

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:542.943

НЕИНГИБИРОВАННОЕ И ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников

Изучено окисление поли-4-метилпентена-1 в виде закаленных и медленно охлажденных пленок при 130—180°. Скорость окисления зависит от режима приготовления образцов; выход гидроперекиси на моль поглощенного кислорода составляет 0,3—0,36, ингибитор по-разному тормозит окисление закаленных и отожженных образцов.

Поли-4-метилпентен-1 является наиболее теплостойким из производимых в настоящее время полиолефинов и в отсутствие кислорода может эксплуатироваться при температурах до 180—200°. Исследование окисления поли-4-метилпентена-1 молекулярным кислородом в отсутствие и в присутствии антиоксиданта является предметом настоящей работы. При изучении кинетики окисления учитывался режим приготовления образцов полимера.

В работе использовали поли-4-метилпентен-1 (ПМП), $[\eta] = 4,8$ (тетрагидрофуран, 135°), переосажденный спиртом из *m*-ксилола. Антиоксидант — метиловый эфир 3,5-дигидро-2-окси- β -фенилпропионовой кислоты (АО) очищали перегонкой в вакууме (т. пл. 65°).

Образцы для окисления приготавливали прессованием в вакууме при 280° (3 часа), после чего либо быстро охлаждали до -196° (жидкий азот) (ПМП-1), либо медленно (0,7 град/мин) охлаждали до 220° и далее без контроля температуры (ПМП-2). Влияние режима охлаждения на структуру ПМП рассматривается в работе Гриффитса и Рэнби [1]. Специальные опыты показали, что длительная кристаллизация ПМП-2 при 220° не приводит к изменению кинетических параметров окисления.

Растворимость дифениламина, используемая как мера дефектности образцов полимера [2], измеренная при 60 и 110°, составляла для ПМП-1 0,10 и 0,20 моль/кг, а для ПМП-2 — 0,064 и 0,11 моль/кг. Растворимость АО при 110° в ПМП-1 — 0,24 моль/кг, а в ПМП-2, кристаллизованном при 220°, — 0,16 моль/кг. Толщина пленок — 0,04—0,05 мм; они насыщались АО путем совместного нагревания в эвакуированных ампулах (60°, 170 час.).

Окисление ПМП в отсутствие АО изучали с помощью циркуляционной установки [3], с АО — на статической установке [4].

Окисление ПМП протекает аналогично другим полиолефинам по автокатализитическому закону с заметным периодом индукции (рис. 1), при окислении закаленного ПМП-1 период индукции меньше, а максимальная скорость поглощения O₂ больше, чем в случае отожженного ПМП-2. Особенностью окисления ПМП-1, отличающей его от полипропилена, является несовпадение по времени максимумов скорости поглощения кислорода и концентрации гидроперекисных групп.

Влияние давления кислорода на максимальную скорость и период индукции окисления τ изучалось только на ПМП-2. Как видно из рис. 2, скорость поглощения O₂ пропорциональна давлению до 500 torr, а период индукции окисления линейно зависит от обратной величины давления, т. е. имеет место зависимость $\tau = a + bP^{-1}$ (a , b — константы).

Эффективная энергия активации окисления ПМП-2, вычисленная из изменения максимальной скорости поглощения O₂, составила 19 ккал/моль, а вычисленная по периодам индукции — 32 ккал/моль.

Для изучения разложения гидроперекисных групп в ПМП образцы ПМП-1 и ПМП-2 окисляли на циркуляционной установке в течение разных промежутков времени так, чтобы концентрации накопившихся групп $-OON$ были приблизительно равными ($\sim 0,11$ моль/кг), после чего образцы нагревали в вакууме при 150° , неразложившуюся гидроперекись определяли по методу [5]. Как видно из рис. 3, кривые изменения концентрации гидропе-

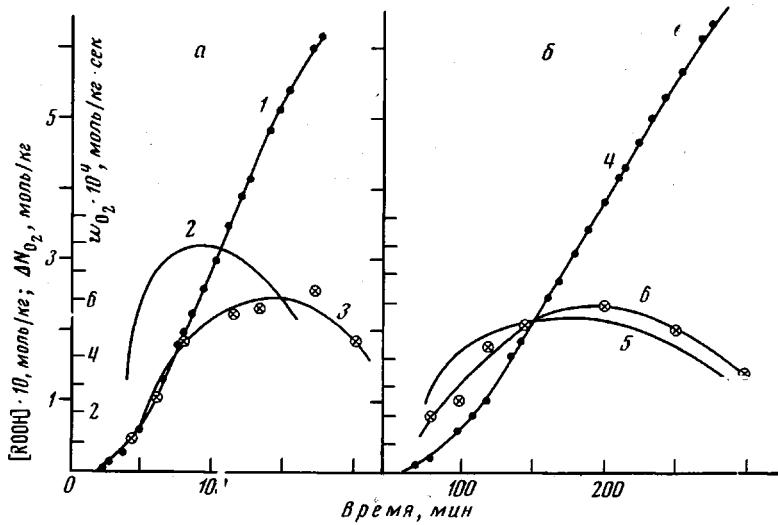


Рис. 1. Поглощение кислорода (1, 4), изменение скорости поглощения кислорода (2, 5) и концентрации гидроперекиси (3, 6) в ходе окисления для ПМП-1 (а) и ПМП-2 (б) (давление кислорода 300 тор, 150°)

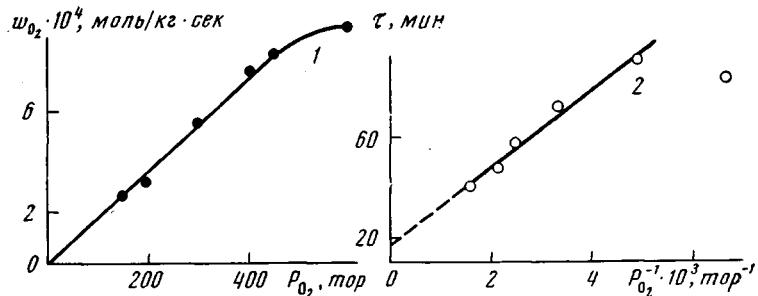


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости поглощения O_2 (1) и периода индукции (2) при окислении ПМП-2 от давления кислорода при 150°

рекиси удовлетворительно спрямляются в координатах первого порядка. Вычисленные по данным рис. 3 для ПМП-1 и ПМП-2 константы скоростей разложения гидроперекисей равны $6,7 \cdot 10^{-2}$ и $7,5 \cdot 10^{-2}$ сек $^{-1}$ соответственно.

Если гидроперекись расходуется по закону первого порядка, уравнение ее баланса в окисляющемся полимере будет иметь вид [6]

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = \alpha w_{O_2} - k_p [ROOH], \quad (1)$$

где α — выход гидроперекиси на моль кислорода, поглощенного при окислении. В максимуме концентрации $ROOH$ $d[ROOH]/dt=0$, откуда

$$\alpha = k_p [ROOH]_{\max} w_{O_2}^{-1}, \quad (2)$$

где w_{O_2} — скорость поглощения O_2 в момент достижения максимума концентрации гидроперекиси. Подставляя в уравнение (2) значения

$[ROOH]_{\text{макс}}$ и $w_{O_2 \text{ макс}}$, по данным рис. 1 находим для ПМП-1 $\alpha=0,32$, а для ПМП-2 $\alpha=0,36$ при 150° . В полипропилене при 130° $\alpha=0,2$ [6].

Кривые зависимости периодов индукции окисления от концентрации АО i для ПМП-1, ПМП-2 и порошкообразного полимера заметно различаются (рис. 4).

Зависимость эффективных констант скорости расходования АО, вычисленных из кривых зависимости периода индукции от концентрации по

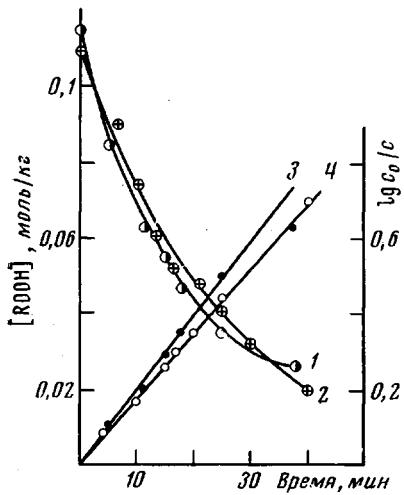


Рис. 3

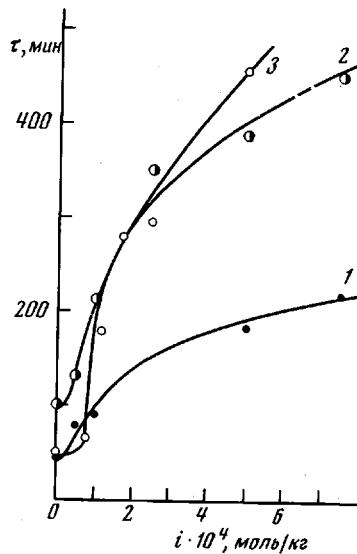


Рис. 4

Рис. 3. Изменение концентрации гидроперекиси в ПМП-1 (1) и ПМП-2 (2) в ходе разложения при 150° в вакууме; 3, 4 – то же в координатах $\lg (c_0/c)$ – время

Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления ПМП-1 (1), ПМП-2 (2) и порошкообразного ПМП (3) от концентрации антиоксиданта при 150° и давлении кислорода 300 тор

Рис. 5. Зависимость логарифма эффективной константы скорости расходования АО (1, 2) и логарифма критической концентрации (3, 4) в ПМП-1 (1, 3) и ПМП-2 (2, 4) от обратной температуры

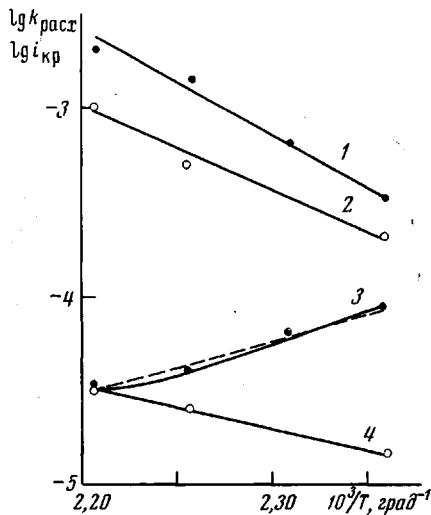


Рис. 5

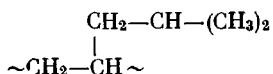
формуле $\tau=\tau_{\text{кр}}+k_{\text{аф}}^{-1} \ln(i_0/i_{\text{кр}})$ [7], от температуры в координатах Аррениуса приведена на рис. 5. Вычисленная из этого рисунка эффективная энергия активации изменения $k_{\text{аф}}$ для ПМП-1 и ПМП-2 составляет 25 и 21 ккал/моль. Вычисленная по изменению $i_{\text{кр}}$ в ПМП-2 $E=12$ ккал/моль. Формальное применение формулы Аррениуса для измерения $i_{\text{кр}}$ в ПМП-1 дает величину $E=-11$ ккал/моль, т. е. в этом полимере в отличие от всех

известных ранее случаев i_{kp} убывает с ростом температуры. Однако при $150-170^\circ$ i_{kp} в ПМП-1 выше, а при 180° равна i_{kp} в ПМП-2. По-видимому, аномалии (несовпадение максимумов скорости и концентрации гидроперекиси и кажущийся отрицательный температурный коэффициент изменения i_{kp}), наблюдающиеся при окислении ПМП-1, можно объяснить отжигом закаленных образцов, протекающим во время их окисления.

Выше было показано, что отжиг образцов, проводимый до окисления, повышает устойчивость ПМП к действию кислорода как в отсутствие, так и в присутствии ингибитора.

Выход устойчивой гидроперекиси (α) при окислении ПМП хотя и больше, чем в полипропилене, но все еще далек от единицы, т. е. значительная часть первичной гидроперекиси разлагается в результате «возвратных» движений цепи окисления [8].

Мономерное звено ПМП имеет структуру



При развитии цепной реакции вдоль такой макромолекулы боковые группы, содержащие реакционноспособные атомы водорода при третичных углеродах, возможно, будут играть роль «тупиков», затрудняющих развитие как прямых цепей окисления, так и возвратных цепей разложения гидроперекисей. Этим можно объяснить не только больший выход гидроперекиси, но и значительно меньшую скорость окисления ПМП по сравнению с окислением полипропилена [6, 8].

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Griffith, B. V. Ranby, *J. Polymer Sci.*, **44**, 369, 1960.
2. Н. Я. Рапопорт, Ю. А. Шляпников, Б. А. Громов, В. З. Дубинский, Высокомолек. соед., **A14**, 1540, 1972.
3. В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **A15**, 1959, 1973.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., **2**, 1409, 1960.
5. С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **B16**, 702, 1974.
6. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **A14**, 1552, 1972.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсунова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
8. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **B16**, 91, 1974.