

УДК 678.01 : 54+678.7

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА

*P. С. Гоглев, М. Б. Нейман*

Как уже отмечалось в работе [1], деструкция и стабилизация полиалкиленоксидов мало изучена. Помимо исследования термической деструкции полипропиленоксида [2], некоторые сведения об устойчивости этого полимера приведены в ряде работ, посвященных его синтезу [3—5]. Полиформальдегид — единственный представитель этого класса полимеров, термоокислительная деструкция которого изучена достаточно подробно (см., например, [6, 7]).

В качестве характеристики процесса окисления полипропиленоксида (ППО) в настоящей работе был выбран период индукции реакции и изучалась его зависимость от ряда факторов.

Исходный продукт был синтезирован каталитической полимеризацией окиси пропилена на хлорном железе и очищен трехкратным переосаждением полимера водой из подкисленного соляной кислотой ацетонового раствора. Молекулярный вес полимера 40 000, температура плавления равна 69°. Методика определения периодов индукции описана в работе [1].

При окислении ППО всегда наблюдается четко выраженный период индукции, за которым следует интенсивное поглощение кислорода. Величина этого периода индукции зависит от температуры окисления. На рис. 1, а показана зависимость периода индукции  $\tau$  от температуры при давлении кислорода 340 мм рт. ст.

Для определения эффективной энергии активации окисления ППО эти результаты представлены в координатах  $\lg \tau - 1/T$  (рис. 2). Найденная из наклона прямой величина эффективной энергии активации составляет 22 ккал/моль.

Период индукции сокращался также при повышении начального давления кислорода. На рис. 1, б представлены соответствующие данные, полученные при 121°. В области давлений кислорода, превышающих 250 мм, период индукции мало изменяется с давлением, то же самое наблюдается и при окислении полиэтиленоксида [1]. Все это показывает, что ППО, как и полиэтиленоксид, сравнительно мало устойчив к термоокислительной деструкции.

Было изучено также влияние добавок различных антиоксидантов на период индукции окисления. Исследование проводили при 137° и давлении кислорода 340 мм рт. ст. В качестве добавок использовали 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), N-фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамин, N,N'-диоктил-n-фенилендиамин и пропилгаллат.

Зависимости периодов индукции от концентрации добавляемых антиоксидантов приведены на рис. 1, в. Из характера этих зависимостей следует существование критической концентрации ингибитора [8], выше которой окисление полимера является медленным, стационарным процессом, а ниже — нестационарным, автоускоренным.

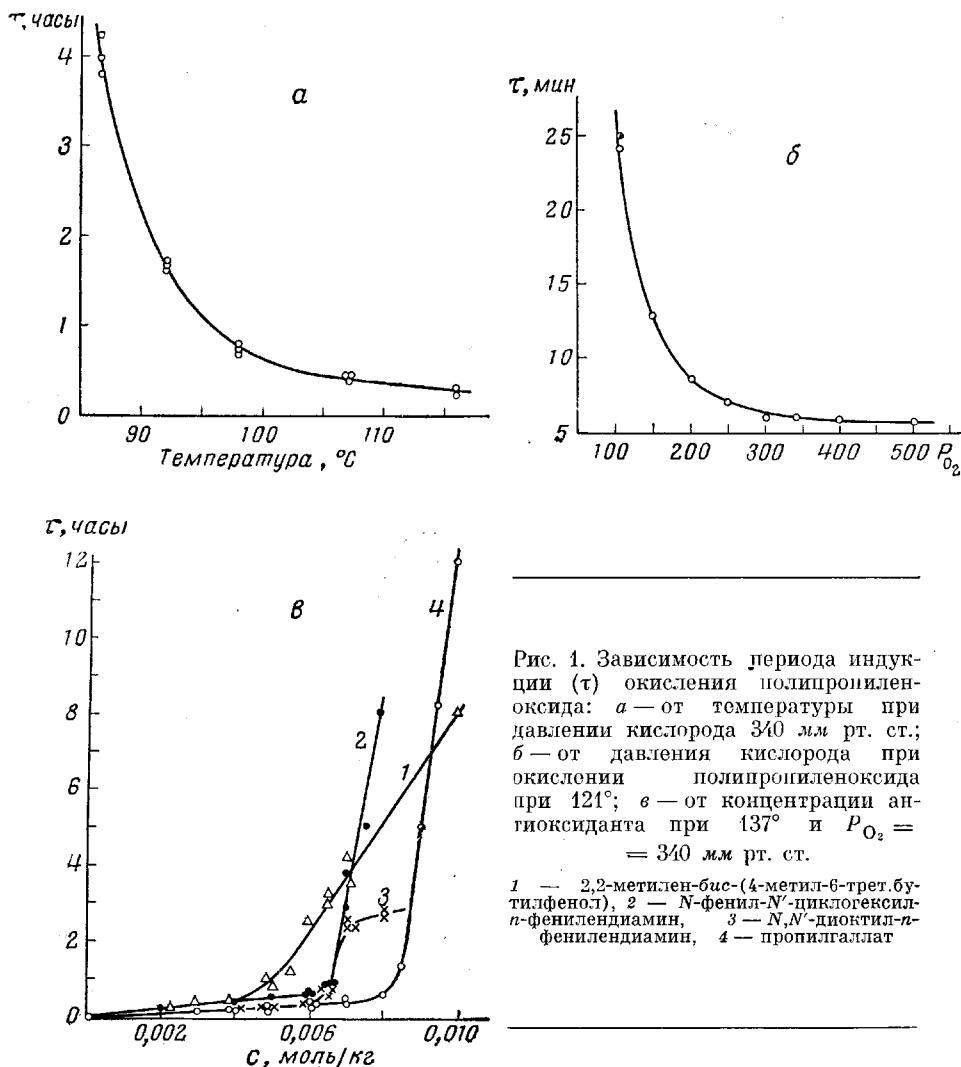


Рис. 1. Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) окисления полипропиленоксида: *a* — от температуры при давлении кислорода 340 мм рт. ст.; *b* — от давления кислорода при окислении полипропиленоксида при 121°; *c* — от концентрации антиоксиданта при 137° и  $P_{O_2} = 340$  мм рт. ст.

1 — 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), 2 — N-фенил-N'-циклогексилен-п-фенилендиамин, 3 — N,N'-диоктил-п-фенилендиамин, 4 — пропилгаллат

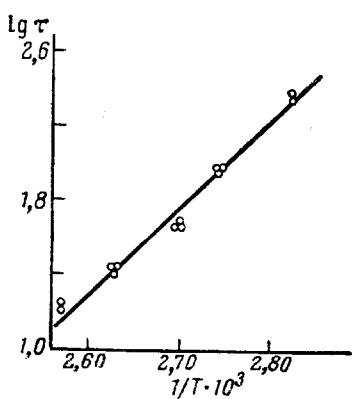


Рис. 2. Зависимость  $\lg \tau$  от  $1/T$  при  $P_{O_2} = 340$  мм рт. ст.

Подобные явления наблюдались и при окислении полиэтиленоксида [1]. Наличие критических концентраций при окислении таких специфических полимеров, как полиалкиленоксиды, показывает, что и в этом случае окисление можно рассматривать как цепной радикальный процесс с вырожденными разветвлениями.

Следует отметить, что критические явления выражены довольно резко, а сама величина критической концентрации зависит от природы используемого антиоксиданта. Как видно из рис. 1, в, наиболее эффективными из исследованных ингибиторов являются N-фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамин и ипронилгаллат.

В заключение авторы благодарят С. Г. Энтелиса и К. С. Казанского за предоставление полипропиленоксида.

### Выводы

1. Изучена зависимость периода индукции окисления полипропиленоксида от температуры и давления кислорода. Найдено, что эффективная энергия активации составляет 22 ккал/моль.

2. Показано, что торможение окисления полипропиленоксида добавками некоторых антиоксидантов аналогично действию их на цепные вырожденно-разветвленные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе и на окисление полиэтиленоксида.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VII 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Гоглев, М. Б. Нейман, сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд. Наука, 1964, стр. 156.
2. C. S. Straus, S. L. Madorsky, J. Polymer Sci., 36, 183, 1959.
3. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, Успехи химии, 31, 657, 1962.
4. М. Ф. Сорокин, З. А. Кононова, Лакокрасочные материалы и их применение, 3, 89, 1962.
5. Сакагути Кацэй, Караку Кодзё, Chem. Factory, 6, 43, 1962.
6. Л. А. Дудина, Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 150, 309, 1963.
7. Л. А. Дудина, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 5, 986, 1963.
8. А. Б. Гагарина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 135, 354, 1960.

---

### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENOXIDE

*R. S. Goglev, M. B. Neiman*

#### Summary

The dependence of the half time of induction of polypropylenoxide oxidation on temperature, oxygen pressure and the concentration of a number of antioxidants has been investigated.