

УДК 678.01 : 54

**О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ  
В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ**

**V. КИНЕТИКА РАСХОДОВАНИЯ  $\alpha$ -НАФТОЛА В ПЕРИОД ИНДУКЦИИ**

***B. A. Громов, B. B. Миллер, Ю. А. Шляпников***

В предыдущей работе [1] мы изучили окисление изотактического полипропилена в присутствии  $\alpha$ -нафтола при  $200^\circ$  и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики расходования  $\alpha$ -нафтола в период индукции окисления полипропилена (ПП) при различных температурах и давлениях кислорода. В работе также изучалось влияние добавок дидецилсульфида и 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола)

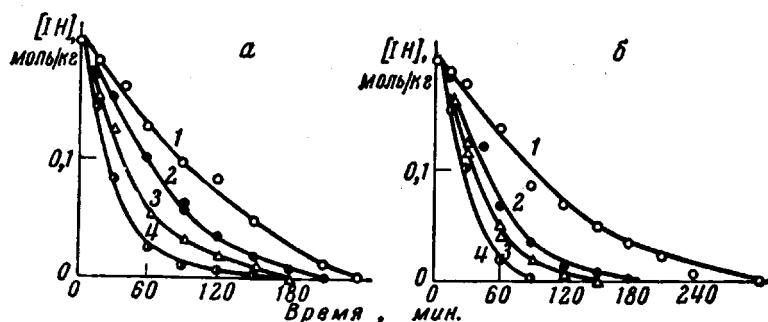


Рис. 1. Изменение концентрации  $\alpha$ -нафтола в период индукции окисления полипропилена

*a* —  $[IH] = 0,2$  моль/кг;  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. Температура: 1 —  $180^\circ$ , 2 —  $190^\circ$ , 3 —  $200^\circ$ , 4 —  $210^\circ$ ; *b* —  $[IH] = 0,2$  моль/кг;  $T = 200^\circ$ ,  $P_{O_2}$  (мм. рт. ст.); 1 — 150; 2 — 300; 3 — 450; 4 — 600

на окисление ПП в присутствии  $\alpha$ -нафтола. Методика работы не отличалась от принятой в работе [1]. Скорость расходования  $\alpha$ -нафтола и соответственно величина периода индукции сильно зависят от температуры и давления кислорода (рис. 1, *a* и *б*).

Ниже приведены цифровые данные о зависимости периода индукции окисления полипропилена в присутствии  $\alpha$ -нафтола от температуры и давления кислорода (концентрация  $\alpha$ -нафтола 0,2 моль/кг):

Температура, $^\circ\text{C}$	180	190	200	210	200	200	200
Давление кислорода, мм рт. ст.	300	300	300	300	150	450	650
Время, мин.	510	360	240	180	450	180	150

Средний участок кривой расходования  $\alpha$ -нафтола, отвечающий области стационарного окисления, можно описать уравнением первого порядка: в координатах  $\lg [IH]$  — время кривые трансформируются в прямые.

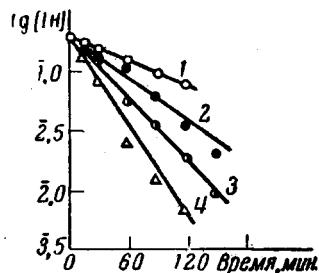


Рис. 2. Изменение концентрации  $\alpha$ -нафтола в период индукции окисления полипропилена в координатах  $\lg [IH]$  — время  
Температура: 1 — 180°, 2 — 190°, 3 — 200°,  
4 — 210°

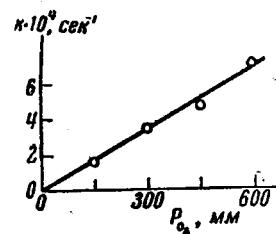


Рис. 3. Зависимость константы скорости расходования  $\alpha$ -нафтола от давления кислорода

лини (рис. 2). Вычисленная для этого участка константа скорости расходования  $\alpha$ -нафтола, равная  $k = 3,47 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при 200° и  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст., линейно зависит от давления кислорода (рис. 3). Эффективная энергия активации, вычисленная из температурной зависимости константы скорости (рис. 4), составляет 19,4 ккал/моль, вычисленная из температурной зависимости периода индукции — 16,8 ккал/моль.

В специальных опытах было изучено влияние добавок нафтола на окисление ПП, содержащего сильный ингибитор 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) («бифенол»), и добавок дидецилсульфида на окисле-

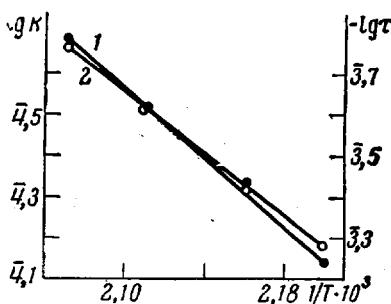


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости расходования и периода индукции окисления в координатах  $\lg k$ ,  $\lg \tau$  —  $1/T$  ( $\tau$  — продолжительность периода индукции)

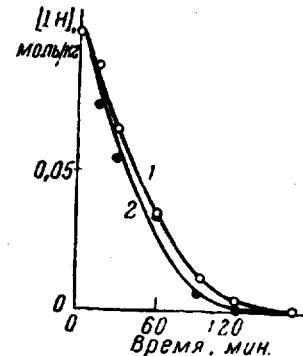


Рис. 5. Изменение концентрации  $\alpha$ -нафтола в периоды индукции окисления полипропилена  
Температура 200°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. 1 — концентрация  $\alpha$ -нафтола 0,1 моль/кг, 2 — концентрация  $\alpha$ -нафтола 0,1 моль/кг, концентрация дидецилсульфида — 0,08 моль/кг

ние ПП в присутствии  $\alpha$ -нафтола. В первом случае  $\alpha$ -нафтол заметно сокращал период индукции: в присутствии 0,01 моль/кг бифенола период индукции окисления ПП при 200° и  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. равен 285 мин., а в присутствии смеси 0,01 моль/кг бифенола и 0,01 моль/кг  $\alpha$ -нафтола — 225 мин. Это подтверждает наши предположения о возрастании вероятности вырожденного разветвления цепей  $\delta$  [2] под влиянием  $\alpha$ -нафтола.

Дидецилсульфид сильно удлиняет период индукции: при концентрации  $\alpha$ -нафтола 0,10 моль/кг период индукции, определенный на статической установке, составляет 160–170 мин., а в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида — повышается до 510 мин., хотя скорость расходования  $\alpha$ -нафтола практически не изменяется (рис. 5). Ранее мы показали [1], что окисление ПП тормозится не столько исходным  $\alpha$ -нафтолом, сколько его продуктами превращения. Поскольку дидецилсульфид, сильно подавляющий вырожденное разветвление цепей [2], практически не влияет на скорость расходования  $\alpha$ -нафтола, следует, что основная масса  $\alpha$ -нафтола окисляется в период индукции молекулярным кислородом, вообще не принимающая участия в процессах, протекающих в полимере. Удлинение периода индукции под влиянием дидецилсульфида объясняется замедлением расходования не  $\alpha$ -нафтола, а продуктов его превращения, точнее — продуктов окисления.

### Выводы

1. Изучена кинетика расходования  $\alpha$ -нафтола в период индукции в изотактическом полипропилене. Изучена зависимость скорости расходования  $\alpha$ -нафтола в изотактическом полипропилене в период индукции от температуры и давления кислорода. Константа скорости расходования линейно зависит от давления кислорода. Температурная зависимость отвечает эффективной энергии активации, равной 19,4 ккал/моль.

2. Опыты по окислению полипропилена в присутствии смеси  $\alpha$ -нафтола и дидецилсульфида подтверждают выводы предыдущей работы о том, что основную роль в обрыве цепей играют продукты окисления  $\alpha$ -нафтола.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 III 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.

### CORRELATIONS IN THE ACTION OF OXIDATION INHIBITORS

#### VI. KINETICS OF CONSUMPTION OF $\alpha$ -NAPHTHOL IN THE INDUCTION PERIOD

B. A. Gromov, V. B. Miller, Yu. A. Shlyapnikov

##### Summary

The kinetics of consumption of the inhibitor  $\alpha$ -naphthol in the induction period of the oxidation of isotactic polypropylene have been investigated. It has been shown that in the middle of the induction period  $\alpha$ -naphthol is consumed according to the first order law, the rate constant depending linearly upon the oxygen concentration. The apparent activation energy calculated from the rate of consumption of  $\alpha$ -naphthol is 19,4 kcal/mole, whereas, calculated from the temperature dependence of the induction period it is 16,8 kcal/mole. Didecylsulfide greatly increases the induction period, practically having no affect on the consumption rate. Evidently the reaction is retarded mainly by the products of oxidation of naphthol by molecular oxygen, rather than by the initial naphthol.