

**О ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ  
В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА**

*Д. Рышавы*

Процесс окисления углеводородов в присутствии ингибитора протекает с большим замедлением. Скорость окисления в этих условиях зависит от эффективности антиоксиданта и от его концентрации. Семеновым [1] было предположено существование предельной концентрации ингибитора, выше которой процесс окисления является стационарным, протекающим с замедленной скоростью, а ниже этой концентрации — auto-ускоренным. От скорости окисления в присутствии ингибитора зависит продолжительность периода ингибирования, в течение которого свойства полимера не меняются. С этой точки зрения значение предельной концентрации имеет большой практический интерес. Семенов выводил математические уравнения, предполагая, что концентрация ингибитора остается постоянной. На основании этих уравнений можно (для концентраций выше предельной) вывести зависимость изменения концентрации от времени, зависимость периода ингибирования от начальной концентрации ингибитора и вид кривых, выраждающих эту зависимость при использовании различных антиоксидантов. Выведенные зависимости проверялись при ингибированном окислении изотактического полипропилена.

1. Вначале приведем уравнения Семенова, использованные в нашей работе.

При окислении в присутствии ингибиторов Семеновым принята следующая схема реакций:

Р е а к ц и я	С к о р о с т ь
0) $RH + O_2 \rightarrow R^\cdot + HO_2^\cdot$	$w^0$
1) $R^\cdot + O_2 \rightarrow RO_2^\cdot$	$k_1[R^\cdot][O_2]$
2) $RO_2^\cdot + RH \rightarrow POOH + R^\cdot$	$k_2[RO_2^\cdot][RH]$
3) $RO_2^\cdot + RO_2^\cdot \rightarrow$ неактивные продукты	$k_3[RO_2^\cdot]^2$
4) $POOH \rightarrow R^\cdot$	$k_4[POOH]$
5) $RO_2^\cdot + I \rightarrow$ неактивные продукты	$k_5[RO_2^\cdot][I]$

Предполагается, что в присутствии ингибитора скоростью реакции 3) можно пренебречь в сравнении со скоростью реакции 5).

Следующие уравнения реакций демонстрируют изменения концентраций радикалов и гидроперекисей от времени:

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = w_0 - k_1[R^\cdot][O_2] + k_2[RO_2^\cdot][RH] + k_4[POOH]; \quad (1)$$

$$\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = k_1[R^\cdot][O_2] - k_2[RO_2^\cdot][RH] - k_5[RO_2^\cdot][I]; \quad (2)$$

$$\frac{d[POOH]}{dt} = k_2[RO_2^\cdot][RH] - k_4[POOH]. \quad (3)$$

Изменением концентрации радикалов  $R^\cdot$  по сравнению с изменениями концентраций  $[RO_2^\cdot]$  и  $[ROOH]$  можно, в связи с их малым значением, пренебречь. В таком случае можно полагать:

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = 0;$$

$$0 = w_0 - k_1 [R^\cdot] [O_2] + k_2 [RO_2^\cdot] [RH] + k_4 [ROOH];$$

$$[R^\cdot] = \frac{w_0 + k_2 [RO_2^\cdot] [RH] + k_4 [ROOH]}{k_1 [O_2]}.$$

Подставляя в уравнение (2) значение  $[R^\cdot]$ , находим

$$\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = w_0 + k_4 [ROOH] - k_5 [RO_2^\cdot] [I]. \quad (4)$$

Получается система двух дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[RO_2^\cdot]}{dt} = w_0 + k_4 [ROOH] - k_5 [RO_2^\cdot] [I].$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2 [RO_2^\cdot] [RH] - k_4 [ROOH].$$

Решая, находим:

$$[RO_2^\cdot] = \frac{\lambda_1 + k_4}{k_2 [RH]} c_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{\lambda_2 + k_4}{k_2 [RH]} c_2 e^{\lambda_2 t} + \frac{w_0}{k_5 [I] - k_2 [RH]}; \quad (5)$$

$$[ROOH] = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} + \frac{k_2 [RH] w_0}{k_4 (k_5 [I] - k_2 [RH])}; \quad (6)$$

$$\lambda_{1,2} = -\frac{(k_5 [I] + k_4)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{k_5 [I] + k_4}{2}\right)^2 + k_4 (k_2 [RH] - k_5 [I])}. \quad (7)$$

В случае, если  $k_5 [I] > k_2 [RH]$ ,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — отрицательны. Если же  $k_5 [I] < k_2 [RH]$ , то  $\lambda_1 > 0$ ,  $\lambda_2 < 0$ .

Предельная концентрация ограничена условиями:

$$k_5 [I] = k_2 [RH], \quad [I] = \frac{k_2 [RH]}{k_5}. \quad (8)$$

При концентрации ингибитора выше предельной оба экспоненциальные члены уравнения с ростом времени исчезают, и концентрация радикалов становится постоянной:

$$[RO_2^\cdot] = \frac{w_0}{k_5 [I] - k_2 [RH]}. \quad (9)$$

При концентрации ингибитора ниже предельной с ростом времени исчезает второй экспоненциальный член, но первый остается, и концентрация радикалов непрерывно повышается.

$$[RO_2^\cdot] = \frac{\lambda_1 + k_4}{k_2 [RH]} c_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{w_0}{k_5 [I] - k_2 [RH]}; \quad (10)$$

$$c_1 = \frac{w_0 k_2 [RH]}{k_4 (k_5 [I] - k_2 [RH]) \sqrt{(k_5 [I] + k_4)^2 + 4 k_4 (k_2 [RH] - k_5 [I])}}. \quad (11)$$

**II.** Все приведенные выше отношения действительны при постоянной концентрации ингибитора. Рассмотрим такой случай, когда концентрация ингибитора изменяется и его начальная концентрация выше предельной.

Изменение концентрации ингибитора выражается уравнением

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_5 [RO_2^\cdot] [I]. \quad (12)$$

Подставляя в это уравнение значение  $[RO_2^{\cdot}]$ , из формулы (9) находим:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_5 \frac{w_0}{k_5 [I] - k_2 [RH]} [I].$$

Интегрированием этого уравнения при граничных условиях  $I = I_0$  при  $t = 0$  получим:

$$t = \frac{k_2 [RH]}{k_5 w_0} \ln \frac{[I_0]}{[I]} - \frac{1}{w_0} ([I] - [I_0]), \quad (13)$$

где  $[I_0]$  — начальная концентрация ингибитора.

Период ингибирования можно разделить на две части:

$$t_i = t_\alpha + t_\beta,$$

$t_\alpha$  — время, прошедшее от начала реакции до момента, когда концентрация ингибитора достигает предельного значения;  $t_\beta$  — время, прошедшее от достигнутого предельного значения до нулевой концентрации ингибитора.

При использовании одного и того же ингибитора (независимо от его исходной концентрации)  $t_\beta$  имеет одно и то же значение, поскольку концентрация радикалов и гидроперекисей при достижении предела концентрации всегда одна и та же.

Значение  $t_\alpha$  зависит от начальной концентрации ингибитора. Зависимость  $t_\alpha$  от  $I_0$  определяется следующим образом.

В уравнение (13) подставляем вместо  $I$  предельную концентрацию ингибитора  $[I_m]$ :

$$t = \frac{k_2 [RH]}{k_5 w_0} \ln \frac{[I_m]}{[I_0]} - \frac{1}{w_0} ([I_m] - [I_0]).$$

Если из уравнения (8) возьмем значение  $[I_m]$  и подставим в предыдущее, то получим:

$$t = \frac{1}{w_0} [I_0] - \frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} \ln [I_0] - \frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} + \frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} \ln \frac{k_2 [RH]}{k_5} \quad (14)$$

Полагая

$$\frac{1}{w_0} = A, \quad \frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} = B,$$

$$-\frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} + \frac{k_2 [RH]}{w_0 k_5} \ln \frac{k_2 [RH]}{k_5} = C,$$

тогда

$$t_\alpha = A [I_0] - B \ln [I_0] + C. \quad (15)$$

Ход графика функции (15)

$$t'_\alpha = A - \frac{B}{[I_0]};$$

$$A - \frac{B}{[I_0]} = 0; \quad [I_0] = \frac{B}{A}; \quad t''_\alpha = \frac{B}{[I_0]^2} > 0.$$

В точке  $[I_0] = B/A$  кривая проходит через минимум

$$\frac{B}{A} = \frac{k_2 [\text{RH}] w_0}{w_0 k_5} = [I_m].$$

Минимум кривой соответствует предельной концентрации ингибитора. Левая ветвь кривой асимптотически приближается к оси  $t$ .

$$\lim_{[I_0] \rightarrow 0} t'_\alpha = \infty$$

Значение углового коэффициента касательной правой части стремится к  $A$  с ростом величины  $[I_0]$

$$\lim_{[I_0] \rightarrow \infty} t'_\alpha = A.$$

Зависимость  $[I_0] - t_\alpha$  дана на рис. 1. Левая часть кривой теряет физический смысл, так как отношение было выведено для  $[I_0] > [I_m]$ :

$$A = \frac{1}{w_0}.$$

Угловой коэффициент касательной правой части кривой обратно пропорционален скорости  $w_0$ ; он зависит только от вида полимера и не зависит от использованного ингибитора.

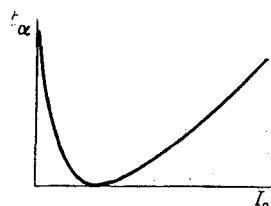


Рис. 1. Зависимость  $t_\alpha$  от исходной концентрации ингибитора

Концентрациям ниже предельной отвечает иное отношение, нежели областям более высоких концентраций; поэтому в графике функции  $t_i - [I_0]$  излом кривой проявляется при предельной концентрации. Из этого излома в данном случае можно экспериментально определить предельную концентрацию и затем рассчитать соотношение элементарных констант  $k_2/k_5$  на основании отношения  $[I_m]/[\text{RH}] = k_2/k_5$ .

### Заключение

1. Точка излома в графике функции  $t_i - [I_0]$  дает возможность определить предельную концентрацию ингибитора и отношение  $k_2/k_5$ .

2. Угловой коэффициент касательной, выражающий зависимость  $t_i - [I_0]$  при условии  $[I_0] > [I_m]$ , определен выражением  $1/w_0$ . Это означает, что угловой коэффициент касательной для одного и того же углеводорода один и тот же при использовании различных антиоксидантов.

### Экспериментальная часть

Использованные материалы. Изотактический полипропилен, содержащий 15 вес.% аморфной части, был получен в Научно-исследовательском институте макромолекулярной химии (Брюно) полимеризацией в среде пропана при использовании треххлористого титана, триэтилалюминия и диизопропилцинка в качестве катализаторов, взятых в соотношении:  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl} : \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 105 : 17,5 : 10$ .

4,4'-Бутилен-бис-(3-метил-6-*трет*-бутилфенол) — продукт Monsanto Chemical Co., Великобритания.

Фенил-2-нафтиламин приготовлен в НИИ макромолекулярной химии и очищен повторной перекристаллизацией.

Методика. Мы исследовали скорость поглощения кислорода при атмосферном давлении. В течение периода игибиции скорость поглощения измерить не удается. Продолжительность периода игибиции определена временем, протекающим от начала опыта до начала поглощения кислорода.

## Результаты

На рис. 2 изображена измеренная зависимость продолжительности периода ингибиования от концентрации ингибитора при использовании фенил-2-нафтиламина при 160, 180, 190° и при применении 4,4'-буттилен-бис-(3-метил-6-трет-бутилфенола) при 160°. На кривых, относящихся к фенил-2-нафтиламину, при концентрациях  $6 \cdot 10^{-4}$ — $8 \cdot 10^{-4}$  моля

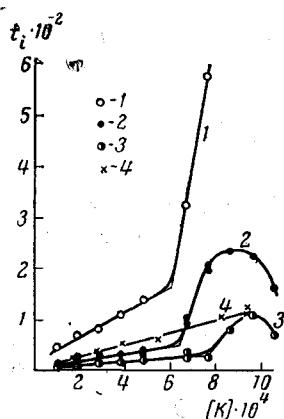


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость продолжительности периода ингибиования от начальной концентрации антиоксиданта:

$t_i$  — период ингибиования;  $[K]$  — концентрация антиоксиданта в молях на моль мономерного звена полимера. Антиоксиданты: 1, 2, 3 — фенил-2-нафтиламины; 4 — 4,4'-буттилен-бис-(3-метил-6-трет-бутилфенол).

Температура: 1, 4 — 160°; 2 — 180°; 3 — 190°

Рис. 3. Зависимость  $k_2/k_5$  от  $1/T$ .

антиоксиданта на моль мономерного звена ( $0,3$ — $0,4$  вес. %) находится ясно видимый излом, за которым наступает быстрый рост периода ингибиирования

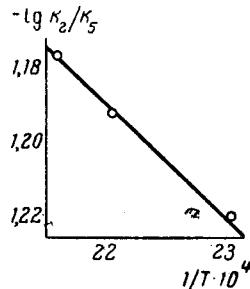


Рис. 3

с повышением концентрации. При дальнейшем повышении количества антиоксиданта в полимере опять появляется спад. В связи с тем, что величины предельной концентрации и концентрации, при которой наступает новое сокращение периода ингибиирования, лежат очень близко, становится невозможным теоретически определить наклон кривой в области выше предельной концентрации.

Однако можно, исходя из значений, при которых наступает излом, определить из уравнения (8) приблизительное значение отношения элементарных констант роста и обрыва. Для 180° это отношение имеет значение:

$$k_2/k_5 = 6,4 \cdot 10^{-4}.$$

Измерения, проведенные для трех температур, удовлетворяют закону Аррениуса (рис. 3). На основании этого была определена разность энергий активации роста и обрыва:

$$E_2 - E_5 \sim 1,3 \text{ ккал.}$$

Экзотермической реакции радикала с молекулой соответствует уравнение, выведенное Семеновым [1]:

$$E = 11,5 - 0,25 q,$$

где  $q$  — тепловой эффект реакции.

Из этого вытекает, что связь N — H в фенил-2-нафтиламине на  $\sim 5$  ккал слабее связи C — H у третичного углерода полипропилена.

Уменьшение продолжительности периода ингибиирования при повышенных концентрациях наблюдалось также у каучуков [2] и у смазочных масел [3].

При использовании в качестве антиоксиданта 4,4'-бутилен-бис-(3-метил-6-трет-бутил)фенола до концентрации 0,85% не был определен излом на кривой, что согласуется с его низкой эффективностью. При дальнейшем повышении концентрации наблюдалось большое расхождение найденных значений, которое сделало невозможным определение дальнейшего хода кривой.

В заключение сердечно благодарю П. Осецкого за замечания к математической части работы.

### Выводы

1. При изучении ингибионного окисления полипропилена было экспериментально подтверждено существование предельной концентрации ингибитора.
2. Выведено уравнение зависимости продолжительности периода ингибирования от исходной концентрации ингибитора для концентраций выше предельной.
3. Для найденных значений предельных концентраций фенил-2-нафтиламина были определены значения отношений элементарных констант роста и обрыва цепи и определена разность энергий активации роста и обрыва.
4. При использовании в качестве антиоксиданта фенил-2-нафтиламина зависимость продолжительности периода ингибирования от исходной концентрации проходит через максимум.

Научно-исследовательский институт  
макромолекулярной химии,  
Брюно, Чехословакия

Поступила в редакцию  
28 X 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1958.
2. J. R. Shelton, W. L. Cox, Industr. and Engng. Chem., 46, 816, 1954.
3. Пат. США 2340438, 1944.

### OXIDATION OF HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF INHIBITORS

*D. Ryšavý*

#### Summary

Oxidation of isotactic polypropylene in the presence of an antioxidant has been studied. Examination of the length of the inhibition period in relation to the concentration of phenyl-2-naphthylamine revealed the existence of a critical concentration of the antioxidant, previously postulated by N. N. Semenov. For concentrations above the critical an equation has been derived expressing the length of the inhibition period as function of the initial antioxidant concentration. Ratios of the elementary growth and termination constants ( $6.0 \cdot 10^{-4}$  to  $7.6 \cdot 10^{-4}$ ) and the activation energy difference of these reactions have been determined from the critical concentrations for temperatures between 160 and 180°. An increase in antioxidant concentration to over 0.5% results in a shortening of the inhibition period.