

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

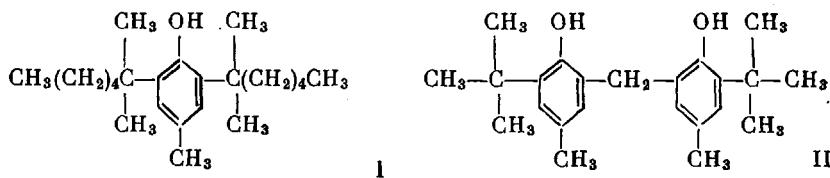
О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

I. АЛКИЛФЕНОЛЫ

*Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер,
М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva*

Несмотря на большое практическое и теоретическое значение, вопрос о закономерностях действия ингибиторов в реакциях окисления углеводородов в жидкой и твердой фазе изучен крайне недостаточно. Существующие теоретические представления требуют линейной зависимости периода индукции от начальной концентрации ингибитора [1] и лишь в самое последнее время было показано, что для торможения разветвленной цепной реакции необходима минимальная, «критическая» концентрация ингибитора, только выше которой реакция протекает стационарно [2]. На кривой зависимости периода индукции от концентрации ингибитора критическая концентрация должна проявляться в виде перегиба, однако и эта усложненная теория требует, чтобы при концентрации ингибитора, значительно превышающей критическую, период индукции линейно увеличивался с концентрацией [3]. С другой стороны, в ряде экспериментальных работ была обнаружена сложная зависимость периода индукции от концентрации для большого числа ингибиторов различной химической природы [4—7].

В настоящей работе авторы изучили зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена от концентрации двух фенольных ингибиторов: 2,6-ди-трет.октил-4-метилфенола (I) и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (II).



Параллельно изучали расход ингибитора во время периода индукции.

Исходные вещества и порядок проведения эксперимента

Полипропилен. Из заводского продукта, содержащего около 10% низкомолекулярной и атактической фракций, была выделена фракция, нерастворимая в спирте, эфире и *n*-гептане, но растворимая в *m*-ксилоле (при температурах кипения указанных растворителей). Полученный продукт растирали, просеивали и прогревали в вакууме при 150° в течение 1,5 час. непосредственно перед использованием. Очищенный полипропилен имел характеристическую вязкость около 3.

Ингибиторы. 2,6-ди-трет.октил-4-метилфенол (I-I) был синтезирован Дюмаевым и др. [8], 2,2-*n*-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (I-II) был дважды перекристаллизован из спирта и *n*-гептана. Все растворители перегоняли непосредственно перед работой.

Ингибиторы смешивали с полипропиленом растиранием в ступке порошка полипропилена с ингибитором и небольшим количеством спирта; после высушивания смесь растирала повторно. Измерения периода индукции проводили на стационарной установке, описанной в одной из предыдущих статей [9].

Аналisis. Для определения количества ингибитора, находящегося в неизмененном виде в образце на разных стадиях окисления, использовали следующую методику: окисление в нужный момент прерывали, для чего реакционный сосуд извлекали из термостата и охлаждали. Затем сосуд эвакуировали, нижнюю часть сосуда, в которой находился полипропилен, погружали в нагретый до $200 \pm 0,5^\circ$ термостат и выдерживали там ровно 30 мин. при непрерывной откачке и одновременном охлаждении средней части сосуда. Ингибитор при этом испарялся из образца и оседал на холодных частях реакционного сосуда, откуда затем его смывали гептаном и анализировали спектрофотометрически.

Молекулярный вес полипропилена определяли по характеристической вязкости в тетралине при 130° [10].

Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ингибитора изучали при температурах от 170 до 200° в случае ингибитора I (И-I) и от 190 до 210° в случае И-II.

В отсутствие ингибитора имеется возможность измерять «истинную» величину периода индукции, т. е. время от поступления кислорода до достижения определенной глубины реакции; однако в присутствии ингибитора вместо такого периода индукции приходится измерять время от погружения в термостат холодного реакционного сосуда, заполненного кислородом, до заданной глубины реакции, т. е. величину, включающую время нагревания окисляемого образца. Предварительное нагревание образцов в вакууме привело бы к улетучиванию большей части ингибитора. Как показали опыты по окислению чистого полипропилена, период индукции, измеряемый с момента погружения реакционного сосуда, выше «истинного» на 7 — 8 мин.

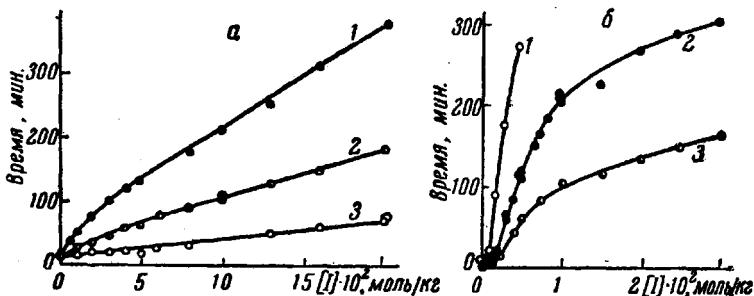


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена:
а — от концентрации ингибитора И-I при 170° (1), 180° (2) и 200° (3); б — от концентрации ингибитора И-II при 190° (1), 200° (2) и 210° (3). $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

На рис. 1, а показана зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации И-I при давлении кислорода 300 мм рт. ст. и разных температурах. Как видно из рисунка, линейная, в пределах ошибки, зависимость периода индукции от концентрации имеет место для И-I только при 200° , т. е. температуре, при которой этот ингибитор, даже при больших его концентрациях, лишь незначительно удлиняет период индукции. Кривая, наблюдаемая при более низких температурах, по форме не отличается от аналогичных кривых, полученных рядом авторов в опытах по ингибированию окисления различных органических веществ α -нафтоловом, изомерными алкилмонофенолами и некоторыми другими веществами [4—6]. Период индукции окисления в присутствии И-I сильно зависит от давления: повышение давления в 2 раза приблизительно вдвое сокращает период индукции.

Ниже приведены данные о зависимости периода индукции окисления полипропилена при разных концентрациях И-I от давления кислорода при 170° .

[I], моль/кг	0	0,01	0,05	0,08	0,20
τ при 300 мм рт. ст., мин.	9,5	56	130,5	176,5	373
τ при 600 мм рт. ст., мин.	9,5	32	62	78	168,5

Изменение концентрации И-І в полипропилене в ходе окисления изучали при 180° , давлении кислорода 300 мм рт. ст. и начальных концентрациях ингибитора 0,10 и 0,20 моль/кг.

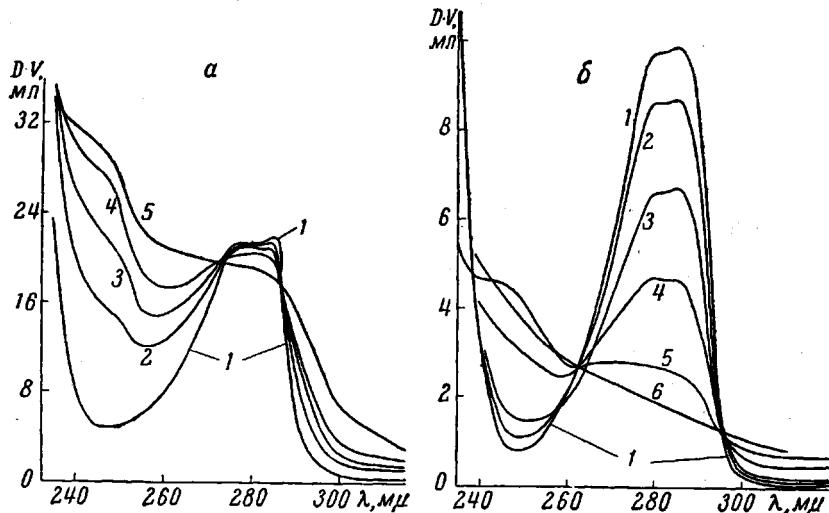


Рис. 2. Спектры поглощения продуктов, отогнанных из образцов полипропилена: а — содержащего ингибитор И-І; 180° , $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., $[I]_0 = 0,20$ моль/кг; б — содержащего ингибитор И-ІІ, 200° , $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., $[I]_0 = 0,04$ моль/кг

а — длительность окисления: 0 мин. (1), 30 мин. (2), 60 мин. (3) и 120 мин. (4). Кривая 5 отвечает началу быстрого окисления (202 мин.); б — длительность окисления: 0 мин. (1), 30 мин. (2), 60 мин. (3), 120 мин. (4) и 300 мин. (5); кривая 6 — спектр продукта окисления чистого полипропилена

Спектры поглощения продуктов, выделенных из образцов полипропилена, приведены на рис. 2, а. Кривые, отвечающие разным временам окисления, имеют в изученной области спектра (230—330 мкм) три общих точки пересечения (изобестнические точки). Анализ спектров и, в частности, наличие изобестнических точек показывает, что состав продуктов окисления в периоде индукции не изменяется со временем, а количество образовавшихся продуктов пропорционально уменьшению концентрации ингибитора. Концентрацию ингибитора рассчитывали алгебраически по поглощению при трех длинах волн ($\lambda = 260, 280$ и 290 мкм). Полученные кривые изменения концентрации ингибитора в образце полипропилена в ходе окисления приведены на рис. 3, а. Из рисунка видно, что скорость расходования ингибитора сложным образом зависит от его концентрации. На том же рисунке приведены кривые испарения ингибитора из образца в ходе окисления.

И-ІІ значительно превосходит по эффективности И-І, причем кривые зависимости периода индукции окисления полипропилена от концентрации И-ІІ имеют S-образную форму с отчетливым перегибом вблизи критической концентрации (рис. 1, б).

Концентрацию И-ІІ в окисленных образцах определяли также спектрофотометрически. Спектры поглощения продуктов, выделенных из полипропилена, содержащего И-ІІ, при разных временах окисления показаны на рис. 2, б. Состав конечных продуктов здесь также не изменяется в ходе окисления, причем спектр поглощения этих продуктов совпадает по форме со спектром поглощения продуктов окисления чистого полипропилена, хотя количество продуктов пропорционально уменьшению кон-

центрации ингибитора. На рис. 3, б приведены кривые изменения концентрации И-II в образце полипропилена при 200° , давлении кислорода 300 мм рт. ст. и разных начальных концентрациях ингибитора ($0,01$; $0,02$ и $0,04 \text{ моль/кг}$), а также кривые испарения ингибитора из полипропилена в ходе окисления. Кривые изменения концентрации И-II в окисляющемся полипропилене в координатах $\lg I_0/I$ — время трансформируются в прямые линии, т. е. И-II, содержащийся в полипропилене, вдали от критической концентрации расходуется по закону первого порядка.

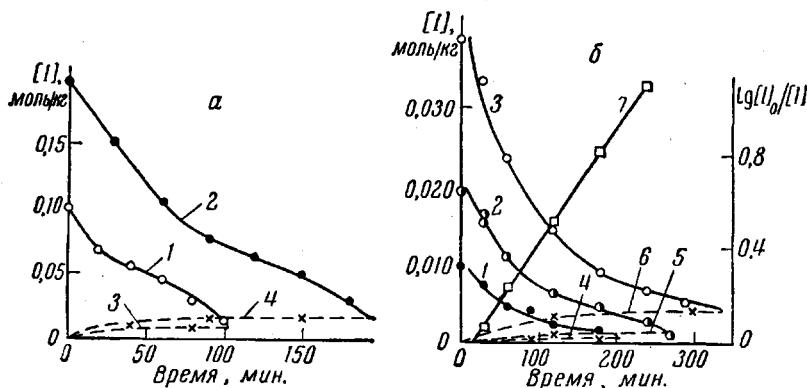


Рис. 3. Изменение концентрации ингибитора И-I (а) и ингибитора И-II (б) во время периода индукции окисления полипропилена: 80° , $P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$

а: $[I]_0 = 0,10 \text{ моль/кг}$ (1) и $0,20 \text{ моль/кг}$ (2). Кривые 3 ($0,10 \text{ моль/кг}$) и 4 ($0,20 \text{ моль/кг}$) показывают изменение количества ингибитора, перегоняющегося во время окисления на холодные части реакционного сосуда; б: $[I]_0 = 0,01 \text{ моль/кг}$ (1), $0,02 \text{ моль/кг}$ (2) и $0,04 \text{ моль/кг}$ (3). Кривые 4—6 показывают отгонку ингибитора во время окисления. Прямая 7 — (правая шкала) — изменение концентрации ингибитора в координатах $\lg [I_0/I]$ — время при $[I]_0 = 0,04 \text{ моль/кг}$

Во время периода индукции молекулярный вес полипропилена падает, причем тем быстрее, чем выше концентрация ингибитора. Число разрывов полимерной цепи, вычисленное по изменению характеристической вязкости, приблизительно пропорционально изменению концентрации ингибитора за тот же промежуток времени (таблица). На каждый разрыв полимерной цепи расходуется около пяти молекул ингибитора.

Разрушение полимерной цепи в присутствии И-II во время периода индукции (200° , $P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$)

$[I]_0$, моль/кг	Время, мин.	$-\Delta [I]^*$, моль/кг	$-\Delta [I]^*$, молекул/кг	$N \cdot 10^{-21}$ разрывов/кг	$\frac{N}{-\Delta [I]}$
0,01	60	0,0055	$3,3 \cdot 10^{21}$	0,66	0,20
0,02	60	0,0096	$5,8 \cdot 10^{21}$	1,36	0,234
0,02	120	0,0139	$8,4 \cdot 10^{21}$	1,51	0,18
0,04	30	0,0405	$6,35 \cdot 10^{21}$	1,11	0,175
0,04	60	0,0174	$1,05 \cdot 10^{22}$	2,14	0,204
0,04	120	0,0262	$1,58 \cdot 10^{22}$	2,82	0,179
Среднее					0,195

* Усредненные значения.

Добавка И-I к полипропилену, содержащему И-II, приводит к резкому сокращению периода индукции. На рис. 4 показана зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации И-II при постоянной концентрации И-I, равной в двух сериях опытов $0,01$ и $0,02 \text{ моль/кг}$. Такой же эффект вызывает добавка α -нафтола, закономерности действия которого напоминают И-I (период индукции при 200° , $P_{O_2} = 300 \text{ мм рт. ст.}$

для 0,01 моль/кг И-II составляет 190 мин. и для 0,01 моль/кг И-II вместе с 0,01 моль/кг α-нафтола — 135 мин.).

Во время периода индукции в образцах полипропилена, содержащего ингибиторы И-I или И-II, появляется сигнал ЭПР. Интенсивность сигнала отвечает концентрации свободных радикалов не более чем 10^{15} частиц на грамм при начальной концентрации ингибитора 0,10 моль/кг в случае И-I и 0,04 моль/кг в случае И-II, т. е. только небольшая часть израсходованного ингибитора существует в виде свободных радикалов.

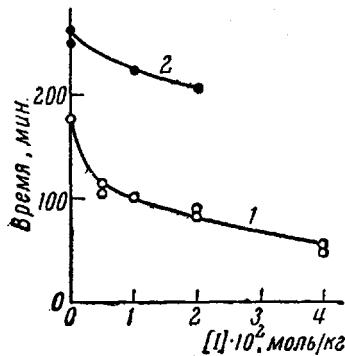


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена, содержащего ингибитор И-II, 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., концентрация И-II: 0,01 моль/кг (1) и 0,02 моль/кг (2)

Переходя к обсуждению полученных результатов, надо в первую очередь отметить, что при использовании химически родственных алкилфенолов И-I и И-II в качестве ингибиторов окисления полипропилена наблюдаются большие различия в закономерностях действияmonoфенола И-I и бифенола И-II.

В случае бифенола (ингибитор И-II) ингибитор в периоде индукции расходуется по первому порядку, пока концентрация его превышает критическую. Обозначив период индукции при критической концентрации τ_{kp} и интегрируя уравнение расхода ингибитора

$$-\frac{d[I]}{dt} = k [I] \quad (1)$$

от $[I]$ до $[I]_{kp}$, а по времени от нуля до $\tau = \tau_{kp}$, получим уравнение зависимости периода индукции τ от концентрации ингибитора, расходующегося по первому порядку:

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k} \ln \frac{[I]}{[I]_{kp}} \quad (2)$$

Уравнение (2) справедливо только для концентраций ингибитора, заметно превышающих критическую, и приблизительно правильно описывает наблюдаемую зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации И-II. Разница в значениях величины k , вычисленных из кривых расхода ингибитора ($k = 2 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹), и из зависимости τ от $[I]$ ($k = 1,4 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹), связана, по-видимому, с тем, что продукты превращения И-II влияют на величину $[I]_{kp}$.

Сопоставляя первый порядок расхода ингибитора с данными спектрального анализа о количестве и составе продуктов окисления и с данными таблицы об изменении длины полимерной цепи в периоде индукции, которые говорят о том, что скорость деструкции полипропилена в периоде индукции также имеет первый порядок по ингибитору, можно предположить, что в случае И-II прямое окисление ингибитора молекулярным кислородом протекает со скоростью, превышающей скорость прямого взаимодействия полипропилена с кислородом уже вблизи критической концентрации. Это прямое окисление ингибитора сопровождается рядом вторичных реакций, в которых участвуют как ингибитор, так и полипропилен. И-I расходуется значительно быстрее, чем И-II, причем это нельзя

объяснить только разницей в скорости взаимодействия с молекулярным кислородом, так как кроме величины периода индукции при переходе от И-II к И-I изменяется общий характер кривых расхода ингибитора и зависимости периода индукции от концентрации. По нашему мнению это различие связано с тем, что И-I и И-II по разному влияют на скорость вырожденного разветвления цепи при разложении гидроперекиси.

При распаде молекулы гидроперекиси в среде жидкого или твердого углеводорода первоначально в одном и том же месте, в одной «клетке», образуются две свободные валентности. Эти свободные валентности легко могут погибнуть при рекомбинации первичных радикалов и продуктов их превращения. Если же в «клетке» находится частица, способная уничтожить только одну свободную валентность, вероятность гибели второй свободной валентности должна сильно уменьшиться.

Хотя реальная молекула ингибитора может, по-видимому, уничтожить более чем одну свободную валентность, скорости взаимодействия этой молекулы с первой и второй свободной валентностью могут сильно различаться и для ингибиторов с двумя одинаковыми активными функциональными группами (бифенолы, диамины) скорость взаимодействия со вторым радикалом всегда должна быть выше, чем для аналогичных веществ с одной активной группой (монофенол).

Итак, большая часть ингибитора расходуется путем прямого окисления, а также на обрыв цепей, иницирование которых происходит при участии ингибитора, и только очень небольшая часть его расходуется на обрыв цепей, в инициировании которых ингибитор не принимает участия.

В заключение авторы выражают благодарность К. М. Дюмаеву, Г. А. Никифорову и Ю. В. Силаеву, предоставившим для исследования синтезированный ими 2,6-ди-трет.октил-4-метилфенол.

Выходы

1. Изучена зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена от концентрации двух фенольных ингибиторов: 2,6-ди-трет.октил-4-метилфенола и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола).
2. Разработан метод измерения концентрации ингибитора в полипропилене и измерено изменение концентрации обоих изученных ингибиторов в полипропилене во время периода индукции окисления.
3. Показано, что антиоксидант участвует не только в обрыве цепи, но и в инициировании процесса окисления, причем на инициирование и связанные с ним процессы в исследованном случае расходуется основная часть ингибитора.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 27, 365, 1958.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 136, 647, 1961.
4. E. L. Waters, C. J. Busso, Industr. and Engng. Chem., 41, 907, 1949.
5. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, Industr. and Engng. Chem., 41, 914, 1949.
6. R. H. Rosenwald, J. R. Hoatson, J. A. Cheneise, Industr. and Engng. Chem., 42, 162, 1950.
7. Д. Рышавы, Высокомолек. соед., 3, 464, 1961.
8. К. М. Дюмаев, Г. А. Никифоров, Ю. В. Силаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 168.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
10. G. Ciampi, La chimica e l'industria, 38, 298, 1956.

**CORRELATIONS IN THE EFFECT OF INHIBITORS IN OXIDATION
REACTIONS. I. ALKYLPHENOLS*****Yu. A. Shlyapnikov, V. B. Miller, M. B. Neiman, E. S. Torsueva*****S u m m a r y**

The dependence of the induction period of polypropylene oxidation upon the concentrations of the inhibitors 2,6-di-tret.-butyl-4-methylphenol (I) and 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tret.butylphenol) (II) has been investigated at various temperatures. Concurrently determinations were made of the consumption of the inhibitor during the induction period. The rate of consumption of both inhibitors in the induction period is a function of their concentration and the induction period depends non-linearly upon the concentration. The chemically related phenols (I) and (II) have been found to differ in the nature of their inhibitor action. Evidently in the oxidation process the inhibitor participates not only in chain termination but also in initiation and branching.