

а. Измерение при 50° с помощью дилатометра объемов смеси ПВХ и тетрагидроурана* (ТГФ), находящихся в двух физических состояниях: смесь 2% ПВХ и 98% ТГФ, в которой ПВХ находится в нерастворенном виде, и 2%-ный раствор ПВХ в ТГФ показывает, что объем системы в первом случае больше объема системы во втором случае на 0,3%.

б. Характер хода кинетических кривых полимеризации ВХ в массе и в среде диэтилоксалата*, полученных термометрическим методом, нечувствительным в отличие от дилатометрического к изменению объема реакционной массы, свидетельствует об отсутствии уменьшения скорости полимеризации в области конверсий, в которой происходит выпадение новой фазы (рисунок).

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Cotman, J. M. F. Gonzalez, G. C. Claver, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1137, 1967.
2. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, Makromolek. Chem., 111, 123, 1968.
3. M. Ryska, M. Kolinsky, D. Lim, J. Polymer Sci., C16, 621, 1967.
4. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, Pure and Appl. Chem., 26, 128, 1971.

УДК 541.64:542.976

О ВЕРХНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЕ ДЕЙСТВИЯ «ОБЫЧНЫХ» АНТИОКСИДАНТОВ В ПОЛИОЛЕФИНАХ

B. B. Едемская, B. B. Миллер, Ю. А. Шляпников

Эффективность антиоксидантов (А) в полиолефинах быстро снижается с ростом температуры. Так, эффективные при 150° монофенолы почти не тормозят окисление полипропилена (ПП) вблизи 200° [1]. В большей части опубликованных работ зависимость эффективности А от температуры изучалась при температурах, не превышающих 220°.

В настоящей работе изучено действие бифункциональных А, «сильных» вблизи 200°: алкилфенолов, ароматических аминов, фосфор- и серо-содержащих соединений, а также некоторых других добавок, применяемых для торможения термоокислительной деструкции полиолефинов, на окисление ПП и полиэтилена (ПЭ) от 220° вплоть до температур, при которых эти вещества перестают тормозить окисление.

Экспериментальная часть

Методика изучения термоокисления полиолефинов при высоких температурах была описана ранее [2]. В работе использовали ПЭ низкого давления и изотактический ПП. А очищали перегонкой в вакууме или перекристаллизацией.

Для 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет. бутилфенола) (А-1), N-фенил-N'-циклогексилен-n-фенилендиамина (А-2) и ди-n-фениламинофеноксидиметилсила (А-3) изучали зависимость периода индукции от начальной концентрации при различных температурах, для А-1 и А-2 — расходование при начальной концентрации 0,1 моль/кг, для остальных — зависимость периода индукции от температуры при концентрации 0,1 моль/кг. Полимерные добавки брали в концентрации 5 вес.%. Давление кислорода во всех опытах составляло 300 тор.

* Выбор диэтилоксалата и ТГФ в качестве растворителей был преднамеренным, поскольку именно в первом из них автор работы [2], а во втором — работы [3] наблюдали «уменьшение» скорости полимеризации в момент выпадения полимерной фазы.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при 240—270° А-1 расходуется при окислении ПЭ по закону первого порядка. По наклону прямых в координатах $\lg([A]_0/[A])$ — время были вычислены эффективные константы скорости расхода и определена эффективная энергия активации, равная 22 ккал/моль. Как известно, А может расходоваться как за счет химических реакций, так и за счет испарения. Испарение А-1 исследовали при

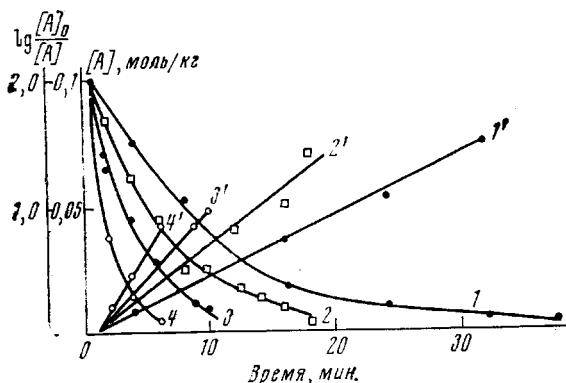


Рис. 1. Зависимость концентрации А-1 (1—4) и $\lg ([A]_0/[A])$ (1'—4') от времени в индукционном периоде окисления ПЭ при 240 (1, 1'); 250 (2, 2'); 260 (3, 3') и 270° (4, 4'); $P_{O_2}=300$ тор

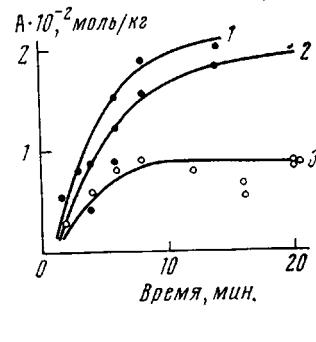


Рис. 2. Изменение количества испарившегося А-1 при окислении ПЭ при 270° (1), 260° (2) и 250° (3); $P_{O_2}=300$ тор

250—270° (рис. 2). Средняя доля испарения в общем расходе А-1 при 260—270° составляет 15—17%, т. е. в интервале от 200 [3] до 270° возрастает в два раза. При этом эффективная энергия активации расходования за счет химических процессов составляет 20 ккал/моль и эффективная энергия активации испарения — 41 ккал/моль.

Для основных изученных А определены значения $[A]_{kp}$ при различных температурах.

Как видно из рис. 3, вблизи 270° критические концентрации А достигают очень высоких значений (0,1 моль/кг и выше, т. е. для «обычных» А ~ 3—6 вес. %), что заметно превышает концентрации А, которые можно создавать в полимере. При не слишком высоких температурах кривые спрямляются в координатах $\lg[A]_{kp} - 1/T$, т. е. соблюдается закон Аррениуса.

Эффективные энергии активации изменения $[A]_{kp}$ для изученных А практически совпадают и равны 33 ккал/моль в ПП и 28 ккал/моль в ПЭ. Наименьшую критическую концентрацию из всех изученных А имеет А-2. Как видно из рис. 4, А-2 имеет и наименьшую константу скорости расходования (при 270° в ПЭ $k_{A-1}=5,7 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹, а $k_{A-2}=2,1 \cdot 10^{-3}$).

Следующие А, эффективные вблизи 200°, — бифенолы: 2,2'-тио-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (А-4), 2,3-диоксихинолин и его производные, трифенолы: 1,3,5- trimetil-2,4,6-tris-(2,6-дитрет.бутилфенол) бензол и топанол-СА, а также тетрафенол ирганокс-1010 — действуют либо несколько слабее А-1 (например, А-4), либо вообще не тормозят окисление ПП при 240—260°. При этих же температурах перестают тормозить окисление ПП фенил- α -нафтиламид-*m*-дитиофосфат и его производные, а также фосфит на основе А-4 и пезамещенного фенола.

Несколько слабее, чем А-2, действует ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин.

В качестве А для ПП был исследован ряд полимерных соединений с системой сопряжения, содержащих 10^{17} — 10^{18} парамагнитных частиц на

1 г (полидифениламин, димер фенил- β -нафтиламина, полинафталины и др.), а также 1,2-бис-(оксиметилен)- α -карборан. Их стабилизирующее действие аналогично действию А-1 и при 260—270° они перестают тормозить окисление ПЭ.

Как видно из эксперимента, реакция расходования А в исследованном температурном интервале подчиняется закону первого порядка, что свидетельствует о протекании ингибионного окисления ПЭ и ПП согласно общепринятой схеме. Из схемы ингибионного окисления следует, что

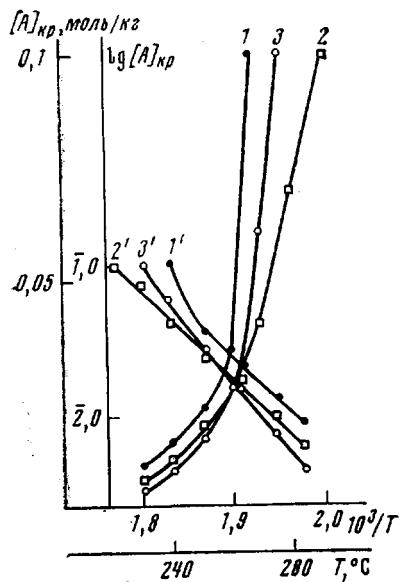


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость критической концентрации А-1 (1, 1'); А-2 (2, 2') и А-3 (3, 3') от температуры (1—3) и логарифма критической концентрации от обратной температуры (1'-3') при окислении ПП; $P_{O_2}=300$ тор

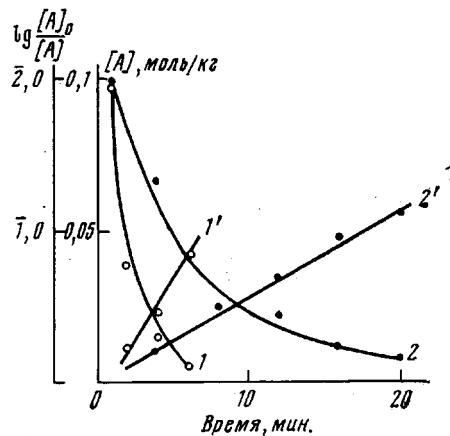


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость концентрации А-1 (1) и А-2 (2) от времени при окислении ПЭ при 270°; то же в логарифмических координатах (1', 2');

$P_{O_2}=300$ тор

А тормозит окисление в течение времени τ_a в случае, если его начальная концентрация превышает критическую величину [4]

$$\tau_a = \tau - \tau_{kp} = \frac{1}{k_{\text{эфф}}} \ln \frac{[A]_0}{[A]_{kp}}, \quad (1)$$

где $k_{\text{эфф}}$ — константа суммарной скорости расходования, а $[A]_{kp}$ равна

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

где δ — средний выход свободных радикалов, образующихся на одно звено кинетической цепи, k_2 и k_3 — константы скоростей реакций продолжения цепи и обрыва ее на А. Энергия активации реакции продолжения цепи E_2 (для низкомолекулярных аналогов ПЭ) составляет 10—15 ккал/моль [5], тогда как E_3 в случае обычных А составляет 3—7 ккал/моль [6]. С ростом температуры будет увеличиваться как отношение k_2/k_3 , так и величина δ [7], причем при значениях $\delta \geq 1$ критическая концентрация возрастает бесконечно, т. е. критические явления не наблюдаются. Одновременно

с ростом $[A]_{\text{кр}}$ возрастает $k_{\text{ок}}$. И то и другое, согласно уравнению (1), должно сопровождаться уменьшением времени действия A до $\tau_a=0$ при $[A]_0 \geq [A]_{\text{кр}}$.

Таким образом, взятые в максимально допустимых ингибиторных концентрациях, все исследованные амины, фенолы, фосфор- и серосодержащие и другие вещества, независимо от механизма их действия, становятся «слабыми» вблизи 270° (а некоторые при более низких температурах) и перестают тормозить окисление как ПП, так и ПЭ. Уменьшение парциального давления кислорода на величину верхней температурной границы практически не влияет. Данные по потере веса ПП и ПЭ в присутствии A-1 при равномерном подъеме температуры свидетельствуют о том, что A-1 повышает температуру начала падения веса ПП на воздухе от 230 до 280° и не влияет на изменение веса при окислении ПЭ, начинающееся при 300°. Верхняя граница действия A приблизительно совпадает с областью изменения механизма процесса окисления (270—300°) [8].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 218.
2. Б. А. Громов, В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.
3. Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Материалы VI республиканской научно-технической конференции по вопросам исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1965, стр. 65.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1966.
5. А. Л. Бучаченко, К. Я. Казанская, М. Б. Нейман, Кинетика и катализ, 3, 161, 1962.
6. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпникова, Кинетика и катализ, 3, 870, 1962.
7. В. В. Едемская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б10, 706, 1968.
8. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 196, 1121, 1971.