

УДК 541 (127+64):542.943

## КИНЕТИКА ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (В РАСПЛАВЕ)

*Белов П.С., Гольдберг В.М., Видовская Л.А.*

Предложен механизм действия ингибитора окисления полиолефинов в расплаве. Объектом исследования служил ПЭНП, ингибирированный бифенольным антиоксидантом. Изучены концентрационные зависимости периода индукции термоокисления ПЭНП для разных давлений и температур.

Существующая модель ингибирированного окисления полиолефинов при высоких температурах основана на гипотезе критических явлений [1–5]. Экспериментальным подтверждением этого предположения является возрастание эффективности ингибирования — перегиб на кривых концентрационной зависимости периода индукции. Полагают [1–5], что при концентрациях ингибитора меньших критической, окисление полиолефина идет автоускоренно, периоды индукции малы. При концентрациях ингибитора выше критической процесс окисления становится стационарным и небольшое увеличение концентрации ингибитора вызывает значительное увеличение периода индукции. Теория и эксперимент по критическим явлениям подробно описаны в работах [6, 7].

В случае канонического критического явления расход ингибитора при его концентрациях выше критических должен был бы проходить с постоянной скоростью, так как основным источником радикалов в этих условиях служит термоокислительное инициирование со скоростью  $w_0$ . Вклад разветвления незначителен в условиях, когда фактор автоускорения  $\phi=0$ .

Однако опубликованные экспериментальные данные по расходу ингибитора и концентрационной зависимости периода индукции показывают, что порядок реакции не нулевой, а близок к первому. Это отклонение авторы [8] объясняют прямым окислением ингибитора, которое, как они полагают, является основной реакцией расхода ингибитора. Взаимодействие ингибитора с радикалами  $RO_2^{\cdot}$  протекает на один — два порядка медленнее, чем с кислородом.

С другой стороны, высказывается сомнение, что реакция прямого окисления ингибитора кислородом может происходить в заметной степени при  $200^{\circ}$  и более низких температурах [9, 10].

В соответствии с моделью [1–5] эффективность ингибитора не должна зависеть от природы полимера, что маловероятно.

Кроме того, в последнее время [3, 9] было показано, что расходование ингибитора в начальном периоде реакции происходит автоускоренно. Этого не должно быть в случае, если реакция прямого окисления ингибитора кислородом является преобладающей.

Рогинским [9, 12] предложено несколько вариантов механизма действия ингибитора, в которых учитываются различные побочные реакции продуктов взаимодействия ингибитора с радикалами  $RO_2^{\cdot}$  — ингибиторного радикала  $In^{\cdot}$ , хинолидных перекисей. Эти модели также основаны на критических явлениях. Недавно при окислении ПЭ получены экспериментальные результаты, противоречащие модели критических явлений [13]. Накопление перекиси и расход ингибитора в периоде индукции

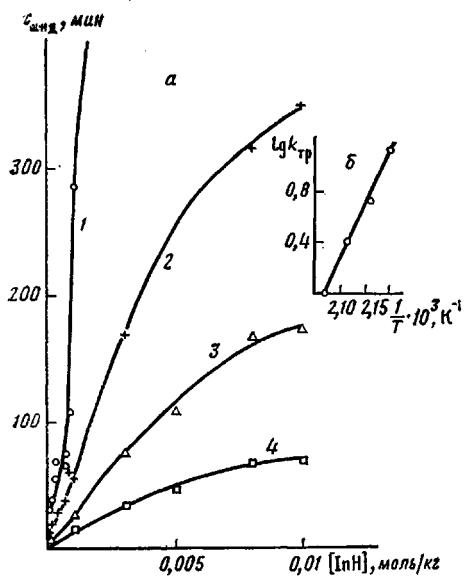


Рис. 1

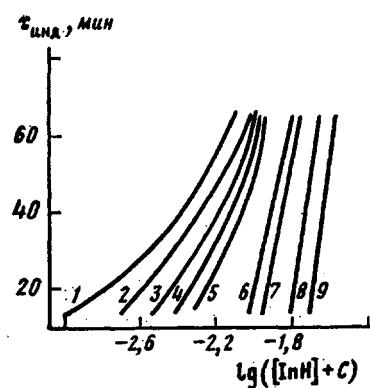


Рис. 2

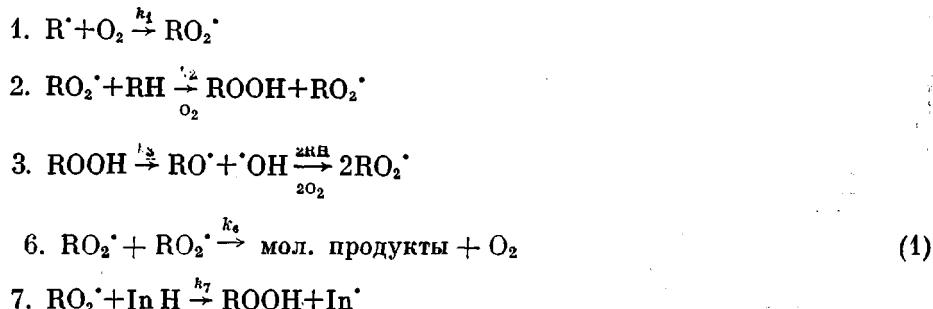
Рис. 1. Концентрационные зависимости периода индукции окисления ПЭНП при  $P_{O_2}=300$  мм рт. ст. при 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210° (4) (а) и температурная зависимость коэффициентов трансформации  $k_{tr}$  (б)

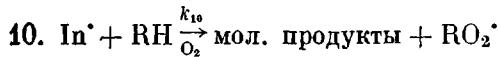
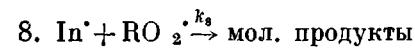
Рис. 2. Влияние константы  $C$  на полулогарифмическую анаморфозу периода индукции ингибирированного окисления ПЭНП при 210°,  $P_{O_2}=300$  мм рт. ст.  $C \cdot 10^3=0$  (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6), 11 (7), 15 (8) и 20 моль/кг (9)

при 180° проходили с автоускорением, несмотря на использование значительных концентраций ( $4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг) весьма эффективного ингибитора (Nonox WSP).

В настоящей работе изучена концентрационная зависимость периода индукции для ингибитора Nonox WSP при окислении ПЭНП. В условиях опытов этот ингибитор практически нелетуч. ПЭНП марки 158-03-020 использовали в виде пленки толщиной 50 мкм, отпрессованной при 120° и 5 МПа в инертной атмосфере. Определение периодов индукции проводили на манометрической установке, описанной в работе [14].

За величину периода индукции  $\tau_{\text{инд}}$  принималось время, которое определялось экстраполяцией линейной части кинетической кривой поглощения кислорода на ось времени. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости периода индукции для разных температур. Все кривые однотипны, трансформируются в одну кривую (210°). Коэффициенты трансформации подчиняются закону Аррениуса с эффективной энергией активации  $E=165$  кДж/моль. На рис. 1 показана температурная зависимость коэффициентов трансформации. Кинетический смысл полученных параметров становится ясным из рассмотрения схемы действия ингибитора с учетом реакции передачи цепи через ингибиторный радикал. В этом случае кинетика ингибирированного окисления может быть описана следующей совокупностью элементарных стадий:





Из схемы (1) вытекают уравнения

$$\begin{aligned} d[\text{RO}_2^\cdot] = & k_3[\text{ROOH}] - k_7[\text{RO}_2^\cdot][\text{InH}] - k_8[\text{In}^\cdot][\text{RO}_2^\cdot] + \\ & + k_{10}[\text{In}^\cdot][\text{RH}] - k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{In}^\cdot]}{dt} = k_7[\text{RO}_2^\cdot][\text{InH}] - k_8[\text{In}^\cdot][\text{RO}_2^\cdot] - k_{10}[\text{In}^\cdot][\text{RH}] \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = (k_2[\text{RH}] + k_7[\text{InH})][\text{RO}_2^\cdot] - k_3[\text{ROOH}] \quad (4)$$

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = k_7[\text{RO}_2^\cdot][\text{InH}] \quad (5)$$

Предположим, что в периоде индукции окисления соблюдаются условия квазистационарности по радикалам  $\text{RO}_2^\cdot$ ,  $\text{In}^\cdot$  и  $\text{ROOH}$ , т. е.

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{In}^\cdot]}{dt} = 0, \quad \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = 0$$

Последнее можно считать справедливым в тех случаях, когда  $\tau_{\text{инд}} \gg \frac{1}{k_3} \approx \tau_0$ . При этом, согласно выражению (3), стационарная концентрация ингибиторного радикала будет равна <sup>1</sup>

$$[\text{In}^\cdot] = \frac{k_7[\text{InH}][\text{RO}_2^\cdot]}{k_8[\text{RO}_2^\cdot] + k_{10}[\text{RH}]} \approx \frac{k_7[\text{InH}][\text{RO}_2^\cdot]}{k_{10}[\text{RH}]} \quad (6)$$

При сложении уравнений (2) и (3) получаем

$$k_3[\text{ROOH}] = 2k_8[\text{In}^\cdot][\text{RO}_2^\cdot] + k_6[\text{RO}_2^\cdot]^2 \quad (7)$$

Подставляя в уравнение (7) значение  $[\text{In}^\cdot]$  из выражения (6), имеем

$$[\text{RO}_2^\cdot] = \left( \frac{k_3[\text{ROOH}]}{k_6 \left( \frac{2k_7k_8[\text{InH}]}{k_8k_7[\text{RH}]} + 1 \right)} \right)^{0,5} \quad (8)$$

После подстановки формулы (8) в уравнение (4) получим

$$[\text{ROOH}] = \frac{(k_2[\text{RH}] + k_7[\text{InH}])^2}{k_3k_6 \left( \frac{2k_7k_8[\text{InH}]}{k_8k_{10}[\text{RH}]} + 1 \right)} \quad (9)$$

Если выражение (9) подставить в уравнение (8), то значение концентрации  $\text{RO}_2^\cdot$  будет

$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{k_2[\text{RH}] + k_7[\text{InH}]}{k_6 \left( \frac{2k_7k_8[\text{InH}]}{k_8k_{10}[\text{RH}]} + 1 \right)} \quad (10)$$

Подставляя полученное значение  $\text{RO}_2^\cdot$  в соотношение (5), получим

$$-\frac{d[\text{InH}]}{dt} = \frac{k_7[\text{InH}](k_2[\text{RH}] + k_7[\text{InH}])}{k_6 \left( \frac{2k_7k_8[\text{InH}]}{k_8k_{10}[\text{RH}]} + 1 \right)} \quad (11)$$

<sup>1</sup> Полагаем, что  $k_8[\text{RO}_2^\cdot] \ll k_{10}[\text{RH}]$  ввиду малой  $[\text{RO}_2^\cdot]$ .

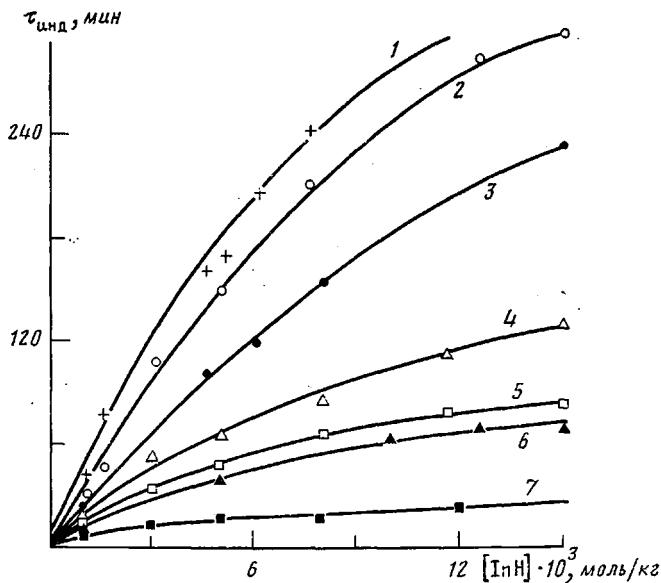


Рис. 3. Влияние давления кислорода на эффективность ингибитора при окислении ПЭНП при  $210^\circ$  и  $P_{O_2}=50$  (1), 70 (2), 100 (3), 200 (4), 300 (5) и 400 мм рт. ст. (6); 7 – при бесконечном давлении кислорода

Если пренебречь скоростью рекомбинации радикалов  $RO_2^{\cdot}$ , т. е. единицей в знаменателе в уравнении (11), то

$$-\frac{d[InH]}{dt} = \frac{k_{10}[RH]}{k_8}(k_2[RH]+k_7[InH]), \quad (12)$$

откуда после интегрирования получим зависимость периода индукции окисления от концентрации ингибитора

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{k_8}{k_7 k_{10} [RH]} \ln \frac{[InH_0] + \frac{k_2[RH]}{k_7}}{\frac{k_2[RH]}{k_7}} \quad (13)$$

Из уравнения (13) очевидно, что концентрационные зависимости периода индукции должны спрямляться в координатах  $\tau_{\text{инд}} - \lg([InH_0] + k_2[RH]/k_7)$ . Слагаемое  $k_2[RH]/k_7$  является неизвестным, его значение находилось с помощью минимизации отклонения экспериментальных точек от теоретической зависимости. На рис. 2 изображены преобразования экспериментальных данных в координатах  $\tau_{\text{инд}} - \lg([InH_0] + C)$  с различными значениями  $C$ . Как видно из приведенных данных, кривизна функции уменьшается с ростом  $C$  и практически исчезает при значениях  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. Из уравнения (13) следует

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_8}{k_7 k_{10} [RH]},$$

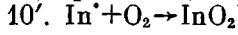
а постоянная величина  $C = k_2[RH]/k_7$ .

Эффективная энергия активации, полученная из температурной зависимости коэффициентов трансформации, представленной на рис. 1, а, в этом случае определяется суммой  $E_{\text{акт}} = E_8 - E_7 - E_{10}$ . По имеющимся в литературе данным  $E_8 \approx 0$  [15],  $E_7 = 20 - 30$  кДж/моль,  $E_{10} \approx 105 - 125$  кДж/моль [16]. Таким образом, измеренная экспериментально величина эффективной энергии активации температурной зависимости периода индукции близка к той, которую можно ожидать на основании литературных данных.

Влияние давления кислорода на период индукции изучалось при температуре  $210^\circ$  и давлениях от 50 до 400 мм рт.ст. На рис. 3 даны кон-

центрационные зависимости периода индукции окисления ПЭ для разных давлений. Кривая 7 показывает зависимость периода индукции  $\tau_{\text{инд}}$ , полученную при экстраполяции давления кислорода к бесконечно большой величине  $[O_2]$ . Соответствующие значения периода индукции  $\tau_{\text{инд}}$  были получены построением экспериментальных данных в координатах  $\tau_{\text{инд}} - 1/P_{O_2}$  для каждой из изучаемых концентраций ингибитора. Из рис. 3 видно, что давление кислорода очень сильно влияет на величину  $\tau_{\text{инд}}$ .

С точки зрения рассмотренной схемы это влияние может проявляться в двух направлениях: 1) уменьшение относительной концентрации алькильных радикалов  $R^\cdot$  и соответственное уменьшение их вклада в обрыв кинетических цепей; 2) окисление радикалов  $In^\cdot$  и увеличение тем самым эффективной константы  $k_{10}$  за счет реакции радикала  $InO_2^\cdot$ . Схема (1) при этом должна быть дополнена двумя реакциями



Рассмотрим каждое из этих предположений. Из схемы (1) вытекает

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = k_3[ROOH] - k_1[R^\cdot][O_2] + k_2[RO_2^\cdot][RH] - k_4[R^\cdot]^2 - k_5[RO_2^\cdot][R^\cdot] + k_{10}[In^\cdot][RH] \quad (14)$$

Складывая уравнения (14) и (2) и заменяя  $k_7[InH][RO_2^\cdot]$  суммой  $k_8[In^\cdot][RO_2^\cdot] + k_{10}[In^\cdot][RH]$ , имеем

$$k_3[ROOH] = k_4[R^\cdot]^2 + 2k_5[RO_2^\cdot][R^\cdot] + \left( k_6 + \frac{2k_7k_3[InH]}{k_{10}[RH]} \right) [RO_2^\cdot]^2 \quad (15)$$

После подстановки значения  $[In^\cdot]$  из уравнения (6) в выражение (15) получим

$$k_3[ROOH] = k_4[R^\cdot]^2 + 2k_5[RO_2^\cdot][R^\cdot] + \left( k_6 + \frac{2k_7k_8[InH]}{k_{10}[RH]} \right) [RO_2^\cdot]^2 \quad (16)$$

Из условия длинных цепей

$$k_1[R^\cdot][O_2] = k_2[RH][RO_2^\cdot] \quad (17)$$

Подставив значение  $[R^\cdot]$  из уравнения (17) в формулу (16), получаем значение  $[RO_2^\cdot]$

$$[RO_2^\cdot] = \frac{k_2[RH] \left( 1 + \frac{k_7[InH]}{k_2[RH]} \right)}{k_6 \left( 1 + \frac{2k_5k_2[RH]}{k_6k_1[O_2]} + \frac{k_2^2[RH]^2k_4}{k_1[O_2]^2k_6} + \frac{2k_7k_8[InH]}{k_6k_{10}[RH]} \right)} \quad (18)$$

Если  $k_5 = \sqrt{k_4k_6}$ , то

$$-\frac{d[InH]}{dt} = \frac{k_2k_7[InH][RH] \left( 1 + \frac{k_7[InH]}{k_2[RH]} \right)}{k_6 \left[ \left( 1 + \frac{k_2[RH]\sqrt{k_4}}{k_1[O_2]\sqrt{k_6}} \right)^2 + \frac{2k_7k_8[InH]}{k_6k_{10}[RH]} \right]} \quad (19)$$

Введем безразмерные переменные

$$i = \frac{k_7[InH]}{k_2[RH]} \quad (20)$$

$$a = \frac{2k_8k_2}{k_6k_{10}} \quad (21)$$

$$\tau = k_3t \quad (22)$$

$$D = \left( 1 + \frac{k_2[RH]\sqrt{k_4}}{k_1[O_2]\sqrt{k_6}} \right)^2 = (1 + \pi^{-1})^2 \quad (23)$$

$$b = \frac{k_7 k_2 [\text{RH}]}{k_6 k_3} \quad (24)$$

Тогда уравнение (19) примет вид

$$-\frac{di}{d\tau} = \frac{bi(1+i)}{D+ai} \quad (25)$$

Разделяя переменные и интегрируя в пределах от  $i_0$  до  $i_{\text{инд}}$ , получаем зависимость  $\tau_{\text{инд}}$  от  $i_0$  и  $D$

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{a}{b} \ln \frac{1+i_0}{1+i_{\text{инд}}} + \frac{D}{b} \ln \frac{i_0(1+i_{\text{инд}})}{i_{\text{инд}}(1+i_0)}, \quad (26)$$

где  $i_{\text{инд}}$  — относительная концентрация ингибитора такая малая, что не вызывает увеличения периода индукции. Чтобы определить зависимость периода индукции только от давления кислорода, возьмем разность соответствующих выражений

$$\tau'_{\text{инд}} = \frac{a-D'}{b} \ln(i_0' + 1) + \frac{D'}{b} \ln i_0' + \text{const} \quad (27)$$

$$\tau'' = \frac{a-D''}{b} \ln(i_0' + 1) + \frac{D''}{b} \ln i_0' + \text{const} \quad (28)$$

$$\tau'' - \tau' = \frac{D'' - D'}{b} \ln \frac{1 + \frac{1}{i_{\text{инд}}}}{1 + \frac{1}{i_0}} \quad (29)$$

Экстраполяция периодов индукции к бесконечно большому давлению кислорода ( $P_{O_2}^{-1}=0$ ) показала, что относительная скорость обрыва путем квадратичной рекомбинации  $RO_2^{\cdot}$  в рамках данной схемы, т. е. единица в уравнении (23), имеет достаточно малую величину. Поэтому ею можно пренебречь и зависимость  $\tau_{\text{инд}}^{0.5}$  от  $P_{O_2}^{-1}$  должна быть линейной. Однако построение экспериментальных данных (рис. 4) в координатах  $\tau_{\text{инд}}^{0.5} - P_{O_2}^{-1}$  показывает, что линейная зависимость между этими величинами не выполняется.

Кроме того, в соответствии с полученными уравнениями величина  $\Delta\tau/\ln\left(\frac{1+1/i_{\text{инд}}}{1+1/i_0}\right)$  должна сохранять постоянное значение при постоянном давлении кислорода. Это следствие из схемы также не выполняется. Наоборот, наблюдается уменьшение этой величины с ростом концентрации ингибитора.

Таким образом, гипотеза о влиянии кислорода на эффективность ингибитора через реакцию взаимодействия алкильных радикалов с кислородом не подтверждается кинетическим анализом экспериментальных данных.

Другая гипотеза влияния кислорода на эффективность ингибитора заключается в изменении под действием кислорода самой частицы  $In^{\cdot}$ . Тогда из схемы (1), дополненной реакциями (10') и (11), значение  $[In^{\cdot}]$  будет

$$[In^{\cdot}] = \frac{k_7 [RO_2^{\cdot}] [InH]}{k_8 [RO_2^{\cdot}] + k_{10} [\text{RH}] + k_{10'} [O_2]} \approx \frac{k_7 [RO_2^{\cdot}] [InH]}{k_{10} [\text{RH}] + k_{10'} [O_2]} \quad (30)$$

После интегрирования уравнения (5), в котором значение  $[RO_2^{\cdot}]$  получено подстановкой формулы (30) в выражение (7), получаем зависимость периода индукции высокотемпературного ингибионного окисле-

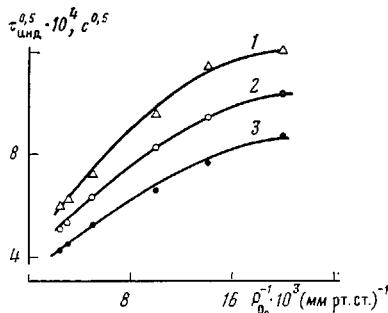


Рис. 4

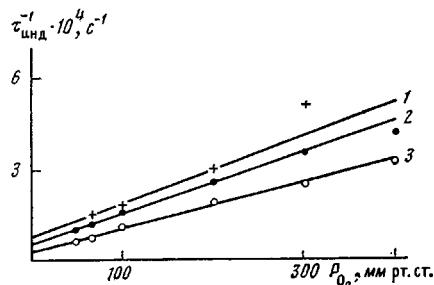


Рис. 5

Рис. 4. Преобразование зависимости  $\tau_{\text{инд}}$  от  $[O_2]$  в координатах  $\tau_{\text{инд}}^{0.5}$  от  $P_{O_2}^{-1}$ .  
 $[\text{InH}] \cdot 10^3 = 8$  (1), 5 (2) и 3 моль/кг (3)

Рис. 5. Зависимость  $\tau_{\text{инд}}^{-1}$  от  $P_{O_2}$  при  $[\text{InH}] \cdot 10^3 = 3$  (1), 5 (2) и 8 моль/кг (3)

ния полимера от концентрации ингибитора и давления кислорода

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{2k_8}{k_{10}[\text{RH}] + k_{10'}[O_2]} \ln \left( [\text{InH}_0] + \frac{k_2[\text{RH}]}{k_7} \right) \quad (31)$$

Из уравнения (31) следует, что в координатах  $\tau_{\text{инд}}^{-1} - P_{O_2}$  для данной концентрации  $[\text{InH}_0]$  должна наблюдаться линейная зависимость.

Обработка полученных экспериментальных концентрационных зависимостей периода индукции для разных давлений, представленных на рис. 5 в координатах  $\tau_{\text{инд}}^{-1} - P_{O_2}$ , дает линейные зависимости, что подтверждает правильность предлагаемой модели.

Таким образом, зависимость периода индукции от концентрации ингибитора и влияние давления кислорода на период индукции при окислении ПЭНП в присутствии фенольного ингибитора Nonox WSP хорошо описывается простой моделью ингибиционного автоокисления с учетом передачи цепи через In и  $InO_2^\cdot$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. Журн. физ. химии, 1965, т. 39, № 10, с. 2418.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Высокомолек. соед., 1964, т. 4, № 10, с. 1895.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Высокомолек. соед., 1963, т. 4, № 10, с. 1507.
- Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Высокомолек. соед., 1962, т. 14, № 8, с. 1228.
- Едемская В. Б., Громов Б. А., Миллер М. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 9, с. 706.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 375.
- Эмануэль Н. М., Гагарина А. Б. Успехи химии, 1966, т. 35, № 4, с. 619.
- Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 181.
- Рогинский В. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1089.
- Денисов Е. Т. Хим. физика, 1983, № 2, с. 229.
- Shlyapnikov Ju. A., Bogaevskaja T. A., Torsueva E. S., Tyuleneva N. K. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 1, p. 9.
- Рогинский В. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 5, с. 1081.
- Гольдберг В. М., Лаврушин Ф. Г., Есенин В. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 975.
- Белицкий М. М., Гольдберг В. М., Есенин В. Н., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 2, № 4, с. 947.
- Беляков В. А., Шанина Е. П., Рогинский В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 7, с. 1685.
- Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, № 6, с. 1090.

Московский институт нефтехимической  
и газовой промышленности  
им. И. М. Губкина

Поступила в редакцию  
20.II.1984

KINETICS OF INHIBITED OXIDATION OF POLYETHYLENE  
AND MECHANISM OF INHIBITORS ACTION AT HIGH  
TEMPERATURES (IN MELT)

*Belov P. S., Gol'dberg V. M., Vidovskaya L. A.*

S u m m a r y

The mechanism of action of inhibitors of oxidation of polyolefines in the melt has been proposed and checked on the example of LDPE with biphenol antioxidant. The concentrational dependences of the induction time of thermooxidation of LDPE were studied for various pressures and temperatures.