

В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковников, П. И. Левин

## О разложении гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене

В развившейся цепной реакции окисления твердого полимера основным источником свободных радикалов, ведущих цепь окисления, являются гидроперекисные группы; поэтому исследование кинетики и механизма термического разложения гидроперекисных групп особенно важно для понимания механизма окисления полипропилена в целом и эффективной защиты его от окислительной деструкции.

В настоящее время эффективное ингибирование окислительных процессов предусматривает не только замену активных радикалов на стабильные ингибиторные радикалы, но и устранение самого источника активных радикалов, т. е. гидроперекисных групп, путем добавления особого типа антиоксидантов—так называемых разрушителей перекисей [1]. В связи с этим возникает необходимость систематического исследования механизма взаимодействия антиоксидантов различных классов с гидроперекисями.

В литературе отсутствуют данные, посвященные исследованию термического разложения гидроперекисных групп в окисленных полимерных материалах, за исключением работы [2], где изучена формальная кинетика образования и разложения перекисей при окислении атактического полипропилена на воздухе в интервале температур от 90 до 120°C.

В нашей работе сделана попытка более углубленного исследования кинетики и механизма термического разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене, а также их взаимодействия с дифениламином.

### Методика эксперимента

Для работы был использован атактический полипропилен, полученный путем полимеризации пропилена на комплексном катализаторе Циглера. Этот полимер затем очищался многократным переосаждением из бензольного раствора метанолом. Полученный таким образом исходный полипропилен содержал не более  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг перекисных групп.

Дифениламин квалификации ЧДА, использованный в работе, дополнительно очищался повторной перекристаллизацией из спирта.

Окисленный полипропилен приготавливался путем окисления в пленке молекулярным кислородом при атмосферном давлении. Для

окисления полимер наносился тонким слоем (толщиной не более 0,2 мм) на стеклянный цилиндр, который помещался в струю кислорода при определенной температуре. Окисление полипропилена проводилось до накопления необходимой концентрации гидроперекисных групп в соответствии с предварительно снятыми кинетическими кривыми, представленными на рисунке 1. Температура окисления в большинстве случаев была 110°, так как при 120° полипропилен уже размягчался и начинал стекать с цилиндра.

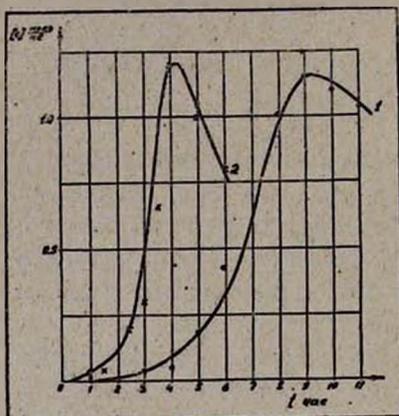


Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекисных групп в процессе окисления атактического полипропилена. Температура: 1—110°, 2—120°.

Содержание гидроперекисных групп в пробах окисленного полипропилена определяли с помощью модифицированного йодометрического метода. Для этого проба (пленка полимера) растворялась в 10 мл бензола и вводилась в колбу для титрования, содержащую 20 мл 30%-ного раствора уксусной кислоты в бензоле и 0,6 г карбоната калия, после чего в колбу добавлялось 2 мл насыщенного раствора йодистого калия в метаноле.

Смесь выдерживалась 1 час в темноте при комнатной температуре (за это время реакция йодистого калия с гидроперекисными группами протекает количественно), и выделившийся йод титровался 0,01н. раствором тиосульфата натрия.

Специальными опытами было проверено, что дифениламин и продукты его взаимодействия с гидроперекисными не вносят значительной ошибки в количественное определение гидроперекисных групп.

Разложение гидроперекисных групп проводилось в запаянных ампулах при  $70-120 \pm 0,1$  в атмосфере азота. При этом раствор окисленного полимера в бензоле соответственно с добавкой или без добавки определенного количества дифениламина (в зависимости от проводимого опыта) пипетировался в ампулы, затем замораживался, и растворитель отгонялся в вакууме при температуре плавления раствора. После отгонки бензола ампулы, содержащие пленку полимера, запаивались.

Определение воды, образовавшейся в ходе разложения гидроперекисных групп, производилось с помощью хроматографа. Для этого вода из реактора перемораживалась при температуре жидкого азота в ловушку с карбидом кальция, где количественно реагировала с образованием ацетилена. Количество выделившегося в каждом отдельном опыте ацетилена определялось методом газовой хроматографии на окиси алюминия.

### Результаты опытов

Кинетические кривые термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене при разных температурах представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, кривые удалось спрямить в координатах обратная концентрация—время. Из наклона

прямых были найдены константы скорости разложения. Температурная зависимость констант представлена графически на рисунке 3 в координатах  $\lg k$  и  $1/T$ . Аналитически эта зависимость выражает-

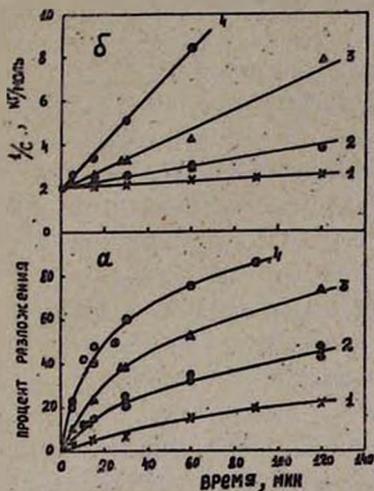


Рис. 2. Кинетические кривые термического разложения гидроперекисных групп: а) зависимость процента разложения от времени реакции; б) зависимость обратной концентрации от времени реакции. Температура: 1—90°; 2—100°; 3—110°; 4—120°.

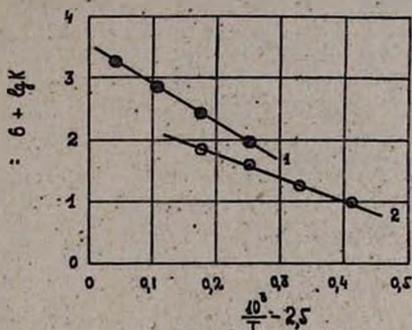


Рис. 3. Температурная зависимость констант скоростей термического разложения гидроперекисных групп и разложения в присутствии дифениламина: 1—термическое разложение; 2—разложение в присутствии дифениламина.

ся уравнением  $K = 4,7 \cdot 10^{13} \exp(-27700/RT) \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ . Значение энергии активации 27,7 ккал согласуется с величиной 27,0 ккал, полученной в работе [2].

Возможность спрямления кинетических кривых в координатах обратная концентрация—время формально свидетельствовала о том, что разложение в данных условиях протекает как реакция второго порядка. Такой вывод и был сделан в работе [2]. Дальнейшие опыты показали, что начальная скорость разложения гидроперекисных групп линейно зависит от начальной концентрации последних. Это подтверждается данными таблицы 1, где приведена кинетика разложения при 120° и разных начальных концентрациях гидроперекисных групп.

Как видно из таблицы, процент разложения не зависит от начальной концентрации в широком интервале концентраций, а как известно, это свойство присуще реакциям первого порядка. В то же время графическое дифференцирование кинетической кривой разложения гидроперекисных групп при 120° показало, что скорость разложения, как это видно из рисунка 4, прямо пропорциональна второй степени

текущей концентрации гидроперекисных групп, что вновь свидетельствует в пользу реакции второго порядка.

Таким образом, исследованная реакция термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене обладает характерными свойствами как реакции первого, так и реакции второго порядков.

Учитывая наш способ приготовления образцов окисленного полипропилена, необходимо отметить, что результаты, помещенные в таблице 1, могут быть правильны только в том случае, если кинетика разложения не зависит от глубины окисления полипропилена, что совершенно невозможно в случае цепного разложения гидроперекисных групп.

В работе [2] было показано, что кинетика разложения гидроперекисных групп действительно не зависит от глубины окисления полипропилена. Это значит, что независимо от того, получен ли исходный окисленный полипропилен путем окисления до определенной концен-



Рис. 4. Зависимость скорости термического разложения гидроперекисных групп от их текущей концентрации.

Таблица 1

Кинетика термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене при 120° и разных начальных концентрациях

	Время, минуты	Начальная концентрация гидроперекисных групп, моль/кг				
		0,50	0,18	0,092	0,10*	0,0074
	0	0	0	0	0	0
	3	—	—	—	23,0	24,0
	5	22,7	22,5	20,5	—	26,0
процент разложе- ния	10	—	46,5	24,0	47,0	46,0
	15	45,5	—	49,0	55,0	50,0
	30	60,8	66,7	67,0	56,0	56,0
	60	76,2	84,0	79,0	68,0	65,0
	70	—	89,0	—	—	—
	90	86,1	—	—	—	—

\* Этот образец в отличие от остальных был приготовлен из окисленного полипропилена с концентрацией гидроперекисных групп 0,50 моль/кг путем разбавления его неокисленным полимером.

трации гидроперекисных групп или путем разбавления окисленного полимера с большой концентрацией гидроперекисных групп неокис-

ленным полимером, кинетика разложения должна быть одна и та же. Данные таблицы подтверждают такой вывод.

Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп окисленного полипропилена при  $90^\circ$  и начальной концентрации 0,50 моль/кг в присутствии добавок дифениламина приведены на рисунке 5. Из рисунка ясно, что присутствие дифениламина ускоряет разложение гидроперекисных групп, т. е. дифениламин взаимодействует с ними.

Из начальных участков кривых рисунка 5 можно было найти начальные скорости разложения гидроперекисных групп при различных начальных концентрациях дифениламина. Результаты этих вычислений в виде графической зависимости начальной скорости разложения гидроперекисных групп от начальной концентрации дифениламина представлены на рисунке 6. Из рисунка следует, что начальная скорость разложения линейно зависит от концентрации дифениламина. Аналитически эта зависимость

выражается уравнением  $W = 1,3 \cdot 10^{-3} + 1,2^{-3} [(C_6H_5)_2NH]$  моль/кг·мин.

Анализа уравнения показывает, что термическое разложение гидроперекисных групп и разложение по реакции с дифениламином протекают при  $90^\circ$  с соизмеримыми скоростями, причем в случае одинаковых концентраций дифениламина и гидроперекисных групп скорость термического разложения в два раза больше.

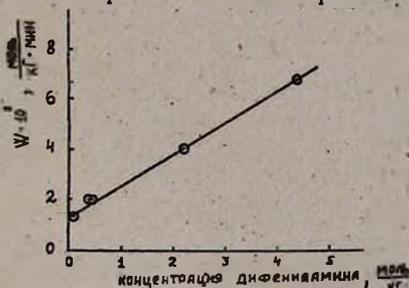


Рис. 6. Зависимость начальной скорости разложения гидроперекисных групп от начальной концентрации дифениламина.

выражается уравнением  $W = 1,3 \cdot 10^{-3} + 1,2^{-3} [(C_6H_5)_2NH]$  моль/кг·мин. С этой целью нами была исследована кинетика реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами при температурах  $70-100^\circ$  и начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина 0,42 и 5,0 моль/кг соответственно. Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 7. Из рисунка видно, что эти кривые удалось спрямить в координатах  $\lg \frac{C_0}{C_t}$  — время, что свидетельствовало о первом порядке исследованной реакции относительно

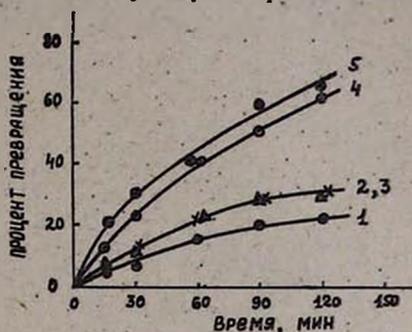


Рис. 5. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп в присутствии дифениламина. Концентрация дифениламина в моль/кг: 1—0,070; 2—0,37; 3—0,44; 4—2,2; 5—4,4.

концентрации гидроперекисных групп. Из наклона прямых рисунка 7 (б) можно было найти константы скорости разложения гидроперекисных групп при разных температурах. Температурная зависимость константы скорости в виде графической зависимости  $\lg K$  от  $1/T$  приведена на рисунке 3. Эта зависимость описывается следующим уравнением:  $K=1,38 \cdot 10^6 \exp(-17500/RT)$  кг·моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>.

Установление только порядка реакции взаимодействия гидроперекисных групп с дифениламином было недостаточно для выводов относительно механизма реакции; с целью детализации его нами были проведены дополнительные опыты.

При разложении гидроперекисных групп в присутствии дифениламина, так же как при термическом разложении, образуется значительное количество воды. Данные по изучению кинетики накопления воды, образующейся в реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами, приведены на рисунке 8. Из рисунка следует, что в пределах ошибки опыта на одну разрушающуюся гидроперекисную группу выделяется одна молекула воды.

Реакция была исследована также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса. При этом оказалось, что в результате реакции уже при 20° образуется кинетически стабильный радикал дифенилазотокиль, спектр и механизм образования которого из дифениламина расшифровывался в работах [3—4].

### Обсуждение результатов

Согласно данным Натта [6], при окислении атактического полипропилена преимущественно образуются гидроперекиси, но не перекисные группы; поэтому можно считать, что в образцах нашего окисленного полипропилена присутствовали исключительно гидроперекисные группы.

Экспериментальные данные относительно термического разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене, полученные нами, несколько противоречивы на первый взгляд. Однако это противоречие исчезает, если предположить, что акт термического разложения гидроперекисных групп состоит во взаимодействии двух соседних гидроперекисных групп одной и той же макромолекулы. В этом случае процесс разложения гидроперекисных

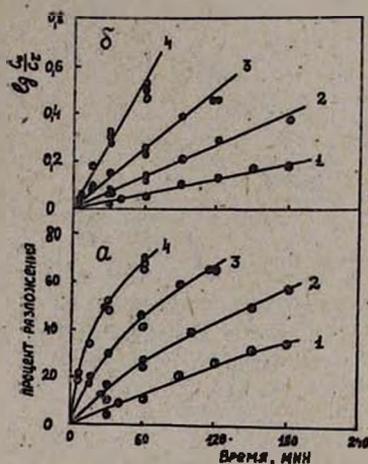


Рис. 7. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп при начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина, соответственно равных 0,42 и 5,0 моль/кг: а) зависимость процента разложения от времени реакции; б) зависимость  $\lg C_0/C_t$  от времени реакции. Температура: 1—70°; 2—80°; 3—90°; 4—100°.

групп должен протекать аналогично процессу десорбции неподвижно закрепленных на поверхности хемисорбированных атомов, объединяющихся при десорбции в двухатомную молекулу. Скорость десорбции в таком случае описывается уравнением Трепнелла, принимающим форму уравнения второго порядка в случае полностью заполненной поверхности [7]. Цепочку макромолекулы можно считать одномерной поверхностью. В случае такого внутримолекулярного механизма разложения гидроперекисных групп скорость реакции должна быть второго порядка относительно текущей концентрации гидроперекисных групп и в то же время должна линейно зависеть от начального количества этих групп, точнее от величины занимаемой гидроперекисными группами одномерной поверхности.

Необходимым условием возможности такого механизма разложения гидроперекисных групп является возможность образования соседних групп при окислении полипропилена. Наиболее вероятным механизмом образования соседних гидроперекисных групп в большом количестве может быть внутримолекулярный механизм окисления. Такой механизм окисления замещенных углеводов с длинной цепочкой углеродных атомов не является редкостью [8]. Более того, Раств [8], исследуя окисление молекулярным кислородом ряда изомерных диметилалканов в жидкой фазе при 115–120°, установил, что в случае  $\beta$ -расположения третичных углеродных атомов в молекуле углеводорода по отношению друг к другу гидроперекисные группы с выходом 89,0% преимущественно образуются по внутримолекулярному механизму. При окислении твердого полипропилена, подвижность макромолекул которого весьма ограничена, вероятность внутримолекулярного механизма окисления должна быть достаточно большой.

Процесс термического разложения гидроперекисей часто сопровождается последующим цепным механизмом разложения [9]. Однако в случае термического разложения гидроперекисных групп в окисленном полипропилене доля цепного распада, видимо, невелика, так как изменение состава продуктов окисления по ходу окисления не приводит к уменьшению константы скорости разложения. Кроме того, высокий порядок реакции относительно концентрации гидроперекисных групп и большая энергия активации—27,7 ккал лучше согласуются с данными относительно чисто бимолекулярного разложения гидроперекисных групп [10].

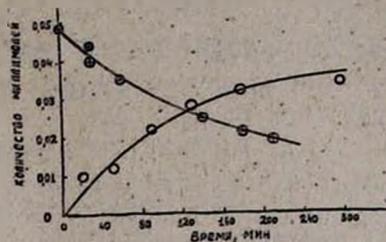


Рис. 8. Кинетические кривые разложения гидроперекисных групп и выделения воды в реакции взаимодействия с дифениламином при начальных концентрациях гидроперекисных групп и дифениламина, соответственно равных 0,50 и 4,4 моль/кг.

Полученный комплекс экспериментальных данных относительно реакции взаимодействия гидроперекисных групп с дифениламином в окисленном полипропилене довольно убедительно свидетельствует в пользу следующего механизма реакции:  $\text{ROOH} + \text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{RO} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . При этом радикал дифенилоксись азота может получаться при реакции радикала  $\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  с перекисным радикалом  $\text{ROO}\cdot + \cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{RO} + \dot{\text{O}}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , как это предполагается в работе Томаса [4]. Радикал  $\text{ROO}\cdot$  всегда должен присутствовать в реакционной системе за счет внутримолекулярной реакции термического разложения гидроперекисных групп.

При наблюдаемой соизмеримости констант скоростей термического разложения и разложения в присутствии дифениламина обращает на себя внимание сильное различие в энергиях активации и предэкспоненциальных множителях констант скоростей этих реакций. Разница в энергии активации на 10,2 ккал вполне согласуется с тем, что энергия связи  $\text{N}-\text{H}$  в дифениламинe много меньше энергии связи  $\text{O}-\text{H}$  в гидроперекисной группе. Разница же в предэкспоненциальных множителях на шесть порядков слишком значительна. Может быть такое большое отличие связано как раз с тем, что реакция термического разложения гидроперекисных групп протекает внутримолекулярно, так что специфика реакций в твердой фазе не сказывается на этой реакции, а реакция взаимодействия с дифениламином протекает межмолекулярно в твердой фазе, чем и объясняется такая маленькая величина предэкспоненциального множителя в константе скорости этой реакции.

### В ы в о д ы

1. Исследованы кинетика и механизм разложения гидроперекисных групп в окисленном атактическом полипропилене в отсутствие и в присутствии дифениламина. Найдены выражения для констант скоростей этих двух процессов.

2. Сделано предположение, что термическое разложение гидроперекисных групп в отсутствие дифениламина происходит по внутримолекулярной реакции двух гидроперекисных групп с отщеплением одной молекулы воды.

3. Установлено, что дифениламин разрушает гидроперекисные группы в окисленном полипропилене путем непосредственного взаимодействия с ними. Наиболее вероятно, что дифениламин взаимодействует с гидроперекисными группами по бимолекулярной реакции с отщеплением одной молекулы воды и образованием двух радикалов.

4. Несмотря на существенное различие в энергиях активации двух исследованных реакций, константы скоростей этих реакций соизмеримы в изученном интервале температур за счет очень малой величины предэкспоненциального множителя в константе скорости реакции взаимодействия дифениламина с гидроперекисными группами.

Вероятно, этим объясняется слабая активность дифенгламина как разрушителя гидроперекисей.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступило 15 VI 1962

Վ. Վ. Դուրդուով, Ս. Լ. Սամվելյան, Ս. Ֆ. Լուկովիչով, Պ. Ի. Լևին

## ՕՔՍԻԴԱՑՐԱԾ ԱՏԱԿՏԻԿ ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՄԵՋ ՀԻԴՐՈԳԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պինդ պոլիմերի օքսիդացման զարգացած շղթայական ռեակցիայում օքսիդացման շղթան տանող ազատ ռադիկալների հիմնական աղբյուրը հիդրոգերօքսիդային խմբերն են, այդ պատճառով էլ հիդրոգերօքսիդային խմբերի քայքայման կինետիկայի ու մեխանիզմի ուսումնասիրությունն առանձնապես կարևոր է պրոպիլենի օքսիդացման մեխանիզմը ամբողջությամբ հասկանալու և այն օքսիդիչ դեստրուկցիայից էֆեկտիվ կերպով պաշտպանելու համար:

Ներկայումս օքսիդիչ պրոցեսների էֆեկտիվ ինհիբիցիոն նախատեսում է ոչ միայն ակտիվ ռադիկալների փոխարինումը կալուն ինհիբիտորային ռադիկալներով, այլև ակտիվ ռադիկալների աղբյուրի իսկ վերացումը, այսինքն, հիդրոգերօքսիդային խմբերի վերացումը հատուկ տեպի հակաօքսիդիչներ, այսպես կոչվող պերօքսիդների քայքայիչներ ավելացնելու միջոցով: Այդ պրոցեսների մեխանիզմը քիչ է ուսումնասիրված, այդ պատճառով էլ հիդրոգերօքսիդների հետ զանազան դասերի հակաօքսիդիչների փոխադարձ ներգործության մեխանիզմի սխեմատիկ ուսումնասիրությունը կարևոր նշանակություն է ստանում:

Ներկա աշխատանքում ջերմության 90—120 °C ինտերվալում ուսումնասիրված են օքսիդացրած ատակտիկ պրոպիլենի մեջ հիդրոգերօքսիդային խմբերի թերմիկ քայքայման կինետիկան ու մեխանիզմը: Հիդրոգերօքսիդային խմբերի կոնցենտրացիան տարածվել է 0,0074-ից մինչև 0,50 մոլ/կգ: Արված է ենթադրություն, որ հիդրոգերօքսիդային խմբերի թերմիկ քայքայումը այդ պայմաններում կատարվում է երկու հիդրոգերօքսիդային խմբերի ներմուկելույալին ռեակցիայով, մեկ մոլեկուլ ջրի անջատումով: Գտնված է այդ պրոցեսի արագության հաստատունի համար արտահայտությունը՝  $K = 4,7 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-27700/RT) \text{ կգ/մոլ}^{-1} \text{ վայրկ}^{-1}$

Ջերմության 70—100° ինտերվալում ուսումնասիրված են դիֆենիլամինի ներկայությամբ հիդրոգերօքսիդային խմբերի քայքայման կինետիկան ու մեխանիզմը: Փորձերի մեծ մասում հիդրոգերօքսիդային խմբերի սկզբնական կոնցենտրացիան եղել է 0,50 մոլ/կգ, իսկ դիֆենիլամինի սկզբնական կոնցենտրացիան փոփոխվել է 0,070-ից մինչև 5,0 մոլ/կգ: Պարզված է, որ դիֆենիլամինը քայքայում է հիդրոգերօքսիդային խմբերը՝ նրանց հետ անմիջականորեն փոխներգործության միջոցով: Փորձնական տվյալներից հետևում է, որ փոխներգործության ամենից հալանական մեխանիզմը բիմոլեկուլային

ոնակցիան է ջրի մեկ մոլեկուլի անջատումով և երկու ռադիկալների դոլացումով: Դտնված է այդ պրոցեսի արագութիւնն հաստատունի համար արտահայտութիւնը՝  $K = 1,4 \cdot 10^9 \cdot \exp(-17500/RT)$  կգ/մոլ $^{-1}$  վայրկ $^{-1}$ :

Ջնայած ուսումնասիրված երկու ոնակցիանների ակտիվացման էներգիաների միջև եղած էական տարբերութիւնը, այդ ոնակցիանների արագութիւնների հաստատունները համաչափելի են ուսումնասիրված ջերմաստիճանների ինտերվալում ի հաշիվ հիդրոգերոքսիդալին խմբերի հետ դիֆինիլամինի փոխներգործութիւնն ոնակցիալի արագութիւնն հաստատունի մեջ նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկչի շատ փոքր մեծութիւն: Հավանորեն դրանով է բացատրվում դիֆինիլամինի՝ որպես հիդրոգերոքսիդալին խմբեր քայքայողի թուլ ակտիվութիւնը:

Աշխատանքում օգտագործված են անալիզի՝ ձևափոխած լողաչափական և քրոմատագրաֆիական մեթոդները, ինչպես և էլեկտրոնային պարամագնիսային ոնզոնասի մեթոդը: Հողվածում բերված են մեկ աղյուսակ և 8 նկար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *K. U. Ingold*, Chem. Rev. **81**, 6, 563 (1961).
2. *Э. Манясек, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец*, Высокомолек. соед. **3**, 7, 1104 (1961).
3. *R. Hoskins*, J. Chem. Phys. **25**, 788 (1956).
4. *G. R. Thomas*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 22, 5955 (1960).
5. *М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко*, Изв. АН СССР, ОХН **10**, 1743 (1961).
6. *G. Natta, E. Beati, F. Severini*, J. Polym. Sci. **34**, 127, 685 (1959).
7. *B. M. W. Trapnell*, Chemisorption, Butterwoth. Sci. Publ., London, 1955, 98.
8. *F. F. Rust*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4000 (1957).
9. *Д. Г. Кнорре, Э. К. Майзус, Л. К. Обухова, Н. М. Эмануэль*, Усп. химии, **26**, 416 (1957).
10. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. АН СССР, Москва, 1958.