

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 2

УДК 541.64 : 542.942

### ИНГИБИРОВАННОЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

*В. М. Гольдберг, М. М. Белицкий, И. А. Красоткина,  
Д. Я. Топтыгин*

В широком диапазоне изучена концентрационная зависимость периода индукции окисления полистирола при 200° для четырех ингибиторов – ионола, неозона Д и антиоксидантов 2246 и 4010 НА. Показано, что исследованные ингибиторы – фенолы и амины, би- и монофункциональные, не имеют качественных отличий в механизме ингибирования.

Термическое окисление полистирола (ПС) сопровождается преимущественно деструкцией макромолекул [1]. Среди летучих продуктов окисления обнаружены бензальдегид, ацетофенон, фенол. Гидроперекиси, эфирные и гидроксильные соединения не присутствуют в измеримых количествах в продуктах окисления ПС [2, 3]. Однако кинетика термического окисления исследована недостаточно. Практически отсутствуют количественные кинетические измерения, нет экспериментальных данных по скорости поглощения кислорода, влиянию ингибиторов на скорость окисления, механизму их действия.

В настоящей работе изучена кинетика поглощения кислорода и выделения летучих продуктов при термоокислительной деструкции ПС при 200°.

ПС получали инициированной (перекисью бензоила) полимеризацией в блоке. Переосаждение полимера проводили метанолом из 10%-ного раствора в бензole. Методом температурного осаждения [4] определяли функцию МВР:  $M_n = 180\,000$ ,  $M_w = 270\,000$ ,  $M_w/M_n = 1,5$ . Число разрывов макромолекул в ходе термоокислительной деструкции вычисляли из величины  $M_n$ , полученной из функции МВР

$$n = - \left[ \frac{1}{(M_n)_0} - \frac{1}{(M_n)_t} \right] \text{ моль/г}$$

В качестве ингибиторов использовали два фенола – 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол(ионол) и 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутилфенол(антиоксидант 2246) – и два амина: фенил-β-нафтиламин (неозон Д) и N-фенил-N'-изопропил-n-фенилендиамин (антиоксидант 4010 НА), которые очищали от примесей возгонкой в вакууме.

Измерение скорости поглощения кислорода и выделения летучих продуктов проводили на статической [5] и циркуляционной [6] манометрических установках. Измеряемая в статической манометрической установке величина перепада давления  $\Delta h$  связана с количеством поглощенного кислорода  $\Delta n$  постоянным при данном давлении  $p_0$  коэффициентом  $K$ :  $\Delta n = K(p_0)$ , (геометрические параметры установки) ·  $\Delta h$ .

Известно, что измеряемый на статической манометрической установке перепад давлений является разностью между уменьшением давления вследствие поглощения кислорода и увеличением давления, вызванным выделением летучих продуктов. Если летучие продукты удаляются в ходе реакции путем циркуляции газа над образцом и вымораживанием конденсирующихся веществ, то может быть измерено истинное падение давления

кислорода в системе. Для определения истинного уменьшения давления кислорода в ходе реакции были проведены опыты на циркуляционной манометрической установке, где происходило постоянное удаление летучих продуктов окисления. Как видно из рис. 1, а, в присутствии летучих продуктов измеряемая скорость изменения давления уменьшается почти в четыре раза. Если циркуляция и вымораживание летучих продуктов включаются через некоторое время после начала реакций, то кинетическая кривая изменения давления (кривая 3) сравнительно быстро приближается к кинетической кривой 1.

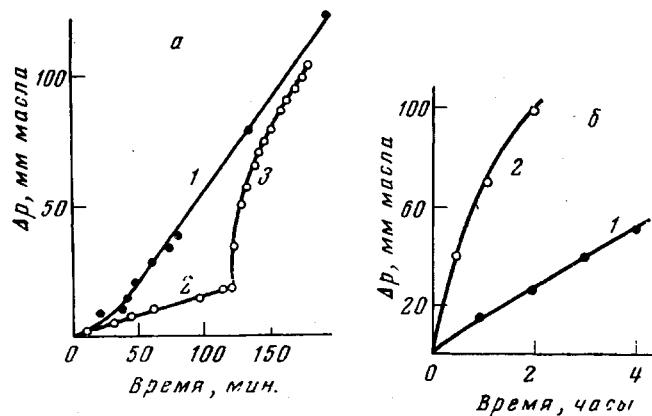


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПС:

а: 1 — с включенной циркуляцией кислорода и вымораживанием летучих продуктов; 2 — без циркуляции; 3 — с циркуляцией, включенной через некоторое время после начала реакции; б: 1 — без поглотителя; 2 — с CaO в холодной части реактора

Полученные результаты показывают, что увеличение давления летучими продуктами близко к уменьшению за счет поглощения кислорода. Очевидно также, что наличие летучих продуктов в газовой фазе не влияет ни на скорость поглощения кислорода, ни на скорость выделения летучих из полимера.

При окислении органических веществ поглощение кислорода сопровождается, в конечном счете, образованием стабильного кислородсодержащего соединения (как правило, карбонильного) и молекулы воды. Вероятно, что основное количество летучих продуктов приходится именно на воду. Для проверки этого предположения в холодную часть реактора был помещен порошок окиси кальция. Это привело к повышению измеряемой скорости поглощения кислорода полистиролом почти в четыре раза (рис. 1, б). Таким образом, поглотитель воды (CaO) удаляет практически все летучие продукты (85%). Это означает, что основную часть летучих продуктов при окислении ПС составляет вода.

Зависимость скорости поглощения кислорода при 200° от давления для навески 200 мг показана на рис. 2. Для проводимых исследований было выбрано давление кислорода 150 тор, так как в диапазоне давлений 75—300 тор не происходит заметного изменения скорости окисления. При изучении кинетики поглощения кислорода в течение 7,5 час. по другому параметру — скорости разрывов макромолекул — в этом диапазоне давлений также практически не наблюдается различий в скорости (рис. 2). Средняя скорость разрывов составляет  $\sim 10^{-7}$  моль/кг·сек, скорость поглощения кислорода  $\sim 1,5 \cdot 10^{-6}$  моль/кг·сек. Таким образом, для каждого разрыва макромолекулы необходимо поглощать  $\sim 10$  молекул кислорода. Как видно из рис. 3, добавление ингибиторов при окислении ПС приводит к появлению периода индукции  $\tau$  в поглощении кислорода. По мере рас-

хода ингибитора скорость ингибионного окисления увеличивается до величины, близкой к скорости окисления в отсутствие ингибитора. За период индукции принимали расстояние по времени между стационарными участками кинетических кривых ингибионного и неингибионного окисления.

Соответствующие кривые зависимости  $\tau$  от концентрации ингибиторов (рис. 4, а) по характеру практически не отличаются друг от друга и на начальных участках могут быть трансформированы в одну кривую. Если за

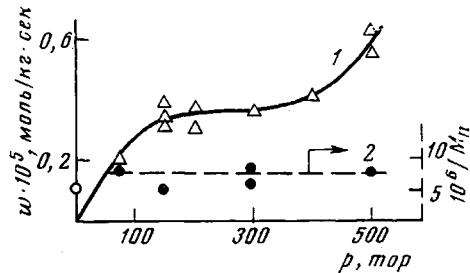


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода при окислении ПС (1) и числа разрывов макромолекул ПС (2) от давления  $O_2$

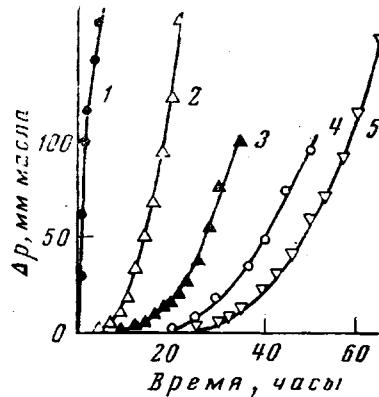


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПС в отсутствие ингибиторов (1) и в присутствии ионола (2), 2246 (3), неозона Д (4) и 4010 NA (5) при  $[InH] \cdot 10^{-3} = 15$  (2); 12 (3); 22 (4) и 17,7 моль/кг (5)

стандартную выбрать зависимость  $\tau$  от концентрации антиоксиданта 2246, то коэффициенты трансформации будут составлять 3,5; 2,2 и 0,33 для 4010NA, неозона Д и ионола соответственно.

Трансформация кривых показывает, что закономерности изменения  $\tau$  ПС с концентрацией ингибитора при небольших концентрациях практически одни и те же для четырех испытанных ингибиторов. Соответствующие кривые различаются только количественно.

На рис. 4, б показана зависимость периода индукции от концентрации ингибиторов при больших их концентрациях. Для антиоксиданта 4010NA не удалось надежно установить закономерность изменения  $\tau$  с концентрацией, так как при больших  $[InH]$  стационарные скорости окисления при выходе из периода индукции значительно меньше тех, которые наблюдаются в отсутствие ингибиторов или при малой их концентрации. Как видно из рис. 4, б, при больших концентрациях ингибиторов зависимость  $\tau$  от  $[InH]$  становится линейной.

Начальные участки соответствующих кривых (рис. 4, а) являются экспонентами и спрямляются в координатах  $\tau - \lg [InH]$  (рис. 5). Из тангенсов углов наклона вычислена константа  $k_{\text{эфф}}$ . Таким образом, зависимость  $\tau$  от концентрации каждого из ингибиторов описывается сначала экспоненциальной, а затем линейной функцией. Ниже приведены параметры, характеризующие эту зависимость:

Ингибитор	ионол	2246	неозон Д	4010NA
$k_{\text{эфф}} \cdot 10^{-5}$ , сек <sup>-1</sup>	3,8	4,1	2,2	2,5
$\frac{d[\text{InH}]}{d\tau} \cdot 10^{-7}$ , моль/кг·сек	6,45	8,90	2,8	-

Из приведенного экспериментального материала видно, что никаких качественных различий в действии различных ингибиторов на реакцию термического окисления ПС не наблюдается. Наибольшая количественная разница имеется при небольших концентрациях; антиоксиданты 4010 НА и неозон Д превосходят по эффективности ионол в 10 и 8 раз соответственно, однако при более высоких концентрациях это различие сглаживается. Так, тангенсы углов наклона линейных участков кривых неозона Д и ионола отличаются лишь в 2,3 раза.

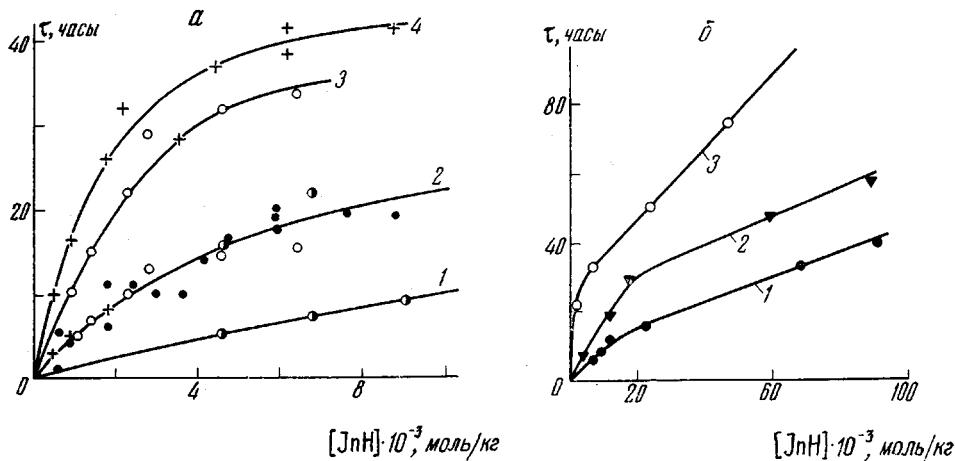


Рис. 4. Зависимость периода индукции  $\tau$  окисления ПС от концентрации ионола (1), 2246 (2), неозона Д (3) и 4010 НА (4) в малых (а) и больших концентрациях (б) при  $p_0=150$  torr;  $200^\circ$

Функция  $\tau=f([InH]_0)$  определенным образом связана с кинетической кривой расхода ингибитора. Если некоему приращению концентрации ингибитора  $d[InH]_0$  отвечает определенное приращение периода функции  $d\tau$ , отрезок времени  $dt$ , необходимый для израсходования этого количества ингибитора и приведения системы к исходному состоянию, будет равен  $d\tau$ . Таким образом

$$\frac{d[InH]}{d\tau} = \frac{d[InH]}{dt} \quad (1)$$

Следует, однако, указать, что система, возникающая после израсходования  $d[InH]$ , не полностью эквивалентна той, в которой с самого начала  $[InH]=[InH]_0$ , так как в первой накопились продукты превращения ингибитора и полимера, способные ингибировать реакции. Поэтому равенство (1) справедливо при  $t \rightarrow 0$ .

Как видно из рис. 6, при относительно малых концентрациях ингибиторов  $d[InH]/d\tau$  увеличивается пропорционально концентрации ингибитора, а при дальнейшем увеличении  $[InH]$  перестает зависеть от концентрации. Аналогичные по характеру функции наблюдаются в том случае, когда исследуется скорость расхода ингибитора при окислении органических веществ в системе с постоянной скоростью инициирования ( $w_n=\text{const}$ ). Тогда при малых концентрациях ингибитора концентрация радикалов  $[RO_2^{\cdot}]$  практически не изменяется и остается постоянной:  $[RO_2^{\cdot}] = \sqrt{w_n/k_b}$ . Ингибитор расходуется по первому порядку  $d[InH]/dt = k_7 \cdot \sqrt{w_n/k_b} [InH]$ , и величина  $k_7 \cdot \sqrt{w_n/k_b}$  определяется из наклона прямой в координатах  $d[InH]/dt - [InH]$ . При увеличении  $[InH]$  линейный обрыв на ингибиторе преобладает;  $d[InH]/dt$  перестает зависеть от концентрации ингибитора и становится  $d[InH]/dt = f w_n$ , где  $f$  — число радикалов, которые акцептируются одной молекулой ингибитора.

В изученном интервале концентрации ингибиторов скорость линейного обрыва значительно больше скорости диспропорционирования перекисных радикалов. Очевидно, что в данном случае увеличение  $d[\text{InH}]/dt$  связано с увеличением скорости разветвления в системе. Для объяснения полученных экспериментальных данных может быть предложен следующий гипотетический механизм:

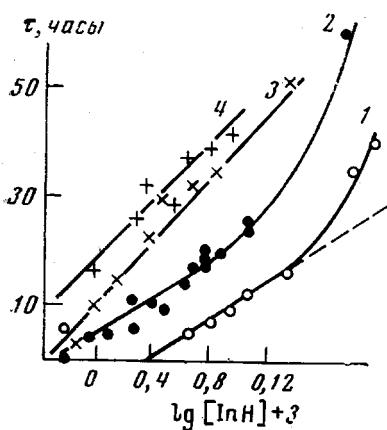


Рис. 5

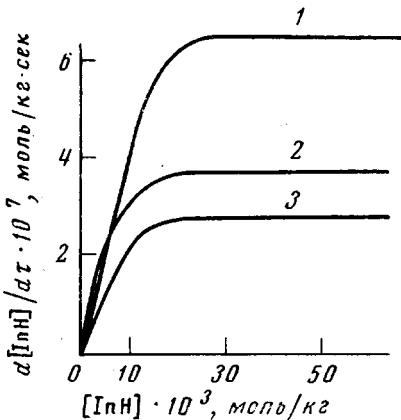


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость  $\tau$  ПС от логарифма концентрации ингибиторов на начальных участках. Обозначения кривых см. рис. 4

Рис. 6. Зависимость эффективной скорости расхода ионола (1), 2246 (2) и неозона Д (3) от их концентрации

Если исходить из того, что  $[\text{InH}] > [\text{ROOH}]$ , то концентрации не связанных в комплекс ингибитора и перекиси будут соответственно:

$$[\text{InH}] - [\text{комплекс}] \approx [\text{InH}] \text{ и } [\text{ROOH}] \approx [\text{комплекс}];$$

$$K = \frac{[\text{комплекс}]}{[\text{In H}][\text{ROOH}] - [\text{комплекс}]}, \text{ откуда } [\text{комплекс}] = \frac{[\text{In H}][\text{ROOH}]}{\frac{1}{K} + [\text{In H}]}$$

Можно рассмотреть два случая: 1) при  $[\text{InH}] \ll 1/K$   $[\text{комплекс}] = K \cdot [\text{InH}] \cdot [\text{ROOH}]$ ; 2) при  $[\text{InH}] \gg 1/K$   $[\text{комплекс}] \approx [\text{ROOH}]$ .

Вся имеющаяся перекись связывается в комплекс, концентрация которого не зависит от  $[\text{InH}]$ .

Скорость распада комплекса

$$\frac{d[\text{комплекс}]}{dt} = k_3' K [\text{In H}][\text{ROOH}] \text{ в первом случае и } \frac{d[\text{комплекс}]}{dt} = \\ = k_3' [\text{ROOH}] - \text{во втором}$$

Примем для простоты, что в комплекс связывается небольшая часть ингибитора, а оставшийся несвязанным ингибитор расходуется на захват радикалов, возникающих при распаде комплекса ингибитора с гидроперекисью.

Тогда при  $[InH] \ll 1/K$

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{k_3' K [InH][ROOH]}{k_7 [InH]}$$

$$\frac{d[InH]}{dt} = k_7 [RO_2^{\cdot}] [InH] = k_3' K [ROOH] [InH] = k_{3\phi} [InH];$$

$$k_{3\phi} = k_3' K \cdot [ROOH]$$

Если  $[InH] \gg 1/K$ ,

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{k_3' [ROOH]}{k_7 [InH]},$$

$$\frac{d[InH]}{dt} = k_7 \frac{k_3' [ROOH]}{k_7 [InH]} [InH] = k_3' [ROOH]$$

Таким образом, соотношение  $k_{3\phi}/d[InH]_0/d\tau = K$ , и константа равновесия комплекса может быть определена из зависимости  $\tau$  от  $[InH]_0$ . Величина  $K$  составляет для ионола 59, антиоксиданта 2246 – 46 и неозона  $D - 78$ .

Из полученных величин констант равновесия и  $[ROOH]$  может быть оценена доля ингибитора, связанного в комплекс, когда  $[InH] \ll 1/K$

$$\frac{[\text{комплекс}]}{[InH]} = K[ROOH]$$

Даже если принять, что в ингибированном окислении  $[ROOH] = [ROOH]_{ст}$ , то и в этом случае доля связанного в комплекс ингибитора составляет  $\sim 25\%$ . Однако концентрация перекиси при ингибированном окислении должна быть значительно меньше, чем  $[ROOH]_{ст}$  в отсутствие ингибитора. Поэтому уменьшение концентрации ингибитора при образовании комплекса можно считать, по-видимому, достаточно небольшим.

Полученные количественные характеристики эффективности ингибиторов  $k_{3\phi}$  и констант равновесия  $K$  различаются не слишком сильно. В тоже время при малых концентрациях ингибиторов разница в относительных периодах индукции значительна. Очевидно, что кроме эффективных параметров, характеризующих эту зависимость, при малых концентрациях играет заметную роль и величина константы скорости акта обрыва радикала на молекуле ингибитора  $k_7$ . О том, насколько различаются  $k_7$  для изученных ингибиторов, можно сделать качественный вывод по величинам  $[InH]_{\tau \rightarrow 0}$  соответствующих зависимостей на рис. 5. В этом случае разница между концентрациями (а следовательно, и константами) для ионола и антиоксидантом 4010NA приближается к двум порядкам.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
13 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Beachell, L. H. Smilley, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1635, 1967.
2. L. Dolog, E. Radlman, W. Kern, Makromolek. Chem., 97, 272, 1967.
3. L. Dolog, K. H. David, Makromolek. Chem., 145, 67, 1971.
4. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A13, 666, 1971.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. Б. А. Громов, В. В. Эдемская, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1967, № 10, 55.