

УДК 678.01:54+678.742

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ СЛАБЫХ АНТИОКСИДАНТОВ  
ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

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

В предыдущих работах [1, 2] мы показали, что в присутствии слабого антиоксиданта — монофенола, 2,6-ди-(1,1-диметилгексил)-4-метилфенола — процесс окисления остается нестационарным даже при очень высоких концентрациях антиоксиданта. Мы показали также, что этот антиоксидант стимулирует разветвление кинетических цепей, т. е. повышает вероятность зарождения цепи при распаде молекулы гидроперекиси [3]. Согласно высказанному в этих работах [1—3] предположению, аналогично 2,6-ди-(1,1-диметилгексил)-4-метилфенолу должны вести себя все антиоксиданты — монофенолы, содержащие по одной фенольной группе в каждой молекуле, а также антиоксиданты с несколькими, но сильно удаленными друг от друга фенольными группами.

В настоящей работе мы изучили окисление изотактического полипропилена (ПП) в присутствии антиоксидантов: монофенолов — 2,4,6-трет.бутилфенола (I) и его аналогов, 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенола (II) и бифенола с сильно удаленными фенольными гидроксильными группами — 4,4'-метилден-бис-(2,6-ди-трет.бутилфенола) (III). Целью работы было проверить предположение о том, что все монофенолы являются слабыми антиоксидантами, и изучить закономерности процесса окисления в присутствии слабых антиоксидантов.

Методики измерения периодов индукции окисления и количественного определения антиоксидантов в ПП описаны в наших работах [1, 4]. Для изучения расходования сравнительно летучих монофенолов I и II образцы ПП окисляли в запаянных ампулах [5]. Параллельно с расходованием монофенолов определяли содержание воды в газовой фазе ампулы. В некоторых случаях измеряли также характеристическую вязкость ПП (тетралин, 130°).

На рис. 1, а приведены кривые зависимости периода индукции окисления ПП при 200°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. от концентрации сильного антиоксиданта — 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) — в отсутствие и в присутствии монофенола I. Из рисунка видно, что добавка монофенола увеличивает критическую концентрацию сильного антиоксиданта — бифенола. Следовательно, антиоксидант — монофенол I увеличивает вероятность вырожденного разветвления кинетической цепи  $\delta$  [3]. Сам по себе монофенол I лишь незначительно увеличивает период индукции окисления ПП (рис. 1, б); в присутствии дидецилсульфида (0,08 моль/кг) на кривой зависимости периода индукции от концентрации монофенола I появляется четкий изгиб, выше которого период индукции быстро растет с концентрацией монофенола I, т. е. наблюдается критическая концентрация. В отсутствие сульфидов критическая концентрация монофенола I не наблюдается, т. е. окисление протекает нестационарно.

Кривые изменения концентрации монофенола I в окисляющемся ПП приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что скорость расходования монофенола I на протяжении большей части периода индукции остается приблизительно постоянной. Вычисленная из температурной зависимости ско-

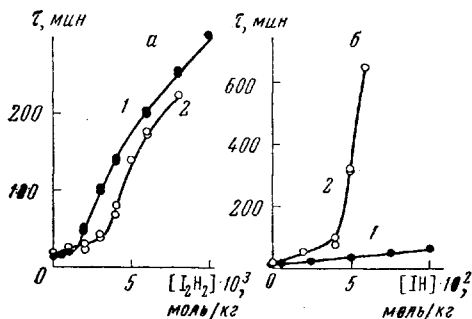


Рис. 1

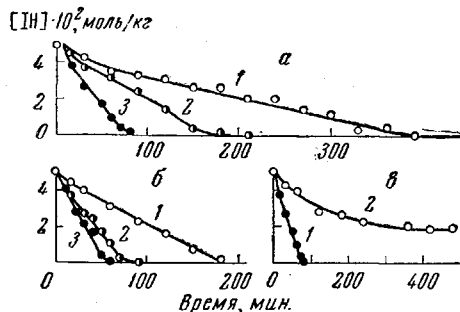


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) окисления полипропилена ( $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.) от концентрации:

а — 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (1) и 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) в присутствии 0,01 моль/кг 2,4,6-три-трет.бутилфенола (2); б — 2,4,6-три-трет.бутилфенола (1) и 2,4,6-три-трет.бутилфенола в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида (2)

Рис. 2. Изменение концентрации 2,4,6-три-трет.бутилфенола в период индукции окисления полипропилена:

а — при  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. и температурах;  $180^\circ$  (1);  $190^\circ$  (2) и  $200^\circ$  (3); б — при  $200^\circ$  и давлениях (мм рт. ст.): 150 (1), 300 (2) и 450 (3); в — при  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. в отсутствие сульфидов (1) и в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида (2)

рости расходования эффективная энергия активации равна 36 ккал/моль. Скорость расходования монофенола I пропорциональна давлению кислорода. В присутствии дидецилсульфида (рис. 2, в) скорость расходования монофенола I снижается; одновременно изменяется общий характер кривой.

Если отбросить первые точки (до 60 мин.), то расходование антиоксиданта в этом случае можно описать уравнением 1-го порядка с  $k = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$  ( $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.).

На рис. 3 приведены кривые расходования монофенола I ( $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.) при двух начальных концентрациях — 0,05 и 0,10 моль/кг. На том же рисунке приведены кривые изменения содержания воды в газовой фазе ампулы. ПП всегда содержит некоторое количество растворенной или адсорбированной воды, поэтому образование воды становится заметным только в самом конце периода индукции,

когда концентрация монофенола I падает до 0,010—0,015 моль/кг.

В периоде индукции быстро падает характеристическая вязкость ПП (рис. 4, а). Добавка дидецилсульфида сильно замедляет падение характеристической вязкости в присутствии этого антиоксиданта (рис. 4, б). Интересно, что величина  $\Delta n$ :

$$\Delta n = 6 \cdot 10^{26} \left( \frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} \right) = 1,5 \cdot 10^{22} \left( \frac{1}{[\eta]} - \frac{1}{[\eta]_0} \right), \quad (1)$$

характеризующая деструкцию полимерной цепи [5] в отсутствие сульфидов, изменяется по экспоненциальному закону ( $\Delta n = ae^{kt}$ ).

Кривые расходования монофенола II аналогичны кривым расходования монофенола I (рис. 5). Образование воды при окислении III в при-

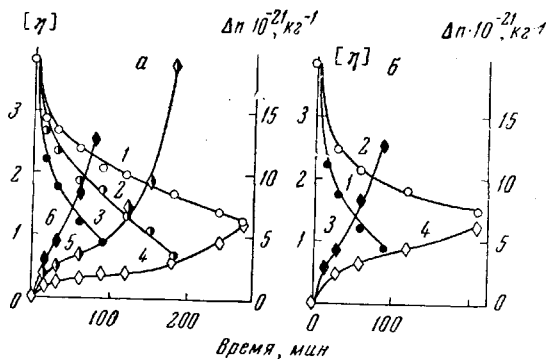


Рис. 4. Изменение молекулярного веса и величины  $\Delta n$  в период индукции окисления полипропилена в присутствии 2,4,6-три-tert.бутилфенола (0,05 моль/кг):

*a* — при 180° (1, 4), 190° (2, 5) и 200° (3, 6); *б* — при 200° без сульфидов (1, 3) и с добавкой дидецилсульфида (0,08 моль/кг) (2, 4),  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

сутствии монофенола II становится заметным также только в конце периода индукции. Эффективная энергия активации расходования монофенола II составляет 30 ккал/моль.

Бифенол III, в отличие от ранее изученных бифенолов, расходуется в период индукции с постоянной скоростью, несколько снижающейся

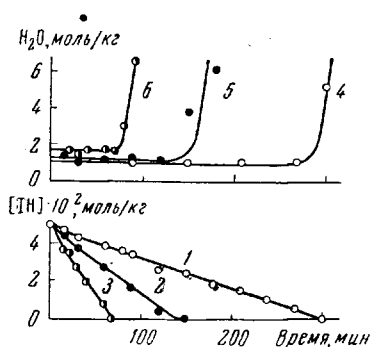


Рис. 5

Рис. 5. Изменение концентрации 2,6-ди-tert.бутил-4-фенилфенола (1—3) и накопление воды в газовой фазе ампулы в присутствии этого антиоксиданта (4—6) при 180° (1, 4), 190° (2, 5) и 200° (3, 6);  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

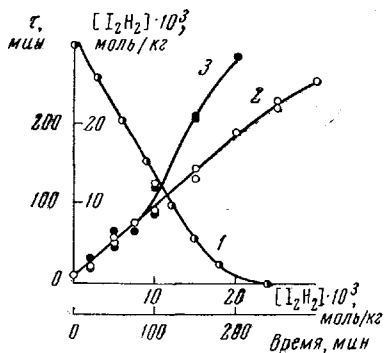


Рис. 6.

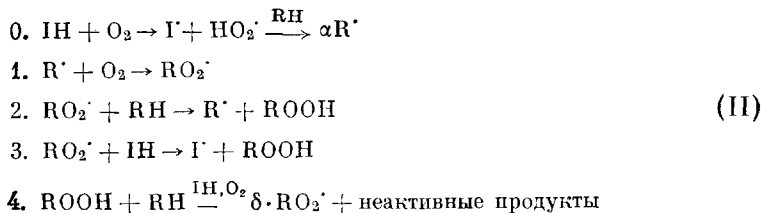
Рис. 6. Изменение концентрации 4,4'-метилден-бис-(2,6-ди-tert.бутилфенола) в период индукции (1) и зависимость периода индукции от концентрации того же антиоксиданта без сульфидов (2) и в присутствии дидецилсульфида (0,08 моль/кг) (3); 200°,  $P = 300$  мм рт. ст.

в конце (рис. 6, кривая 1). Хотя на кривой зависимости периода индукции окисления III от концентрации бифенола III какие-либо изгибы отсутствуют (рис. 6, кривая 2), в присутствии дидецилсульфида (0,08 моль/кг) при концентрации бифенола III  $\sim 0,01$  моль/кг кривая заметно изгибается. Если до этой концентрации фенола дидецилсульфид

практически не влияет на величину периода индукции, то при концентрации бифенола III, превышающей 0,01 моль/кг, период индукции в присутствии диэцилсульфида больше, чем в его отсутствие. Таким образом, и в этих опытах бифенол III ведет себя подобно монофенолу.

### Обсуждение результатов

В одной из предыдущих работ [2] мы предложили следующую схему ингибированного окисления углеводорода:



Предположим, что вероятность разветвления цепи в присутствии слабого антиоксиданта

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [\text{IH}] \cong \delta_i [\text{IH}]. \quad (\text{III})$$

При этом стационарная концентрация перекисных радикалов будет равна

$$[\text{RO}_2 \cdot] = \frac{1}{k_3} (\alpha k_0 [\text{O}_2] + \delta_i k_4 [\text{RH}] [\text{ROOH}]). \quad (\text{IV})$$

Подставляя полученное значение  $[\text{RO}_2 \cdot]$  в уравнение изменения концентрации гидроперекиси

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RO}_2 \cdot] [\text{RH}] + k_3 [\text{RO}_2 \cdot] [\text{IH}] - k_4 [\text{ROOH}] [\text{RH}] \quad (\text{V})$$

и решая это уравнение, получим выражение, справедливое при  $k_2 [\text{RH}] \gg k_3 [\text{IH}]$ :

$$[\text{ROOH}] = \frac{\alpha k_0 k_2 [\text{RH}] [\text{O}_2]}{k_3} \cdot \frac{e^{\varphi t} - 1}{\varphi}, \quad (\text{VI})$$

где

$$\varphi = \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_3} (\delta_i k_2 [\text{RH}] - k_3). \quad (\text{VII})$$

Если в присутствии данного антиоксиданта возрастает критическая концентрация сильного антиоксиданта, то для этого антиоксиданта, как следует из работы [3], должно выполняться соотношение  $\delta_i k_2 [\text{RH}] > k_3$ , т. е.  $\varphi > 0$ .

Скорость расходования антиоксиданта складывается из скоростей его прямого окисления и взаимодействия с перекисными радикалами, т. е.

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{IH}]}{dt} &= k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{RO}_2 \cdot] [\text{IH}] = \\
 &= k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] \left\{ 1 - \alpha \frac{\delta_i k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{k_3} \frac{e^{\varphi t} - 1}{\varphi} \right\}. \quad (\text{VIII})
 \end{aligned}$$

Интегрируя уравнение (VIII) от  $[\text{IH}]_0$  до  $[\text{IH}]$ , а по времени от 0 до  $t$ , получим окончательно

$$\ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]} = k_0 [\text{O}_2] \left\{ (1 + \alpha) t + \frac{\alpha \delta_i k_2 k_4}{k_3} [\text{RH}]^2 \frac{e^{\varphi t} - \varphi t - 1}{\varphi} \right\} \quad (\text{IX})$$

или, разлагая правую часть (IX) в ряд:

$$\ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]} = (1 + \alpha) k_0 [\text{O}_2] t + \frac{\alpha \delta_i k_0 k_2 k_4}{2k_3} [\text{RH}]^2 [\text{O}_2] t^2 + \frac{\alpha \delta_i k_0 k_2 k_4}{6k_3} [\text{RH}]^2 [\text{O}_2] \varphi t^2 + \dots \quad (\text{IX, a})$$

Если антиоксидант расходуется с постоянной скоростью, т. е.  $[\text{IH}] = [\text{IH}]_0 - wt$ , то  $\ln [\text{IH}]_0 / [\text{IH}]$  можно разложить в ряд по тем же степеням  $t$ :

$$\ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]} = \ln \frac{[\text{IH}]_0}{[\text{IH}]_0 - wt} = -\ln \left( 1 - \frac{wt}{[\text{IH}]_0} \right) = \frac{wt}{[\text{IH}]_0} + \frac{w^2 t^2}{2[\text{IH}]_0^2} + \frac{w^3 t^3}{3[\text{IH}]_0^3} + \dots \quad (\text{X})$$

Из сопоставления (IX, a) и (X) видно, что при определенном соотношении между константами уравнение (IX) будет описывать случай приблизительно линейного расходования антиоксиданта, т. е. кажущийся нулевой порядок расходования антиоксиданта может иметь место при нестационарном развитии процесса окисления. Другим частным случаем является первый порядок расходования ИИ при достаточно малом  $\alpha$  (случай  $\alpha$ -нафтола [5]).

Средние скорости расходования антиоксидантов при окислении полипропилена и значения фактора самоускорения

Антиоксидант	Температура, °С	$w \cdot 10^6$ мол/лг. · сек	$\varphi \cdot 10^4$ , сек <sup>-1</sup>	
			по падению вязкости	по расходу антиоксиданта
2,4,6-Три-трет.бутилфенол	180	1,8	1,07	1,0
То же	190	4,3	2,4	2,5
» »	200	10,0	4,1	5,9
2,6-Ди-трет.бутил-4-фенилфенол	180	2,7	—	1,7
То же	190	5,6	—	4,2
» »	200	11,0	—	7,0
4,4'-Метилен-бис-(2,6-ди-трет.бутилфенол)	200	2,7	—	2,5

Если при достаточно больших временах слагаемыми в правой части (IX), не содержащими  $e^{\varphi t}$ , можно пренебречь, то  $\ln (\ln [\text{IH}]_0 / [\text{IH}])$  окажется линейной функцией времени. Из наклона полученной прямой можно определить величину  $\varphi$ .

В таблице приведены значения  $\varphi$ , вычисленные по кривым расходования антиоксидантов, а для монофенола I — также по изменению характеристической вязкости (полагая  $\Delta \eta = a e^{\varphi t}$ ). Оба значения  $\varphi$  для 180 и 190° практически совпадают, и даже при 200°, когда ошибка эксперимента велика, разница в значениях  $\varphi$  составляет ~40%. Это совпадение подтверждает правильность нашего объяснения кажущегося нулевого порядка расходования антиоксиданта. Следовательно, реакция окисления III, протекающая в присутствии антиоксиданта — монофенола, остается нестационарной в течение всего периода индукции независимо от начальной концентрации этого антиоксиданта. Приведенные в работе данные (см. рис. 1) говорят о том, что причина этого явления заключается в увеличении вероятности вырожденного разветвления цепи в присутствии антиоксидантов изученного типа.

## Выводы

1. Показано, что окисление полипропилена в присутствии слабых антиоксидантов — алкилфенолов: 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола, 2,6-ди-*tert*-бутил-4-фенилфенола и 4,4'-метилен-*bis*-(2,6-ди-*tert*-бутилфенола) протекает нестационарно при всех концентрациях этих антиоксидантов.

2. Показано, что причина нестационарного протекания реакции в присутствии изученных антиоксидантов, и следовательно причина их низкой эффективности, заключается в том, что эти антиоксиданты стимулируют разветвление кинетических цепей окисления.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. Б. А. Громов, В. В. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, сб.: Химические свойства и модификация полимеров, Изд. АН СССР, 1964, стр. 171.

## MECHANISM OF WEAK OXIDANT ACTION IN THE OXIDATION OF POLYPROPYLENE

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

### Summary

The oxidation of isotactic polypropylene in the presence of 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol (I) and its analogs, 2,6-di-*tert*-butyl-4-phenylphenol (II) and 4,4'-methylene-*bis*-(2,6-di-*tert*-butylphenol) (III) has been investigated. The antioxidant (I) promotes kinetic chain branching, is consumed according to the zero order law and the rate of its consumption is proportional to the oxygen pressure. In the presence of I the molecular weight of the polymer falls rapidly. Didecylsulfide changes the nature of the dependence of the induction period on the concentration of I and retards consumption of this antioxidant. The antioxidants II and III behave similarly to I. The oxidation mechanism of hydrocarbons in the presence of an antioxidant causing branching of the kinetic chain has been examined. It has been shown that during this process the curves depicting consumption of the antioxidant may imitate zero order. The values of the autoacceleration factors  $\phi$  for the oxidation of polypropylene in the presence of the above antioxidants have been calculated from the experimental data.