

УДК 678.01:54

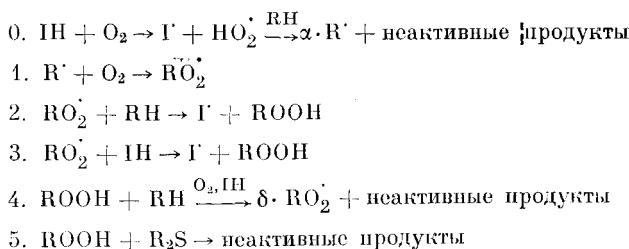
**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ В РЕАКЦИЯХ
ОКИСЛЕНИЯ**

П. СМЕСИ АЛКИЛФЕНОЛОВ С ДИДЕЦИЛСУЛЬФИДОМ

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

В предыдущей работе [1] мы изучили окисление линейного изотактического полипропилена в присутствии ингибиторов:monoфенола — 2,6-ди(1,1-диметилгексил)-4-метилфенола (I) и бифенола — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (II). На основании приведенных в этой работе экспериментальных данных мы предположили, что в присутствии ингибиторов, фенолов или ароматических аминов [2] основным процессом, приводящим к зарождению цепи, является прямое окисление ингибитора молекулярным кислородом и что ингибитор, участвуя в процес сах, сопровождающих распад молекулы гидроперекиси, влияет на вероятность зарождения цепи при распаде молекулы гидроперекиси. Если эти предположения верны, то в присутствии веществ, разрушающих гидроперекиси, качественные различия между ингибиторами I и II, связанные с влиянием этих ингибиторов на разветвление цепи, должны исчезнуть. Из литературных данных известно, что одним из классов веществ, разрушающих гидроперекиси, являются органические сульфиды [3]. Известно также, что сульфиды, используемые в смеси с фенолами, сильно повышают эффективность последних. В частности, было показано, что дидецилсульфид сильно повышает эффективность ингибитора II [4].

Учитывая изложенное выше, предположим, что окисление углеводорода в присутствии ингибитора (ИH) и сульфида (R_2S) протекает по следующей схеме:



Здесь α — среднее число цепей, зарождающихся в результате окисления одной молекулы ингибитора, а δ — при распаде одной молекулы гидроперекиси. По стехиометрическим соображениям $\delta \leq 2$, но фактически величина δ может быть значительно меньше единицы. В ряде случаев было показано, что при распаде гидроперекиси в органических растворителях большая часть гидроперекиси распадается нецепным путем, не вызывая при этом зарождения цепей [5, 6].

Напишем уравнения для скоростей изменения суммарной концентрации свободных радикалов, т. е. $[R'] + [RO_2^{\cdot}]$ и концентрации гидроперекиси:

$$\frac{d([R'] + [RO_2^{\cdot}])}{dt} = \alpha k_0 [IH] [O_2] - k_3 [RO_2^{\cdot}] [IH] + \delta k_4 [ROOH] [RH], \quad (1)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2 [RO_2^{\cdot}] [RH] + k_3 [RO_2^{\cdot}] [IH] - k_4 [ROOH] [RH] - k_5 [ROOH] [R_2S]. \quad (2)$$

Рассмотрим случай стационарной реакции. Полагая, что при этом не только концентрация свободных радикалов, но и концентрация короткоживущей в условиях проведения реакции гидроперекиси постоянна, получим из уравнения (2):

$$[ROOH] = \frac{k_2 [RH] + k_3 [IH]}{k_4 [RH] + k_5 [R_2S]} [RO_2^{\cdot}]. \quad (3)$$

Подставляя полученное значение $[ROOH]$ в (1) и пренебрегая величиной $[R']$ по сравнению с $[RO_2^{\cdot}]$, получим выражение, справедливое для стационарной реакции:

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = \alpha k_0 [IH] [O_2] + \delta \frac{k_4 [RH] (k_2 [RH] + k_3 [IH])}{k_4 [RH] + k_5 [R_2S]} - k_3 [RO_2^{\cdot}] [IH] = 0. \quad (4)$$

Отсюда находим стационарную концентрацию $[RO_2^{\cdot}]$

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{\alpha k_0 [IH] [O_2]}{k_3 [IH] - \frac{\delta k_4 [RH] (k_2 [RH] + k_3 [IH])}{k_4 [RH] + k_5 [R_2S]}}. \quad (5)$$

Следует отметить, что в отсутствие веществ, разрушающих гидроперекись, реакция будет протекать стационарно только при условии $\delta < 1$. Критическая концентрация ингибитора [7, 8], т. е. концентрация, при которой знаменатель (5) обращается в нуль, равна:

$$[IH]_{kp} = \frac{\delta k_2 k_4 [RH]^2}{(1 - \delta) k_3 k_4 [RH] + k_3 k_5 [R_2S]}. \quad (6)$$

Скорость расходования ингибитора в области стационарного протекания реакции складывается из скоростей прямого окисления ингибитора и взаимодействия его с перекисными радикалами, т. е.

$$\frac{d[IH]}{dt} = k_0 [IH] [O_2] + \frac{\alpha k_0 k_3 [IH]^2 [O_2]}{k_3 [IH] - \frac{\delta k_4 [RH] (k_2 [RH] + k_3 [IH])}{k_4 [RH] + k_5 [R_2S]}}. \quad (7)$$

При достаточно малом δ ингибитор, согласно (7), будет расходоваться по закону первого порядка. При большом δ отклонения от первого порядка можно уменьшить, увеличивая $[R_2S]$, т. е. вводя в смесь, кроме основного ингибитора, дидецилсульфид.

В настоящей работе мы изучили окисление линейного изотактического полипропилена в присутствии смесей ингибиторов I и II с дидецилсульфидом. Целью работы была проверка выведенных выше уравнений и лежащих в их основе представлений об участии ингибитора в актах зарождения и разветвления цепи.

Экспериментальная часть

Методика очистки полипропилена и измерения периодов индукции окисления не отличалась от описанных нами ранее [9]. Ингибитор II очищали перегонкой в вакууме; I, синтезированный Дюмаевым и др. [10], а также дидецилсульфид, синтезированный Волынским и др. [11], использовали без дополнительной очистки. Содержание ингибитора в окисляющихся образцах определяли спектрофотометрически [1]; дидецилсульфид нами в настоящей работе не определялся.

Измерения проводили в стандартных условиях: при 200°, давлении кислорода 300 мм рт. ст.; навеска полипропилена составляла 0,050 г. Период индукции определяли как время с момента погружения реакционного сосуда в предварительно нагретый термостат до момента, когда давление в реакционном сосуде, объем которого вместе с коммуникациями составлял около 10 мл, понижалось по сравнению с исходным на 2,5 мл.

Мы изучили зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации фенольного ингибитора при постоянной концентрации дидецилсульфида, а также от концентрации дидецилсульфида при постоянной концентрации фенола.

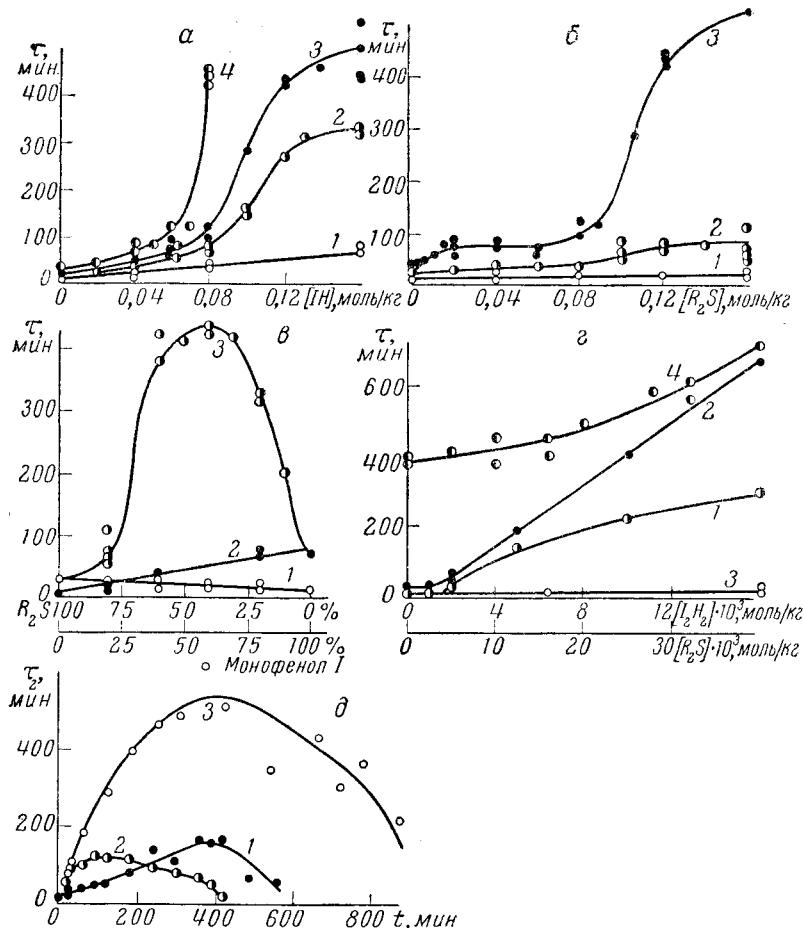


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена: *а* — от концентрации монофенола I без сульфида (1) и в присутствии дидецилсульфида: 0,04 моль/кг (2), 0,08 моль/кг (3) и 0,12 моль/кг (4); температура 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст. *б* — от концентрации дидецилсульфида без фенола (1) и с добавками монофенола I: 0,04 моль/кг (2) и 0,08 моль/кг (3). *в* — от состава смеси дидецилсульфида и монофенола I при суммарной концентрации 0,20 моль/кг (3), а также от концентрации компонентов смеси: дидецилсульфида (1) и I (2); 100% = 0,20 моль/кг. *г* — от концентрации бифенола II без сульфида (1) и в присутствии дидецилсульфида, 0,08 моль/кг (2), а также от концентрации дидецилсульфида без II (3) и в присутствии II, 0,04 моль/кг (4); температура 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст. *д* — после удаления ингибитора («повторное окисление») от длительности окисления в присутствии смеси монофенола I (0,16 моль/кг) с дидецилсульфидом (0,08 моль/кг) (1), бифенола II (0,08 моль/кг) (2) и смеси бифенола II (0,08 моль/кг) с дидецилсульфидом (0,08 моль/кг) (3); температура 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

В отсутствие дидецилсульфида монофенол I лишь незначительно удлиняет период индукции (рис. 1,*а*, кривая 1). В присутствии дидецилсульфида кривые зависимости периода индукции от концентрации I приобретают S-образную форму (рис. 1,*а*, кривые 2—4), причем с ростом концентрации сульфида уменьшается критическая концентрация фенола, выше которой период индукции резко возрастает.

На рис. 1,*б* показана зависимость периода индукции от концентрации дидецилсульфида без монофенола (кривая 1) и в присутствии монофенола I (кривые 2 и 3). При достаточно большой концентрации I на кривых зависимости периода индукции от концентрации дидецилсульфида также наблюдается «критическая» концентрация.

Все это согласуется с уравнением (6), согласно которому с ростом концентрации сульфида, разрушающего перекиси, величина критической концентрации ингибитора, обрывающего цепи, должна уменьшаться.

Как видно из рис. 1, *е*, при достаточно высокой суммарной концентрации I и дидецилсульфида, смеси этих веществ являются значительно более эффективными ингибиторами окисления полипропилена, чем каждое из них в отдельности.

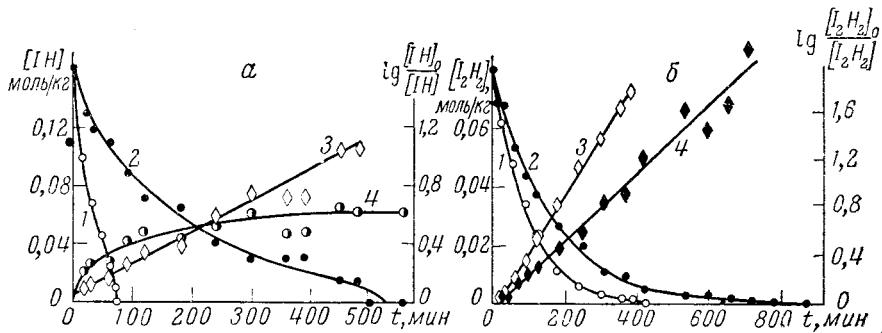


Рис. 2. Изменение концентрации: *а* — монофенола I в период индукции окисления полипропилена без сульфида (1) и в присутствии дидецилсульфида (0,08 моль/кг) (2); в присутствии сульфида (0,08 моль/кг) в координатах $\lg [IH]_0/[IH]$ — время (3); 4 — кривая испарения ингибитора I в периоде индукции в присутствии дидецилсульфида, $[IH]_0 = 0,16$ моль/кг, температура 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст. *б* — бифенола II в период индукции окисления полипропилена без сульфида (1) и в присутствии дидецилсульфида (0,08 моль/кг) (2); то же в координатах $\lg [I_2H_2]_0/[I_2H_2]$ — время (3 и 4). $[I_2H_2]_0 = 0,08$ моль/кг, температура 200°, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

В случае бифенола II в отсутствие сульфида, на кривой зависимости периода индукции от концентрации четко проявляется критическая концентрация, ниже которой период индукции практически не зависит от концентрации II (рис. 1, *г*, кривая 1). Дидецилсульфид в концентрации 0,08 моль/кг мало влияет на величину критической концентрации II, хотя изменяет форму кривой выше этой концентрации (кривая 2). При постоянной концентрации, превышающей критическую, зависимость периода индукции от концентрации дидецилсульфида изображается плавной кривой, не имеющей резких изгибов (кривая 4).

Расход монофенола I в периоде индукции окисления полипропилена без сульфида, а также в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида показан на рис. 2, *а*. Начальная концентрация I составляла 0,16 моль/кг. В отсутствие сульфида кривая расхода I напоминает по форме кривые расхода I, полученные нами ранее [1] при более низкой температуре (рис. 2, *а*, кривая 1). В присутствии сульфида расход I сильно замедляется, причем в этом случае кривая расхода трансформируется в координатах $\lg [IH]_0/[IH]$ — время в прямую линию (рис. 2, *а*, прямая 3), т. е. описывается уравнением первого порядка, что следует также из уравнения (7), согласно которому отклонения закона расходования ингибитора от первого порядка должны уменьшаться с увеличением концентрации сульфида.

Из кривой расхода I в присутствии дидецилсульфида можно определить критическую концентрацию I как концентрацию, при которой расход I сильно ускоряется, т. е. реакция становится нестационарной. Определенная таким путем критическая концентрация монофенола I ($[IH]_{kp} = 0,01$ моль/кг) оказывается в несколько раз ниже, чем критическая концентрация того же ингибитора, определенная из кривой зависимости периода индукции от концентрации I при той же начальной концентрации дидецилсульфида ($[IH]_{kp} = 0,07$ моль/кг). Это объясняется тем, что в ходе периода индукции в полипропилене накапливаются продукты превращения ингибитора, которые способны сами по себе ингибировать процесс окисления, а в присутствии другого ингибитора снижают критическую концентрацию этого ингибитора. Часть ингибитора, достигающая в случае, изображенном на рис. 2, *а*, 30%, испаряется в ходе окисления из окисляющегося образца (рис. 2, *а*, кривая 4).

Расход бифенола II изучался при той же концентрации сульфида (0,08 моль/кг) и при вдвое меньшей концентрации бифенола (0,08 моль/кг), т. е. при той же концентрации фенольных групп (0,16 г-экв/кг). В отсутствие сульфида, как было показано раньше [1] и подтверждено в настоящей работе, бифенол II расходуется по закону первого порядка (рис. 2, *б*, кривая 1). Вычисленная из наклона прямой, полученной трансформацией кинетической кривой в координатах $\lg [I_2H_2]_0/[I_2H_2]$ — время (прямая 3), константа скорости, равная $1,9 \cdot 10^{-4}$ сек⁻¹, совпадает с величиной константы, полученной в предыдущей работе при трех различных начальных концентрациях II. В присутствии дидецилсульфида расход бифенола замедляется приблизительно в

1,7 раза и снижается величина критической концентрации II, определяемая из кривой расхода. Как видно из рис. 1, *г* (кривые *1* и *2*), критическая концентрация II, определяемая из зависимости периода индукции от концентрации, мало зависит от присутствия дидецилсульфида; снижение критической концентрации, определяемой из кривой расхода по сравнению с определяемой таким же образом критической концентрацией в отсутствие сульфида, говорит о том, что либо продукты превращения дидецилсульфида быстрее, чем исходный сульфид, разлагают разветвляющий продукт, либо продукты совместного превращения бифенола и сульфида являются более сильными ингибиторами, чем продукты превращения одного бифенола.

Если из окисляющегося образца через некоторое время (*t*) после начала окисления удалить неизрасходованный ингибитор, отогнав его в вакууме и вновь подвергнуть этот образец действию кислорода в тех же условиях (200° , $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.), то период индукции окисления такого образца определяется накопившимися в нем продуктами превращения ингибитора, и у образцов, не подвергавшихся окислению, совпадает с периодом индукции окисления чистого полипропиленена. Для окисленных образцов период индукции окисления после отгонки ингибитора зависит от времени первоначального окисления (рис. 1, *д*), и максимальные значения такого периода индукции могут достигать многих часов. К концу периода индукции продукты, способные тормозить окисление, исчезают и период индукции «повторного» окисления образцов приближается к периоду индукции окисления чистого полипропиленена (8—10 мин.).

Обсуждение результатов

Окисление полипропиленена, как и любого углеводорода, является сложным цепным процессом; вводя в полипропилен ингибитор, мы увеличиваем число возможных элементарных стадий этого процесса, и если, тем не менее, уравнения, выведенные нами на основании сильно упрощенной схемы, приведенной выше, хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными результатами, то это означает, что схема включает основные стадии реакции ингибирированного окисления.

Из наших опытов вытекает также, что величина δ , т. е. среднее число цепей, зарождающихся при распаде одной молекулы гидроперекиси, растет с ростом концентрации монофенола I, что согласуется с высказанными ранее [1, 2] предположениями.

Опыт подтверждает вытекающие из уравнений (6) и (7) выводы о том, что влияние дидецилсульфида должно быть тем более сильным, чем больше величина δ , т. е. дидецилсульфид должен сильнее замедлять расход монофенола I, чем бифенола II, и одновременно сильнее влиять на величину критической концентрации монофенола, чем на критическую концентрацию бифенола (см. рис. 2, *а* и *б*, а также рис. 1, *а* и *г*). Действие дидецилсульфида нельзя объяснить обрывом цепей, так как в отсутствие обычного обрывающего цепи ингибитора дидецилсульфид почти не увеличивает период индукции окисления.

В работе приведен ряд доказательств того, что в отсутствие дидецилсульфида реакция окисления при всех изученных концентрациях I протекает нестационарно, в докритической области. Нестационарное окисление в присутствии I протекает значительно медленнее, чем в отсутствие ингибитора. При этом имеют место какие-то процессы, ограничивающие скорость такого окисления, и скорость расходования ингибитора в середине периода индукции несколько замедляется. Предложенная нами схема, удовлетворительно описывающая процесс окисления в стационарной области, для объяснения закономерностей нестационарного окисления явно недостаточна.

Выводы

1. Предложена схема реакции окисления в присутствии ингибитора, учитывающая инициирование процесса окисления в результате прямого окисления ингибитора, а также участие ингибитора в акте вырожденного разветвления цепи.

2. Изучено окисление полипропиленена в присутствии ингибиторов: монофенола — 2,6-ди-(1,1-диметилгексил)-4-метилфенола и бифенола — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола), а также их смесей с ди-

дидецилсульфидом. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с нашей схемой и предположением о том, что дидецилсульфид разрушает разветвляющий продукт (гидроперекись).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
3. G. H. Denison, Industr. and Engng Chem., 36, 477, 1944; G. H. Denison, P. C. Condit, Industr. and Engng Chem., 37, 1102, 1945.
4. G. W. Kennerly, W. L. Patterson, Industr. and Engng Chem., 48, 1917, 1956.
5. J. L. Bolland, R. Tep Have, Trans. Faraday Soc., 43, 201, 1947.
6. В. А. Шушунов, Б. А. Редошкин, Л. В. Кодинцева, Труды по химии и хим. технологии (г. Горький), 1961, 463.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 631.
8. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 135, 354, 1960.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
10. К. М. Дюмаев, Т. А. Никифоров, Ю. В. Силаев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 168.
11. Н. П. Волынский, Г. Д. Гальперн, В. Б. Смоляников, Нефтехимия, 1, 473, 1961.

BEHAVIOR OF INHIBITORS IN OXIDATION REACTIONS. II. MIXTURES OF ALKYLPHENOLS WITH DIDECYL SULFIDE

*Yu. A. Shlyapnikov, V. B. Miller, M. B. Neiman,
E. S. Torsuera*

S u m m a r y

A scheme for inhibited oxidation has been proposed, accounting for the initiation of the reaction due to direct oxidation of the inhibitor, itself, and also for the participation of the inhibitor in degenerate chain branching. The oxidation of polypropylene in the presence of the following inhibitors has been investigated: monophenol, 2,6-di(1,1-dimethylhexyl)-4-methylphenol and diphenol, 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol) and their mixtures with didecyl sulfide. The results obtained are in satisfactory agreement with the proposed scheme and the assumption that didecyl sulfide destroys the branching product (hydroperoxides),