

УДК 542.943:678.742

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Б. ШИЛОВ, Р. М. БАТТАЛОВА, Е. Т. ДЕНИСОВ

РЕГЕНЕРАЦИЯ ИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 VII 1972)

Ингибиторы тормозят цепной процесс окисления, обрывая цепи по реакции со свободными радикалами. Обычно одна молекула ингибитора (фенола, ароматического амина) обрывает две цепочки (¹). Особый интерес представляют такие случаи, когда одна молекула ингибитора многократно участвует в обрыве цепей, т. е. стехиометрический коэффициент ингибирования $f \gg 1$. Такое явление установлено при окислении спиртов для ароматических аминов, и обусловлено оно регенерацией амина в акте обрыва при взаимодействии аминного радикала с оксиперекисным радикалом спирта (²).

Иминоксильные радикалы $\text{In}^\cdot$ хорошо зарекомендовали себя как стабилизаторы полимеров (³). В окисляющих углеводородах $\text{In}^\cdot$ тормозит окисление, реагируя с алкильными радикалами (^{4, 5}). В полимерах детальный механизм их тормозящего действия не исследовался. В работе (⁶) показано, что в расплавленном полипропилене (ПП) при 200° тормозит окисление продукт превращения $\text{In}^\cdot$.

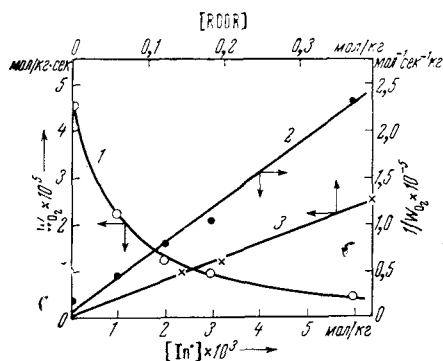


Рис. 1

Рис. 1. Окисление ПП при 114° с перекисью кумила ROOR и иминоксильным радикалом. 1 — зависимость W_{O_2} от $[\text{In}^\cdot]$ при $W_i = 8,1 \cdot 10^{-7}$ мол/кг·сек; 2 — зависимость W_{O_2} от $[\text{In}^\cdot]$ в тех же опытах; 3 — зависимость W_{O_2} от ROOR при $[\text{In}^\cdot] = 3 \cdot 10^{-3}$ мол/кг

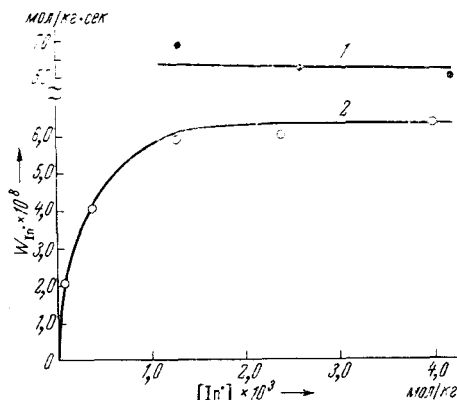


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $W_{\text{In}^\cdot}$ от $[\text{In}^\cdot]$ в ПП при 114° и $W_i = 8,1 \cdot 10^{-7}$ мол/кг·сек. 1 — в атмосфере аргона; 2 — при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм.

В настоящей работе были изучены кинетические закономерности окисления изотактического ПП в присутствии $\text{In}^\cdot$ — 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксиперидин-1-оксила и установлен многократный обрыв цепей на радикале $\text{In}^\cdot$ из-за его регенерации в условиях окисления. Изотактический ПП с молекулярным весом 280 000 в виде порошка окислялся при 114°. Скорость окисления измерялась манометрически по поглощению кислорода. Методика приготовления образцов ПП, содержащих перекись кумила

(инициатор) и ингибитор, приведена в работе (7). Концентрация $\text{In}^{\cdot}$ измерялась на э.п.р. спектрометре ЭПА; стандартом служил монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, прикрепленный к ампуле. Ошибка анализа 7%.

Опыты показали, что $\text{In}^{\cdot}$ тормозит инициированное окисление ПП. При $[\text{In}^{\cdot}] = 3 \cdot 10^{-3}$ мол/кг W_{O_2} уменьшается в 5 раз по сравнению с неингибированным окислением (рис. 1). Длительность тормозящего действия $\text{In}^{\cdot}$ намного превышает теоретически рассчитанный период торможения $t =$

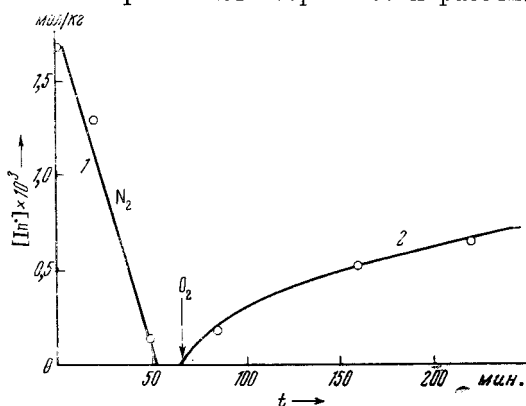


Рис. 3. Кинетика расхода $\text{In}^{\cdot}$ в атмосфере аргона (1) и накопление $\text{In}^{\cdot}$ после выпуска O_2 (2, момент выпуска отмечен стрелкой) в ПП при 114° и $W_i = 8,1 \cdot 10^{-7}$ мол/кг·сек

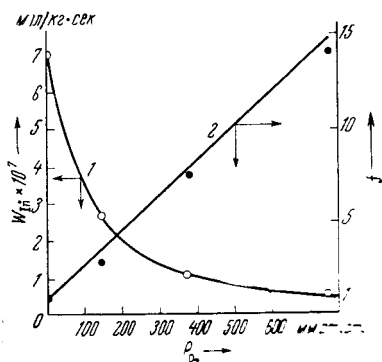


Рис. 4. Зависимость $W_{\text{In}^{\cdot}}$ (1) и W_{O_2} (2) от P_{O_2} в ПП при 114° . $W_i = 8,1 \cdot 10^{-7}$ мол/кг·сек и $[\text{In}^{\cdot}] = 1,4 \cdot 10^{-3}$ мол/кг

$= [\text{In}^{\cdot}]_0 / W_i$. Измерение скорости расхода $\text{In}^{\cdot}$ показало, что при окислении ПП $W_{\text{In}^{\cdot}} \ll W_i$, где $W_{\text{In}^{\cdot}} = \lim W_{\text{In}^{\cdot}}$ при $[\text{In}^{\cdot}] \rightarrow \infty$, т. е. в тех условиях, когда все цепи обрываются на иминоксильных радикалах (рис. 2). В отсутствие O_2 , однако, $W_{\text{In}^{\cdot}} \approx W_i$ (константа скорости образования радикалов из перекиси кумила была измерена по расходованию α -нафтола при 114° $k_i = 5,4 \cdot 10^{-6}$ кг/моль·сек). Таким образом, $\text{In}^{\cdot}$ тормозит окисление твердого ПП, обеспечивая многократный обрыв цепей.

Для того чтобы проверить, не является ли многократный обрыв цепей результатом регенерации $\text{In}^{\cdot}$ в ходе окисления, был проведен следующий опыт. Образец ПП, содержащий инициатор и $\text{In}^{\cdot}$, выдерживался в атмосфере аргона в течение часа. За это время все иминоксильные радикалы израсходовались (рис. 3). Затем в реактор впустили кислород, и в ПП стал накапливаться $\text{In}^{\cdot}$, т. е. в окисляющемся ПП действительно происходит регенерация $\text{In}^{\cdot}$ из продукта его реакции с алкильными макрорадикалами. Измерения при разных парциальных давлениях кислорода показали, что $f = W_i / W_{\text{In}^{\cdot}} = 1$ при $P_{\text{O}_2} = 0$ и линейно растет с ростом P_{O_2} : при $P_{\text{O}_2} = 1$ атм. $f = 14$ (рис. 4). Изучение кинетики ингибированного окисления ПП показало, что $W_{\text{O}_2} \approx [\text{инициатор}] \cdot P_{\text{O}_2} \cdot [\text{In}^{\cdot}]^{-1}$. Такая зависимость свидетельствует о том, что обрыв цепей лимитируется реакцией макрорадикала ПП с $\text{In}^{\cdot}$. Образующийся по этой реакции продукт по реакции с перекисным радикалом образует снова радикал $\text{In}^{\cdot}$. Таким образом, происходит регенерация иминоксильного радикала и его многократное участие в обрыве цепей.

Филиал Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
23 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971, стр. 110.
- ² Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, 11, 312 (1970).
- ³ Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, М., 1970, стр. 92.
- ⁴ М. С. Хлопьянкина, А. Л. Бучаченко и др., Кинетика и катализ, 6, 394 (1965).
- ⁵ I. T. Brownlie, K. U. Ingold, Canad. J. Chem., 45, 2427 (1967).
- ⁶ Л. Л. Ясина, В. Б. Миллер и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1481.
- ⁷ Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А9, 1812 (1969).