

В. З. ДУБИНСКИЙ, В. А. РОГИНСКИЙ, В. Б. МИЛЛЕР

**О РОЛИ ХИНОЛИДНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ,  
ИНГИБИРОВАННОМ ФЕНОЛАМИ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 28 XI 1974)

Эффективность фенольных антиоксидантов определяется не только величиной константы  $k_7$  скорости реакции перекисного радикала с фенолом, но также кинетикой других реакций с участием фенола, феноксильных радикалов и молекулярных продуктов превращения антиоксиданта (<sup>1, 2</sup>). Одним из основных продуктов превращения фенольного антиоксиданта  $\text{InH}$  являются соединения типа  $\text{InO}_2\text{R}$  — хинолидные перекиси (ХП), в случае пространственно-затрудненных фенолов их выход достигает 100% при окислении низкомолекулярных углеводородов (<sup>1</sup>). До сих пор роль таких перекисей в процессах ингибированного окисления практически не

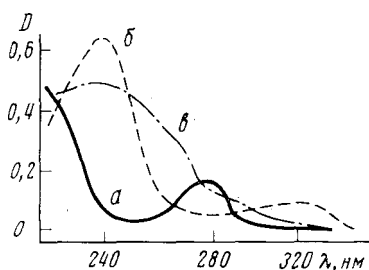


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения пленки ПП, содержащей ТТБФ и ЦПК: *a* — до окисления, *b* — после окисления в течение 90 мин. при 80° С, *c* — после разложения ХП в инертной атмосфере при 115° в течение 90 мин.

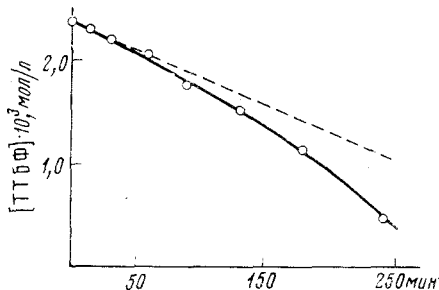


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика расходования ТТБФ при ингибированном окислении *n*-декана ( $T=125^\circ\text{C}$ ,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COOH}]=4,7 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{ТТБФ}]_0=2,4 \cdot 10^{-3}$  мол/л,  $P_{\text{O}_2}=150$  тор)

рассматривалась, хотя известно (<sup>3, 4</sup>), что ХП легко распадаются при нагревании.

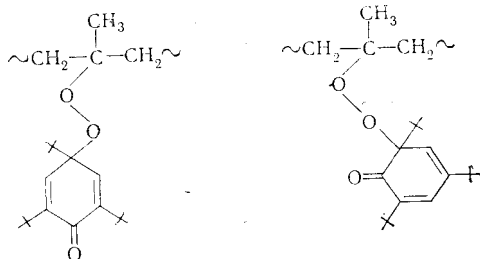
Кинетика разложения ХП подчиняется уравнению 1-го порядка. Так константа скорости распада бис-(1,3,5-три-трет.-бутилциклогекса-2,5-диен-4-он)-пероксида в растворах не зависит от концентрации и в кумоле равна  $2,9 \cdot 10^{13} \text{exp}(-29500 \pm 1000/RT)$  сек<sup>-1</sup>. Указанная ХП инициирует при 50—75° С окисление кумола, причем вероятность выхода из клетки активных радикалов близка к 1. Эффективным инициатором окисления является также ХП, образующаяся при рекомбинации перекисного радикала кумола с 2,4,6-три-трет.-бутилфенокислом\*.

Мы получили полимерную ХП ингибированным окислением пленки изотактического полипропилена (ПП) толщиной 170μ, содержащей 2,4,6-три-трет.-бутилфенол (ТТБФ). В качестве инициатора использовался дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК). Ингибитор и инициатор в кон-

\* Более подробные данные будут опубликованы в Известиях АН СССР (сер. хим.).

центрациях  $6,5 \cdot 10^{-3}$  и  $2,0 \cdot 10^{-2}$  мол/кг соответственно вводились в пленку III из раствора в *n*-гептане. Затем растворитель удалялся в вакууме при комнатной температуре и пленка окислялась кислородом воздуха при  $80^\circ \text{C}$  в течение 1,5 час. За расходом ТТБФ и накоплением перекиси, а также за кинетикой ее разложения следили спектрофотометрически на приборе «Specord».

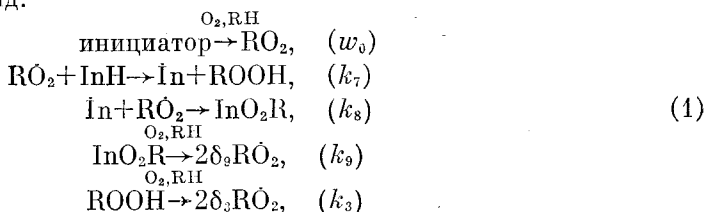
При окислении наблюдается исчезновение максимума при  $\lambda=280$  нм, соответствующего фенолу, и появляются две новых полосы с максимумом при  $\sim 240$  и  $\sim 315$  нм, характерных соответственно для пара- и орто-хинолидных перекисей (<sup>5</sup>) (рис. 1а, б). Для доказательства того, что XII «пришита» к полимеру, окисленные пленки отмывали в *n*-гептане в условиях, обеспечивающих полное вымывание низкомолекулярных XII. Полученные перекиси имеют, по-видимому, следующую структуру:



При нагревании пленки III, содержащей XII, в инертной атмосфере максимумы при  $\sim 240$  и  $\sim 315$  нм исчезают и появляется новый максимум при 253 нм, который соответствует 2,6-ди-трет.-бутил-1,4-бензохинону — характерному продукту распада XII (рис. 1в). Перекись распадается по закону первого порядка. При  $115^\circ \text{C}$  константа скорости ее разложения равна  $2,3 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>.

Обсудим некоторые кинетические следствия, связанные с распадом XII при ингибированном окислении.

Иницированное окисление. Рассмотрим простейший случай, когда концентрация ингибитора настолько велика, что можно пренебречь квадратичной гибелью  $\text{RO}_2$  и реакцией продолжения цепи  $\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}$ . При достаточно большом давлении кислорода кинетическая схема имеет вид:



Здесь  $\delta_2$  и  $\delta_3$  — вероятности выхода радикалов из клетки. Мы пренебрегаем всеми процессами гибели In кроме рекомбинации с  $\text{RO}_2$ . Такой случай, по-видимому, реален, если InH — ТТБФ или другой пространственно-затрудненный фенол. При  $k_9 \gg k_3^*$  и  $k_3[\text{ROOH}] \ll w_0$  можно записать:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{RO}_2]}{dt} &= w_0 + 2k_9\delta_3[\text{InO}_2\text{R}] - k_7[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_8[\text{RO}_2][\text{In}], \\
 \frac{d[\text{In}]}{dt} &= k_7[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_8[\text{RO}_2][\text{In}],
 \end{aligned}$$

\* Например, при  $125^\circ \text{C}$  контакта скорости разложения XII — бис(1,3,5-три-трет.-бутилциклогекса-2,5-диен-4-он)-пероксида равна  $8,3 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, что более чем в 100 раз превышает соответствующие константы для алкилгидроперекисей (<sup>6</sup>).

$$\begin{aligned} \frac{d[\ln \text{O}_2\text{R}]}{dt} &= k_8[\text{RO}_2][\text{In}] - k_9[\text{In O}_2\text{R}], \\ -\frac{d[\ln \text{H}]}{dt} &= k_7[\text{RO}_2][\text{In H}]. \end{aligned} \quad (2)$$

Решая систему уравнений (2) в квазистационарном приближении ( $\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = 0$  и  $\frac{d[\text{In}]}{dt} = 0$ ) при  $\delta_0 = 1$ , получаем для кинетики расходования ингибитора:

$$[\text{InH}] = [\text{InH}]_0 - \frac{w_0 t}{2} \left( 1 + \frac{k_9 t}{2} \right). \quad (3)$$

Если член  $k_9 t / 2$  существенно отличается от нуля, скорость расходования InH будет увеличиваться во времени.

Такой случай, по-видимому, реализуется при окислении *n*-декана в присутствии ТТБФ, иницированного гидроперекисью трет.-бутила при 125° С (рис. 2) \*. Полученные данные позволяют оценить величину  $k_9$ . Дополнительное расходование фенола за счет распада XII:

$$\Delta[\text{InH}] = [\text{InH}]_0 - [\text{InH}] - \frac{w_0 t}{2} = \frac{k_9 w_0 t^2}{2}. \quad (4)$$

В нашем случае  $w_0 = 9,1 \cdot 10^{-8}$  мол/л·сек и  $[\text{InH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-3}$  мол/л; при  $t = 1,5 \cdot 10^4$  сек  $\Delta[\text{InH}] = 0,7 \cdot 10^{-3}$  мол/л, откуда из формулы (4)  $k_9 \approx 1,3 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>, что не сильно отличается от константы скорости разложения бис-(1,3,5-три-трет.-бутилциклогекса-2,5-диен-4-он)-(трет.-бутил) - пероксида при этой температуре.

Описанное явление может приводить к некоторым ошибкам при определении скорости иницирования процесса окисления методом ингибиторов. Скорость иницирования  $w_0$  и период индукции  $t_{\text{и}}$  окисления, ингибиторованного пространственно-затрудненным фенолом, для которого коэффициент ингибирования равен 2<sup>(2)</sup>, связаны известным соотношением  $w_0 = 2k_0\delta_0[rr] = 2[\text{InH}]_0/t_{\text{и}}$ , где  $[rr]$  — концентрация инициатора,  $k_0$  и  $\delta_0$  — константа скорости его разложения и вероятность выхода радикалов из клетки. Разложение XII приводит к снижению  $t_{\text{и}}$ . Ошибка в определении  $t_{\text{и}}$  не превысит 10% при

$$\frac{[\text{InH}]_0}{[rr]} \leq 0,246 \frac{k_0\delta_0}{k_9}. \quad (5)$$

Анализ формулы (5) показывает, что значительных отклонений кинетики расходования InH от нулевого порядка следует ожидать только при использовании высокотемпературных инициаторов, когда  $k_0 \ll k_9$ .

**А в т о о к и с л е н и е.** Существенно большие эффекты могут наблюдаться при автоокислении. В этом случае  $w_0$  в схеме (1) относится к процессам зарождения радикалов ( $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \dot{\text{R}}$  и т. д.), не связанным с разложением предварительно введенного инициатора. Необходимо также учитывать образование радикалов в результате распада гидроперекиси. В приближении, которое уже использовалось при рассмотрении иницированного окисления, система дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{RO}_2]}{dt} &= w_0 + 2k_3\delta_3[\text{ROOH}] + 2k_9\delta_9[\text{InO}_2\text{R}] - \\ &\quad - k_7[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_8[\dot{\text{In}}][\text{RO}_2] = 0, \\ \frac{d[\dot{\text{In}}]}{dt} &= k_7[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_8[\dot{\text{In}}][\text{RO}_2] = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

\* За расходом ТТБФ следили спектрофотометрически. В спектрах поглощения продуктов окисления наблюдаются характерные максимумы XII и продукта ее разложения — 2,6-ди-трет.бутил-1,4-бензохинона.

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_7[\text{RO}_2][\text{InH}] - k_8[\text{ROOH}],$$

$$\frac{d[\text{InO}_2\text{R}]}{dt} = k_8[\text{RO}_2][\text{In}] - k_9[\text{InO}_2\text{R}],$$

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = k_7[\text{RO}_2][\text{InH}].$$

Решение системы (6) при  $\delta_3 = \delta_9 = 1$  дает для кинетики накопления перекисных соединений:

$$[\text{ROOH}] = \frac{w_0}{2k_3} \left\{ \frac{k_9 + \sqrt{k_3 k_9}}{2k_9} e^{\sqrt{k_3 k_9} t} + \frac{k_9 - \sqrt{k_3 k_9}}{2k_9} e^{-\sqrt{k_3 k_9} t} - 1 \right\}, \quad (7)$$

$$[\text{InO}_2\text{R}] = \frac{w_0}{2k_9} \left\{ \frac{k_9 + \sqrt{k_3 k_9}}{2\sqrt{k_3 k_9}} e^{\sqrt{k_3 k_9} t} - \frac{k_9 - \sqrt{k_3 k_9}}{2\sqrt{k_3 k_9}} e^{-\sqrt{k_3 k_9} t} - 1 \right\}, \quad (8)$$

а для расходования InH \*:

$$[\text{InH}] = [\text{InH}]_0 - \frac{w_0}{2} \left\{ \frac{(\sqrt{k_9} + \sqrt{k_3})^2}{2k_3 k_9} (e^{\sqrt{k_3 k_9} t} - 1) + \frac{(\sqrt{k_9} - \sqrt{k_3})^2}{2k_3 k_9} (e^{-\sqrt{k_3 k_9} t} - 1) - t \right\}.$$

На рис. 3 приведено численное решение последнего уравнения при  $w_0 = 10^{-9}$  мол/л·сек,  $k_3 = 5 \cdot 10^{-5}$  л/моль·сек и различных значениях  $k_9$ . Можно видеть, что скорость расходования InH сильно возрастает с ростом  $k_9$ . Кривая 3 рис. 3 соответствует соотношению  $k_9/k_3$  для случая окисления ПП при  $115^\circ \text{C}$ , ингибированного ТТБФ:  $k_9 = 2 \cdot 10^{-4}$  и  $k_3 = 5 \cdot 10^{-5}$  кг/моль·сек (7, 8). При  $[\text{InH}]_0 = 10^{-3}$  мол/кг разложение XII приводит к снижению  $t_n$  более чем в 3 раза по сравнению со случаем, когда  $k_9 = 0$ .

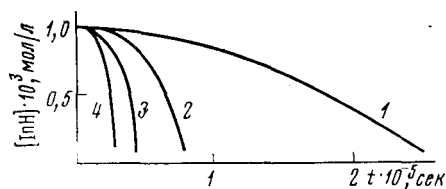


Рис. 3. Расчетные кривые расходования фенола в процессе автоокисления при различных значениях  $k_9$  (л/моль·сек): 1—0, 2— $5 \cdot 10^{-5}$ , 3— $2 \cdot 10^{-4}$ , 4— $5 \cdot 10^{-4}$

Таким образом скорость расходования фенольного антиоксиданта, а следовательно, и его эффективность может в значительной степени определяться свойствами соответствующей XII, в частности, скоростью ее распада в окисляющей системе. Другим фактором, от которого зависит роль XII в конкретной системе, является вероятность ее образования. Выше мы принимали, что феноксильные радикалы погибают исключительно в реакции с  $\text{RO}_2$ . Однако в общем случае с этой реакцией конкурируют другие процессы их гибели, например,  $\text{In} + \dot{\text{In}} \rightarrow \text{продукты}$ . Какая реакция будет преобладать, зависит от природы феноксильных радикалов, т. е. в конечном счете от строения антиоксиданта.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 XI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965. <sup>2</sup> Е. Т. Денисов, Усп. хим., т. 42, 361 (1973). <sup>3</sup> С. D. Cook, R. C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 6242 (1953). <sup>4</sup> В. Д. Походенко, В. А. Видзьял, Теоретич. и эксп. хим., т. 2, 234 (1966). <sup>5</sup> В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, М., 1972. <sup>6</sup> В. Л. Антоновский, Органические перекисные инициаторы, М., 1972. <sup>7</sup> N. V. Zolotova, E. T. Denisov, J. Polym. Sci., A1, v. 9, 3311 (1971). <sup>8</sup> I. C. W. Chien, H. Jabloner, J. Polym. Sci., A1, v. 6, 393 (1968).

\* При  $k_9 \rightarrow 0$  формула (9) переходит в  $[\text{InH}] = [\text{InH}]_0 - \frac{w_0 t}{2} \left( 1 + \frac{k_3 t}{2} \right)$ .