

## Выводы

1. Изучены ИК-спектры в области 400—3600 см<sup>-1</sup> ряда мономеров и полимеров, содержащих в своей структуре оксадиазольные циклы.
2. Показано, что в спектрах оксадиазолов являются характеристическими полосы с частотами 970, 1020, 1620 см<sup>-1</sup>.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
27 VI 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Разводовский, Химия и технология полимеров, 1964, № 12, 62; 1965, № 3, 63.
2. В. В. Коршак, М. М. Котон, Новое в химии полимеров, изд-во «Знание» 1967.
3. M. Hasegawa, T. Unishi, J. Polymer Sci., B2, 237, 1964.
4. A. H. Fraser, W. Sweeny, F. P. Wallenberger, J. Polymer Sci., A2, 1157, 1964.
5. T. Kubota, R. Nakanihi, J. Polymer Sci., B2, 655, 1964.
6. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. Л. Рusanov, Б. В. Локшин, Высоко-молек. соед., A9, 87, 1967.
7. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
9. Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky and A. J. Boulton, vol. 7, pp. 183—224. Acad. Press, New York — London, 1966.

УДК 678.01:54:678.742

## О РОЛИ ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л. Л. Ясина, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников

Промышленный полипропилен (ПП) обычно загрязнен солями железа, образующимися вследствие разрушения стальных частей аппаратуры и трубопроводов под действием хлористого водорода, всегда присутствующего среди продуктов разложения катализатора Циглера. Зола, образующаяся при сжигании ПП, содержит до 30% окислов железа.

В литературе имеется много данных о влиянии солей железа на окисление органических веществ, разложение гидроперекисей и перекиси водорода. Есть указания, что железо «катализирует» разветвление цепей [1, 2].

В настоящей работе исследована роль железа (вносимого в виде хлорида двухвалентного железа) при ингибионном окислении ПП.

Очистку ПП, измерение периодов индукции и анализ антиоксиданта проводили по методикам, описанным ранее [3, 4]. Ингибитор 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.-бутилфенол) (22-46) очищали возгонкой в вакууме (т. пл. 126°). В работе использовали безводное хлористое железо ( $\text{FeCl}_2$ ), полученное сжиганием железных опилок в токе хлористого водорода. Хлористое железо вносили в полимер в виде раствора в абсолютном метиловом спирте. В атмосфере кислорода двухвалентное железо, очевидно, превращалось в трехвалентное.

Опыты по ингибионному окислению проводили при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст., а опыты по разложению гидроперекиси ПП — при 130 и 150°.

Как показано на рис. 1, в присутствии  $\text{FeCl}_2$  заметно сокращается период индукции окисления ПП, содержащего ингибитор, главным образом за счет увеличения его критической концентрации, ниже которой ингибитор почти не влияет на величину периода индукции. Поскольку критическая концентрация ингибитора выражается формулой [5]:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_3}, \quad (1)$$

где  $k_2$  и  $k_3$  — константы скорости взаимодействия перекисных радикалов ( $\text{RO}_2^\cdot$ ) с мономерным звеном ПП ( $\text{RH}$ ) и ингибитором — являются постоянными величинами,  $[\text{IH}]_{\text{кр}}$  может расти только за счет увеличения вероятности вырожденного разветвления цепи  $\delta$ .

В присутствии  $\text{FeCl}_2$ , как и в его отсутствие, ингибитор 22-46 расходуется по закону первого порядка (рис. 2). Под влиянием  $\text{FeCl}_2$  несколько возрастает эффективная константа скорости расходования ингибитора (от  $2,2 \cdot 10^{-4}$  до  $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  в присутствии 0,02 %  $\text{FeCl}_2$ ). Одновременно уменьшаются отклонения от закона первого порядка, наблюдающиеся при больших концентрациях ингибитора и связанные с влиянием продуктов превращения [6].

Для проверки предположения о том, что под влиянием солей железа возрастает вероятность вырожденного разветвления цепи  $\delta$ , т. е. увеличивается выход свободных радикалов при распаде разветвляющего продукта (гидроперекиси), мы изучили влияние  $\text{FeCl}_2$  на распад гидроперекиси ПП.

ПП, окисленный в атмосфере сухого кислорода (400 мм рт. ст., 130°, 45 мин.) и содержащий гидроперекись в концентрации  $1,75 \cdot 10^{-4}$  моль/г, нагревали в вакууме в запаянных ампулах при 130 и 150° (при 200° гидроперекись разлагается полностью за время, сравнимое со временем нагревания образца). Концентрацию гидроперекиси определяли иодометрически [7]; газы, выделившиеся при разложении гидроперекиси, анализировали хроматографически (силикагель, 80°, пламенно-ионизационный детектор).

Как видно из рис. 3, гидроперекись и в отсутствие, и в присутствии  $\text{FeCl}_2$  распадается по закону первого порядка. В присутствии 0,02 %  $\text{FeCl}_2$  эффективная константа скорости разложения гидроперекиси возрастает в 3 раза: от  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$  (130°).

При распаде гидроперекиси ПП образуются измеримые количества газообразных углеводородов: пропилена, который является основным продуктом деполимеризации ПП, а также метана, этана, изобутилена и др. [8]. Кривые накопления некоторых из этих углеводородов приведены на рис. 4. Добавка соли железа увеличивает количества всех углеводородов, причем особенно сильно  $\text{FeCl}_2$  влияет на кинетику накопления пропилена.

Скорость деполимеризации ПП должна быть пропорциональна концентрации макрорадикалов со свободной валентностью на конце полимерной цепи,  $R_k^\cdot$ , откуда:

$$\frac{dN_{C_3H_6}}{dt} = k_d[R_k^\cdot], \quad (2)$$

где  $k_d$  — константа скорости деполимеризации. Если концевые радикалы в отсутствие кислорода гибнут линейно, отрывая водород от соседних макромолекул и необратимо превращаясь в срединные радикалы, не способные к деполимеризации [8], то

$$\frac{d[R_k^\cdot]}{dt} = k\delta[\text{ROOH}] - k_{kc}[R_k^\cdot], \quad (3)$$

где  $k$  — эффективная константа скорости распада гидроперекиси, а  $k_{kc}$  — константа скорости гибели концевых макрорадикалов. Полагая  $d[R_k^\cdot]/dt = 0$ , находим выражение для скорости накопления пропилена:

$$\frac{dN_{C_3H_6}}{dt} = \frac{\delta k k_d [\text{ROOH}]}{k_{kc}} \quad (4)$$

и для полного количества пропилена, образовавшегося за время  $t$ :

$$N_{C_3H_6} = \delta \frac{k_d}{k_{kc}} ([\text{ROOH}]_0 - [\text{ROOH}]_t) = \delta \frac{k_d}{k_{kc}} [\text{ROOH}]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

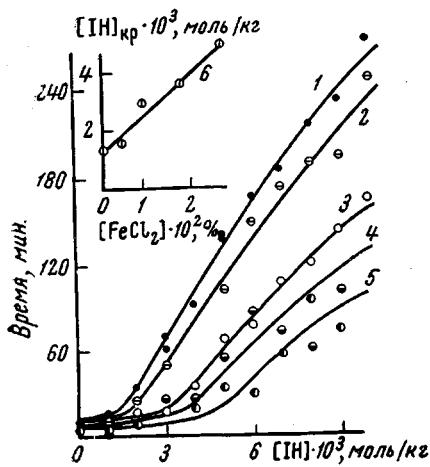


Рис. 1

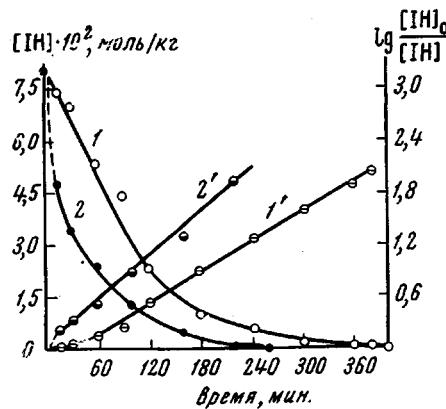


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ингибитора в отсутствие (1) и в присутствии  $FeCl_2$ : 0,005 (2); 0,01 (3); 0,02 (4) и 0,03% (5); 6 — зависимость критической концентрации от содержания  $FeCl_2$ :  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Рис. 2. Расходование 22-46 в периоде индукции в отсутствие (1, 1') и в присутствии 0,02% хлористого железа (2, 2').  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

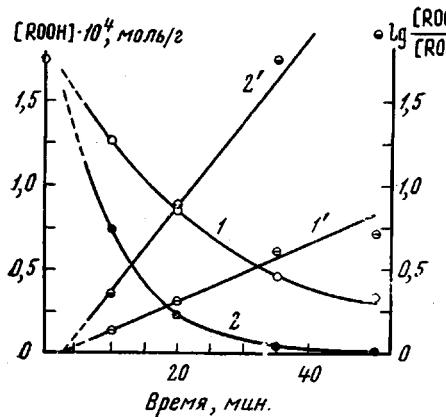


Рис. 3

Рис. 3. Разложение гидроперекиси полипропилена при  $130^\circ$  в отсутствие (1, 1') и в присутствии 0,02% хлористого железа (2, 2')

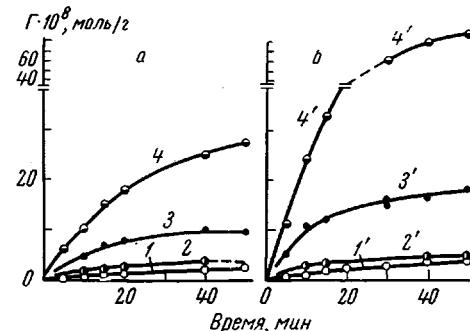


Рис. 4

Рис. 4. Накопление продуктов распада ( $\Gamma$ ) гидроперекиси: изобутилена (1, 1'), этана (2, 2'), пропана (3, 3'), пропилена (4, 4') в отсутствие (а) и в присутствии 0,02% хлористого железа (б)

Согласно (5), среднее значение отношения  $(\delta_{Fe} / \delta)_{cp}$  (опыты показали, что это отношение зависит от глубины реакции разложения гидроперекиси) можно определить по формуле:

$$\left( \frac{\delta_{Fe}}{\delta} \right)_{cp} = \frac{(N_{C_3H_6}^*)_{Fe}}{N_{C_3H_6}^*}, \quad (6)$$

где  $N_{C_3H_6}^*$  и  $(N_{C_3H_6}^*)_{Fe}$  — количества пропилена, образующиеся в отсутствие и в присутствии  $FeCl_2$ , причем глубина превращения в обоих случаях должна быть одинаковой. Расчет по формуле (6) для случая, когда гидроперекись разлагается на 83%, дает значение  $(\delta_{Fe} / \delta)_{cp} = 1,3 \pm 0,1$ , что не

чамного превышает единицу. Поэтому для большей убедительности условия опыта были изменены: температура повышена до 150°, содержание  $\text{FeCl}_2$  — до 0,05 %, а для того чтобы создать условия, когда все радикаль будут гибнуть линейно, в полимер вводили ингибитор (0,25 моль/кг). В опыте сравнивали количества пропилена, образующиеся при практически полном разложении гидроперекиси ( $t = 120$  мин.). При этом было получено значение  $(\delta_{\text{Fe}} / \delta)_{\text{ср}} = 1,7 \pm 0,1$ .

Если инициировать распад ПП дикумилперекисью, то в тех же условиях (150°) добавка  $\text{FeCl}_2$  (0,05 %) увеличивает выход пропилена всего на 10 %, что близко к ошибке опыта, т. е.  $k_d$  не зависит или почти не зависит от наличия  $\text{FeCl}_2$ .

В наших опытах 0,02 % или  $1,58 \cdot 10^{-6}$  моль/г  $\text{FeCl}_2$  увеличивают эффективную константу скорости разложения гидроперекиси в три раза, т. е. в среднем каждая молекула  $\text{FeCl}_2$  разлагает не менее 70 гидроперекисных групп. Это предполагает многократное участие каждого атома железа в реакциях с гидроперекисью. Выход свободных радикалов при этом лишь незначительно (не более чем в 2—4 раза) превышает выход свободных радикалов при разложении той же гидроперекиси в отсутствие железа, который, по данным Пудова и Татаренко, равен  $(5—7) \cdot 10^{-3}$  [8]. С другой стороны, принятые в литературе механизмы разложения гидроперекисей под влиянием ионов металлов переменной валентности предполагают образование по крайней мере одного свободного радикала на каждую распавшуюся молекулу гидроперекиси [1], что должно было бы увеличить выход свободных радикалов более чем в 100 раз. Из сравнения кривых рис. 2 и 4 видно, что в присутствии  $\text{FeCl}_2$  в конце опыта, когда практически вся гидроперекись разложилась, скорость деполимеризации ПП все еще велика: в присутствии железа часть свободных радикалов образуется с некоторым запозданием. По этой причине величина  $\delta_{\text{Fe}} / \delta$  должна меняться со временем, а определенные в сравнительно коротких экспериментах средние значения  $(\delta_{\text{Fe}} / \delta)_{\text{ср}}$  могут оказаться заниженными. Последний факт также не согласуется с литературными схемами.

Нам не удалось обнаружить какие-либо признаки инициирующего действия солей железа. В отсутствие кислорода  $\text{FeCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  при 130° не вызывали деполимеризацию ПП. Увеличение скорости расходования ингибитора в присутствии  $\text{FeCl}_2$  не сопровождается отклонениями от закона первого порядка, которые были бы неизбежны в том случае, если бы соли железа служили катализатором реакции RH (т. е. ПП) с молекулярным кислородом.

## Выходы

Показано, что добавки  $\text{FeCl}_2$  повышают вероятность вырожденного разветвления цепи в реакции окисления полипропилена.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
2. R. George, A. Robertson, Trans. Faraday Soc., 42, 217, 1946.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Ж. физ. химии, 39, 2418, 1965.
7. В. С. Пудов. Диссертация, 1963.
8. Л. А. Татаренко, В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б10, 287, 1968.