для хинолидных перекисей этот процесс количественно исследован в работе [16]), или при взаимодействии перекисей, прежде всего H_2O_2 [5] с фенолом



Так или иначе речь идет о сложном цепном процессе окисления³

Известно [11], что фенолы очень быстро окисляются в щелочных растворах уже при комнатной температуре. В этих условиях с кислородом непосредственно взаимодействуют фенолят-ионы



В неполярных средах гетеролитическая диссоциация фенолов с образованием PhO^- происходит в очень малой степени, однако реакция (1a) вследствие ее высокой эффективности может оказаться основным каналом окисления.

В образцах некоторых фенолов содержатся феноксильные радикалы в довольно значительной концентрации даже в отсутствие внешних инициаторов. Например, в бензольных растворах ТТБФ при комнатной температуре $[\text{PhO}^\bullet] \approx 3 \cdot 10^{-5} [\text{PhOH}]$ [18]. В результате окисление фенолов может «запускаться» реакцией взаимодействия PhO^\bullet с кислородом, которая происходит достаточно быстро даже при комнатной температуре [11, 19].

Таким образом, при рассмотрении процесса окисления полимеров, ингибированного пространственно-затрудненными фенолами, априори исключать реакцию прямого окисления ингибитора нельзя. В отсутствие побочных реакций, когда фенол расходуется только на обрыв кинетических цепей, скорость его расходования близка к $w_0/2$, где w_0 — скорость зарождения цепей. Вклад прямого окисления фенола в общую скорость его расходования может быть охарактеризован параметром $2k_1[\text{O}_2][\text{PhOH}]/w_0$; необходимость учета окисления фенола возникает в том случае, когда этот параметр существенно отличен от нуля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 4, с. 823.
2. Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 181.
3. Торсуева Е. С., Богаевская Т. А., Сысоева Н. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 525.
4. Денисова Л. Н., Денисов Е. Т., Метелица Д. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, вып. 8, с. 1657.
5. Николаевский А. Н., Филиппенко Т. А., Кучер Р. В. Журн. орган. химии, 1980, т. 16, № 2, с. 331.
6. Мазалецкая Л. И., Карпухина Г. В., Комиссарова Н. Л., Белостоцкая И. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 3, с. 505.
7. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиотровский К. Б. Порядок тестирования химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов. Черноголовка, 1976, 35 с. (Препринт/ОИХФ АН СССР).
8. Шанина Е. Л., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 18, № 5, с. 1160.
9. Цепалов В. Ф., Коцуба Е. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, вып. 6, с. 1220.
10. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1261; № 6, с. 1395.
11. Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972.
12. Рогинский В. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1808.
13. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. Справочник по растворимости. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1, кн. 1, с. 569.
14. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974.
15. Бенсон С. Термохимическая кинетика. М.: Мир, 1971.
16. Roginski V. A., Dubinski V. Z., Shlyaphikowa I. A., Miller V. B. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 11, p. 1043.
17. Дубинский В. З., Беляков В. А., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, вып. 1, с. 51.
18. Рогинский В. А., Беляков В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, вып. 9, с. 1980.
19. Рубцов В. И., Рогинский В. А., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 446.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
4.II.1985

³ В некотором смысле моделью рассматриваемого процесса является окисление стабильного феноксильного радикала гальваниоксида [17], которое идет по цепному механизму с автоускорением, обусловленным накоплением хинолидных перекисей.

ON INTERACTION OF PHENOL STABILIZERS
WITH OXYGEN DURING INHIBITED OXIDATION OF POLYMERS

Shanina Ye. L., Roginskii V. A., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

Kinetics of consumption of sterically hindered phenols: tri-*tert*-butylphenol, ionol and bisphenol-2246 in inert solvent (chlorobenzene) and oxidized PP at 130° has been studied. The practical coincidence of initial rates of consumption in these two cases points out the direct oxidation by oxygen being the main process affecting the consumption of phenols in these conditions. The possible reasons of high rates of oxidation of phenols are discussed.