

УДК 665.761.6:544.144.7

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ВАЗЕЛИНОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Соколов<sup>1</sup>, Р.В. Королёв<sup>1</sup>, К.С. Мурихин<sup>1</sup>, С.Д. Хижняк<sup>1</sup>,  
В.П. Галицын<sup>2</sup>, П.М. Пахомов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тверской государственный университет  
*Кафедра физической химии*

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт синтетического волокна  
с экспериментальным заводом (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

Представлены результаты исследований по определению эффективной энергии активации начальной стадии процесса термоокислительной деструкции вазелинового масла с помощью метода ИК-спектроскопии. Расчёт энергии активации проводился с использованием уравнения Аррениуса по данным кинетики увеличения интенсивности полосы поглощения на частоте колебаний  $1720\text{ см}^{-1}$ , соответствующей карбонильным группировкам (СО). Полученные значения энергии активации  $90,4 \pm 12,8$  кДж/моль свидетельствуют об образовании среди прочих первичных продуктов окисления большого количества кетогидропероксидов

**Ключевые слова:** энергия активации, ИК-спектроскопия, вазелиновое масло, термоокислительная деструкция.

DOI 10.26456/vtchem2019.1.12

В технологии получения высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом гель-формования в качестве растворителя полимерного порошка используется вазелиновое масло [1], качественный состав которого представлен смесью жидких парафиновых  $C_{10} - C_{15}$  и нафтеновых углеводородов [2]. Вазелиновое масло в ходе изготовления волокна подвергается продолжительному воздействию высоких температур на воздухе. В результате этого происходит термоокислительная деструкция масла, оно темнеет и теряет эксплуатационные характеристики [3].

В модельном эксперименте исследовался процесс термоокислительной деструкции вазелинового масла методом ИК – спектроскопии [4]. Была обнаружена зависимость увеличения интенсивности полос поглощения в области  $1720-1740\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует образованию кислотных  $-C(O)OH$  и альдегидных  $-C(O)H$  концевых группировок, при различных температурах и временах нагрева [5].

В данной работе, на основании полученных результатов, проводится расчёт энергии активации процесса термоокислительной деструкции, определяющей начальные стадии цепного окисления вазелинового масла.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы вазелинового масла с разной степенью термоокислительной деструкции получали в модельном эксперименте. Для этой цели пробы исходного вазелинового масла массой 130г в чашках Петри помещали в термошкаф SNOL 20/300 и выдерживали при постоянной температуре с доступом кислорода воздуха. Нагрев осуществляли при различных температурах (120, 140, 150 и 180 °С) и времени. Временные интервалы отбора образцов зависели от температуры эксперимента.

ИК – спектры образцов масел записывали с помощью Фурье-ИК спектрометра «VERTEX 70» фирмы «Bruker» в разборных кюветках с окнами из NaCl и длиной оптического пути 0,5 мм.

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения исходного вазелинового масла и масла, подвергнутого термоокислительной деструкции при температуре 140 °С в течение 6 часов.

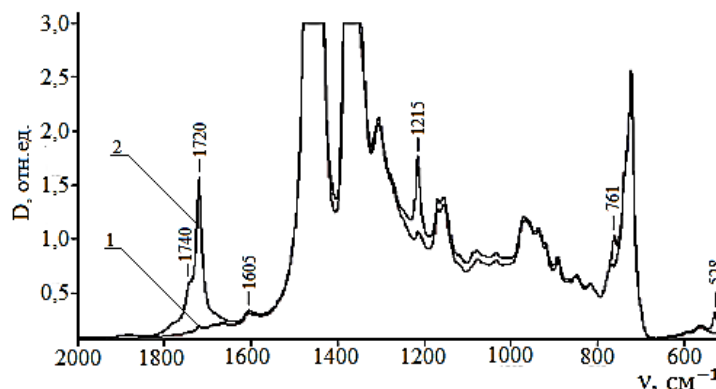


Рис. 1. ИК спектры поглощения образцов масел с разной степенью термоокислительной деструкции: 1 - масло до термообработки; 2 - T=140 °С и t = 6 час

Рис. 1 показывает, что после длительного воздействия высокой температуры в ИК - спектре масла появляются новые полосы поглощения на частотах 528, 761, 1213, 1720 и 1740 см<sup>-1</sup>, которые можно отнести к валентным и деформационным колебаниям С=О и С=С группировкам [6]. Наиболее заметные изменения интенсивности ИК полос поглощения при деструкции масла наблюдаются на частотах

1720 и 1740  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно отнести к появлению кислотных и альдегидных концевых С=О группировок, соответственно [5].

Рис. 2 демонстрирует изменения ИК спектра поглощения на частотах 1720 и 1740  $\text{cm}^{-1}$  при выдерживании вазелинового масла при температуре 140  $^{\circ}\text{C}$  во времени.

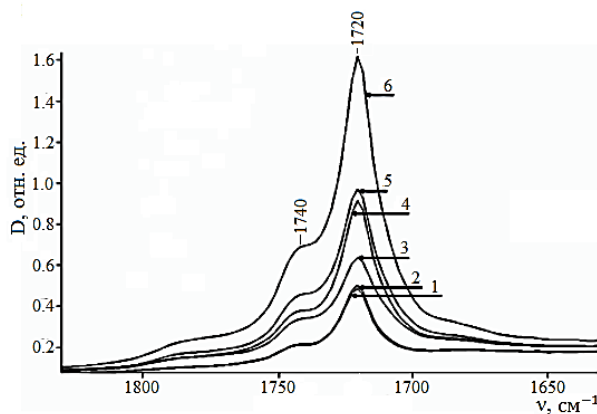


Рис. 2. Изменение интенсивности ИК полос поглощения на частотах 1720 и 1740  $\text{cm}^{-1}$  для вазелинового масла, подвергнутого термоокислительной деструкции при температуре 140  $^{\circ}\text{C}$ , в зависимости от времени нагрева: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0; 5 – 5,0 и 6 – 6,0 час

Интенсивность указанных полос поглощения усиливается с увеличением времени температурного воздействия. Накопление кислотных  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$  и альдегидных  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  концевых группировок в образце проходит симбатно, поэтому расчет энергии активации начальной стадии процесса термоокислительной деструкции вазелинового масла проводили по данным кинетики самой интенсивной полосы поглощения на частоте колебаний 1720  $\text{cm}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчёт энергии активации осуществляли по данным оптических плотностей полосы поглощения 1720  $\text{cm}^{-1}$ , полученных с помощью метода ИК - спектроскопии, так как данный метод позволяет регистрировать изменение концентрации кислородосодержащих соединений в ходе реакций окисления. Значения оптических плотностей полосы поглощения 1720  $\text{cm}^{-1}$  при различных температурах и временах нагрева представлены в табл. 1, а их графическая интерпретация изображена на рис. 3.

Для расчёта энергии активации по экспериментальным данным использовали интегральную форму уравнения Вант-Гоффа-Аррениуса [7].

$$\lg k = \lg k_0 - (E_{\text{акт}}/2,3RT), \quad (1)$$

где  $k$  – константа скорости реакции;  $R=8,31$  Дж/(К·моль) – молярная (универсальная) газовая постоянная;  $T$  – температура в К;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_{\text{акт}}$  – эффективная энергия активации.

Табл. 1

Показатели, определяющие зависимость увеличения оптической плотности полосы поглощения  $1720\text{ см}^{-1}$  при различных температурах во времени.

T=100 t, час	D	T=120 t, час	D	T=140 t, час	D	T=160 t, час	D	T=180 t, час	D
0	0,014	0	0,014	0	0,014	0	0,014	0	0,014
20	0,241	12	0,238	3	0,321	0,75	0,329	0,5	0,223
62	0,374	19	0,361	4	0,398	3,75	1,384	1	0,481
130	0,408	46	0,446	5	0,445	7,5	1,520	2	1,297
		59	0,452	6	0,511			2,5	1,412
		78	0,471	13	0,611			3,5	1,544

$T$  – температура нагрева масла ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $t$  – продолжительность нагрева,  $D$  – оптическая плотность в относительных единицах.

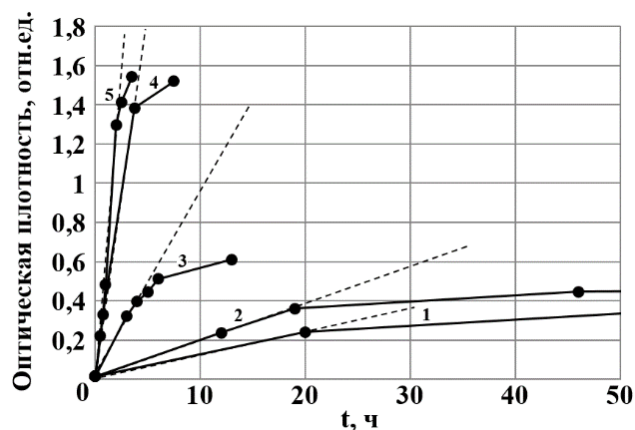


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ( $D$ ) от времени ( $t$ ) при различных температурах нагрева: 1 – 100; 2 – 120; 3 – 140; 4 – 160; 5 – 180 $^{\circ}\text{C}$ .

Для этого к каждой кинетической кривой проводили касательные из начала координат. Тангенс угла наклона касательной характеризует константу скорости накопления кислотных групп  $k$  при указанной температуре.

На рис. 4 представлен график зависимости  $\lg k$  от обратной температуры. Эта зависимость носит линейный характер. Как видим из рисунка возможны два крайних варианта проведения прямой по экспериментальным точкам, которые будут характеризовать ошибку в нахождении  $E_{\text{акт}}$  и  $\lg k_0$ .

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат отвечает предэкспоненциальному множителю и составляет  $\lg k_0 = (7 \pm 2)$ .  $E_{\text{акт}}$  определяется из зависимости  $\lg k = f(10^3/T)$  по значению тангенса угла наклона прямой на рис. 4. Определенная на основе данных рис. 4 эффективная энергия активации накопления кислотных концевых групп составляет  $E_{\text{акт}} = 90,4 \pm 12,8$  кДж/моль.

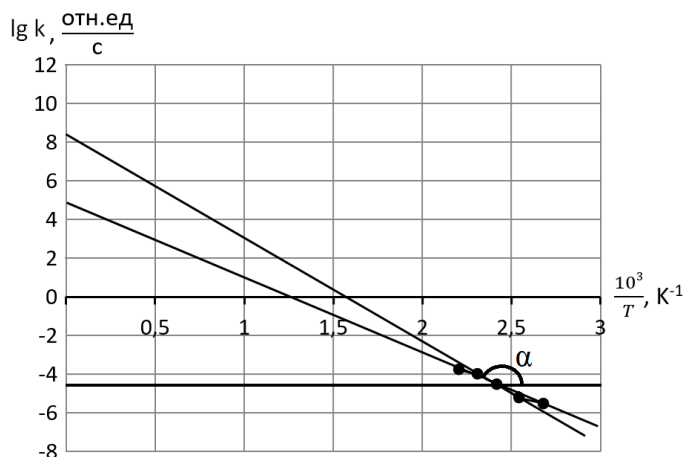


Рис 4. Зависимость  $\lg k$  от обратной температуры

Полученное значение  $E_{\text{акт}} = 90,4 \pm 12,8$  кДж/моль соответствует образованию среди прочих первичных продуктов окисления большого количества кетогидропероксидов [8]. Их образование заключается во внутримолекулярной атаке пероксидной группы на третичную С–Н-связь и характеризуется кинетическими параметрами, представленными в таблице 2:

Табл. 2

Кинетические параметры образования кетогидропероксидов с различным положением С–Н-связи [8].

Положение С–Н связи	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
$E$ , кДж/моль	94	73	71	80

Где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  – положения С–Н-связи.

**Выводы.** Произведен расчет энергии активации начального этапа реакции термоокислительной деструкции вазелинового масла. Полученные значения энергии активации соответствуют образованию среди первичных продуктов окисления большого количества кетогидропероксидов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ) на*

### Список литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна – Тверь, ТвГУ, 2012. 327 с.
2. Гост 3164-78 Масло вазелиновое медицинское. Технические условия.
3. Петрова О.П., Бровина Е.А. и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. №1. С.7–13.
4. Соколов А.В., Алексеев Е.Э. и др. // Химические волокна, № 4, 2018. С.18–21.
5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Спектроскопия полимеров – Тверь, ТвГУ, 2010. 187 с.
6. Smith A., Elving J., e.a. Applied infrared spectroscopy – N.Y., Wiley, 1979. 328 p
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: учебник для химических факультетов университетов 4-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
8. Плисс Е. М., Денисов Е.Т. Кинетика гомолитических жидкофазных реакций: учебное пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 312 с.

### THE STUDY OF THE KINETICS OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF PARAFFIN OIL WITH IR-SPECTROSCOPY METHOD

A. V. Sokolov<sup>1</sup>, R. V. Korolev<sup>1</sup>, K. S. Murikhin<sup>1</sup>, S. D. Hhizhnyak<sup>1</sup>,  
V. P. Golitsyn<sup>2</sup>, P. M. Pakhomov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tver State University

<sup>2</sup>Scientific research Institute for synthetic fiber with an experimental factory JSC,  
Tver

The results of studies to determine the effective activation energy of the initial stage of the process of thermo-oxidative destruction of vaseline oil using the method of IR spectroscopy are presented. The activation energy was calculated using the Arrhenius equation according to the kinetics of the absorption band intensity increase at the oscillation frequency of 1720 cm<sup>-1</sup> corresponding to carbonyl groups (CO). The obtained values of the activation energy  $90,4 \pm 12.8$  kJ/mol indicate that education, among other primary oxidation products a large number of calogeropoulou

**Keywords:** *activation energy, IR spectroscopy, vaseline oil, thermo-oxidative destruction.*

*Об авторах:*

СОКОЛОВ Александр Викторович – аспирант 2-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [cokolav@mail.ru](mailto:cokolav@mail.ru)

КОРОЛЕВ Роман Владиславович – бакалавр 3-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [roman.korolev56@mail.ru](mailto:roman.korolev56@mail.ru)

МУРИХИН Константин Сергеевич – специалист 4-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: [murikhin@mail.ru](mailto:murikhin@mail.ru)

ХИЖНЯК Светлана Дмитриевна – кандидат химических наук, заведующая лабораторией спектроскопии ЦКП ТвГУ, e-mail: [sveta\\_khizhnyak@mail.ru](mailto:sveta_khizhnyak@mail.ru).

ГАЛИЦЫН Владимир Петрович – доктор химических наук, заведующий лабораторией гель-технологии отдела растворных и расплавных волокон АО «ВНИИСВ», e-mail: [zubkovai@vniisv.ru](mailto:zubkovai@vniisv.ru).

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail: [pavel.pakhomov@mail.ru](mailto:pavel.pakhomov@mail.ru)

Поступила в редакцию 25 января 2019 года