

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

***В. В. Едемская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер,
Ю. А. Шляпников***

В наших предыдущих работах ингибирированное окисление полиолефинов изучалось при температурах, не превышающих 220° [1—3]. В настоящее время удалось преодолеть методические трудности, связанные с работой при более высоких температурах [4], и появилась возможность исследовать ингибирированное окисление полиолефинов вплоть до температур, при которых ингибиторы (антиоксиданты) перестают тормозить окисление.

В настоящей работе исследовалось окисление полиэтилена низкого давления в присутствии антиоксиданта ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил) метана в интервале температур от 220 до 270° при давлении кислорода 300 мм рт. ст.

Исходные вещества и порядок проведения эксперимента

Полиэтилен низкого давления с характеристической вязкостью $[\eta] = 4,3$ (тетраптин, 130°) переосаждали из толуола, промывали спиртом, сушили в вакууме и просеивали. Перед работой полимер прогревали в вакууме при 100° в течение 3 час. Ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил) метан (бифенол), т. пл. $127-127,5^\circ$, дважды возгоняли в вакууме; дилаурилтиодипропионат (ДЛТП), т. пл. 41° , перекристаллизовывали из спирта. Аппаратура для изучения высокотемпературного окисления полимеров описана в нашей работе [4]. Реакцию начинали, вдувая порошок полиэтилена, содержащего антиоксидант, в предварительно нагретый до температуры опыта реакционный сосуд. Для анализа газов, образующихся во время окисления, в определенный момент кислород и другие газы, содержащиеся в реакционном сосуде, выпускали в колбу, находящуюся при комнатной температуре. Этилен и другие углеводороды

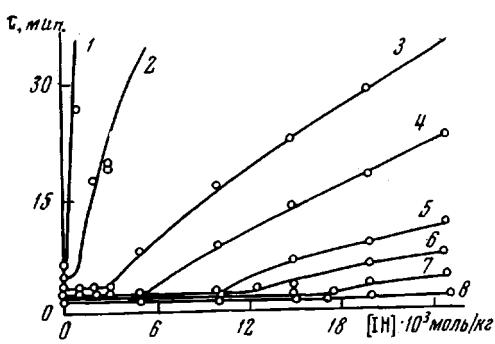


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена от концентрации бифенола

Температура ($^\circ\text{C}$): 1 — 200; 2 — 220; 3 — 230; 4 — 240; 5 — 250; 6 — 260; 7 — 265; 8 — 270.
Давление кислорода $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

Рис. 2. Зависимость критической концентрации антиоксиданта бифенола от температуры (1) и логарифма критической концентрации от обратной температуры (2).
Полиэтилен, $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

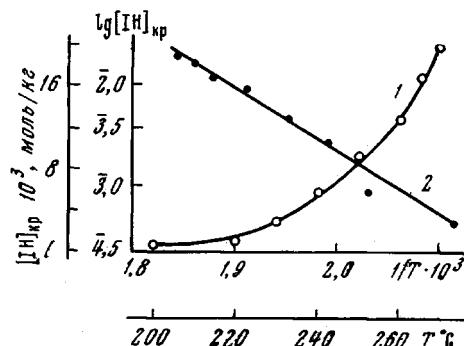


Рис. 2

отделяли от кислорода вымораживанием жидким азотом и определяли хроматографически. Неизрасходованный антиоксидант отгоняли из окисленного образца в вакууме и определяли спектрофотометрически.

Зависимость периода индукции окисления полиэтилена от концентрации бифенола при разных температурах показана на рис. 1. С ростом температуры период индукции сокращается как в результате увеличения критической (неработающей) кон-

центрации бифенола, так и вследствие более медленного роста периода индукции выше критической концентрации. Из зависимости критической концентрации от температуры (рис. 2) определена эффективная энергия активации, равная 28 ккал/моль.

Влияние восстановителя гидроперекиси (ДЛТП) с ростом температуры быстро ослабевает: если при 250° добавка ДЛТП (0,01 моль/кг) увеличивает период индукции окисления полиэтилена ($[H]_0 = 0,02$ моль/кг) от 9 до 15 мин., то при 260° в тех же условиях период индукции практически не изменяется.

Во всем исследованном интервале температур бифенол выше критической концентрации расходуется по закону 1-го порядка (рис. 3).

Количество газообразных продуктов деполимеризации полимера (этапен) и расхода радикалов ингибитора (изобутилен) быстро растет с температурой (рис. 4). Кривые накопления газов по форме напоминают кривые накопления пропилена и изобутилена во время периода индукции окисления полипропилена, содержащего тот же бифенол, при 200° [5].

В конце периода индукции, перед началом быстрого поглощения кислорода, скорости образования газообразных углеводородов сильно возрастают, вследствие чего, начиная с ~ 240° в конце периода индукции заметно повышается давление в реакционном соуде (рис. 4, кривые 5 и 6).

Обсуждение результатов

Если антиоксидант выше критической концентрации расходуется по закону 1-го порядка, период индукции окисления вещества, содержащего этот антиоксидант, равен [2]:

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k} \ln \frac{[IH]_0}{[IH]_{kp}}, \quad (1)$$

где k — эффективная константа скорости расходования антиоксиданта; $[IH]_0$ и $[IH]_{kp}$ — его начальная и критическая концентрации, а τ_{kp} — период индукции при $[IH]_0 = [IH]_{kp}$.

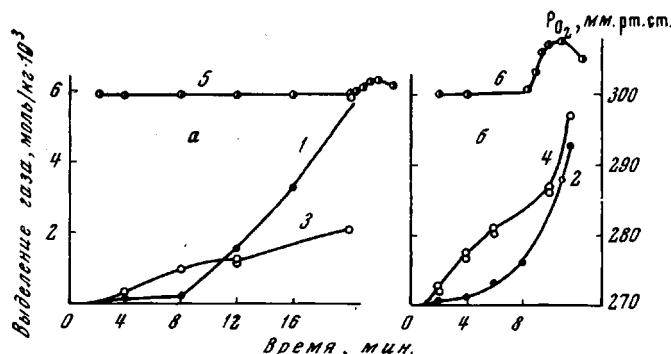


Рис. 3. Изменение концентрации бифенола во время периода индукции окисления полиэтилена.
 $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.

Температура: 240 (1) и 250° (2), 3 и 4 — то же в координатах $[IH]_0/[IH]$ — время

Рис. 4. Образование этилена (1, 2), изобутилена (3, 4) и изменение общего давления в реакционном сосуде (5, 6) во время периода индукции; $P_{O_2} = 300$ мм рт. ст., температура 250 (а) и 260° (б)

При повышении температуры одновременно растут и k и $[IH]_{kp}$, что приводит к очень быстрому сокращению периода индукции. При некоторой температуре критическая концентрация возрастает до таких размеров, что при всех реальных концентрациях антиоксиданта процесс окисления остается нестационарным, т. е. почти не тормозится этим антиоксидантом.

Согласно [2], критическая концентрация равна:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_3} \cong \delta \frac{k_2}{k_3} [\text{RH}], \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости взаимодействия перекисного радикала (RO_2^{\cdot}) с мономерным звеном полимера (RH); k_3 — то же с антиоксидантом, а δ — вероятность вырожденного разветвления цепи. Значения k_2 и k_3 для полиэтилена и бифенола неизвестны; неизвестны даже соответствующие энергии активации. Для ориентировочной оценки можно использовать значения энергии активации взаимодействия RO_2^{\cdot} с RH в n -декане, равное 11,5 ккал/моль [6], и энергии активации взаимодействия RO_2^{\cdot} с близким аналогом бифенола 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенолом в триметилгептане, равное 6,4 ккал/моль [7]. Оценена энергия активации выхода из клетки, равная 23 ккал/моль (так как δ равна удвоенной вероятности выхода из клетки пары радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси).

Повышение давления в реакционном сосуде говорит о том, что основным путем превращения полиэтилена в конце периода индукции является деполимеризация.

Выводы

1. Изучено окисление полиэтилена низкого давления, содержащего антиоксидант ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метил фенил)метан в интервале температур от 220 до 270°.

2. Показано, что при повышении температуры, наряду с ростом скорости расходования антиоксиданта, растет его критическая концентрация.

3. Оценена энергия активации выхода из клетки, равная 23 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
3. Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1964, № 12, 3.
4. Б. А. Громов, В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
5. Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., A9, 2637, 1967.
6. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 112, 457, 1957.
7. А. Л. Бучаченко, Диссертация, 1961.

УДК 547.455.01.54

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДЕКСТРАНА, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ГРУППИРОВКИ

О. П. Лалетина, А. Д. Вирник, З. А. Роговин

В последние годы все возрастающее внимание привлекает синтез полимерных комплексонов, изучение их свойств и областей применения [1, 2]. Сравнительно небольшое число работ [3, 4] посвящено синтезу и исследованию водорастворимых полимерных комплексонов, хотя последние, по-видимому, могут найти широкое применение, например в биологии и медицине для регулирования содержания в организме различных ионов и дезинтоксикации. Поэтому значительный интерес представляет получение