

УДК 541.64 : 536.4

ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1*Т. Г. Ханларов*

Изучена кинетика начальной стадии термоокисления поли-4-метилпентена-1 (ПМП) при различных температурах и начальных давлениях кислорода. Установлена эмпирическая зависимость между периодом индукции, температурой и давлением кислорода. Определены энергия активации и другие кинетические параметры начальной стадии окисления ПМП. Исследована зависимость периода индукции термоокисления ПМП от температуры и концентрации антиоксидантов: фенил- β -нафтиламина (АО-І), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (АО-ІІ), КВг, КІ и S. Показано, что в ПМП АО-І ведет себя как «слабый» антиоксидант, а эффективность АО-ІІ в этом полимере ниже, чем в ПЭ и ПП, т. е. эффективность антиоксиданта зависит также и от строения полимера. Установлено, что КВг, КІ и S, как антиоксиданты, действуют при температурах выше 250°.

Как известно, поли-4-метилпентен-1 (ПМП) отличается высокой температурой плавления (240°). Поэтому как переработку, так и эксплуатацию этого полимера проводят при сравнительно высоких температурах, что способствует его интенсивному окислению. Ингибирирование термоокислительной деструкции ПМП в широком температурном интервале представляет определенный интерес. С этой целью было изучено ингибирующее действие некоторых органических и неорганических антиоксидантов.

Кристаллический ПМП получали в присутствии катализаторов Циглера – Натта $[Al(C_2H_5)_2Cl + TiCl_3]$ в инертной среде. Полученный полимер растворяли в толуоле при 90°, осаждали изопропиловым спиртом и сушили. Очищенный полимер имел $[\eta] = 3.0$ (декалин, 135°). Антиоксиданты: фенил- β -нафтиламин (АО-І) и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (АО-ІІ) трижды перекристаллизовали из изооктана и изопропилового спирта, а затем разгоняли в вакууме.

Серу три раза перекристаллизовали из толуола и сушили в вакууме при 60°. КВг и КІ марки х.ч. использовали без предварительной очистки. Антиоксиданты смешивали с полимером в агатовой ступке с добавлением небольших количеств соответствующего растворителя (для АО-І и АО-ІІ – спирт, для серы – толуол, для КВг и КІ – дистilledированная вода). Навески ПМП для опытов брали по 25 мг, так как предварительно было установлено, что период индукции τ не зависит от количества взятой навески в интервале от 25 до 100 мг. Окисление проводили в статической установке [1].

Бо всех опытах начальное давление кислорода в системе составляло 300 тор.

Зависимость периода индукции термоокисления чистого ПМП от температуры и давления кислорода представлена на рис. 1. При высоких давлениях τ практически не зависит от давления. С уменьшением температуры термоокисления область, в которой период индукции не зависит от давления, сужается. При низких давлениях τ сильно увеличивается с понижением давления. Анаморфозы в координатах $lg \tau - lg P_o$ и $lg \tau - 1/T$ представляют собой прямые (рис. 2). Обобщенным аналитическим выражением зависимости периода индукции от давления кислорода и температуры термоокисления будет следующая эмпирическая формула:

$$\tau = AP^{-\alpha} e^{E/RT}. \quad (1)$$

Значение предэкспоненциального множителя A практически не зависит от давления кислорода и температуры и равно $10^{-8,21 \pm 0,06}$ мин·тор^α. Порядок по давлению кислорода α в интервале температур 130–160° не зависит от температуры и равен $0,64 \pm 0,02$. При 180° α уменьшается до 0,37. A и α были определены из кривых 1–5 (рис. 2).

На основании предложенной формулы была определена эффективная энергия активации начальной стадии окисления ПМП, которая не зависит от давления кислорода и равна 18,3 ккал/моль.

Из этой формулы можно определить τ , т. е. долговечность полимера при различных температурах и давлениях кислорода, так как после пе-

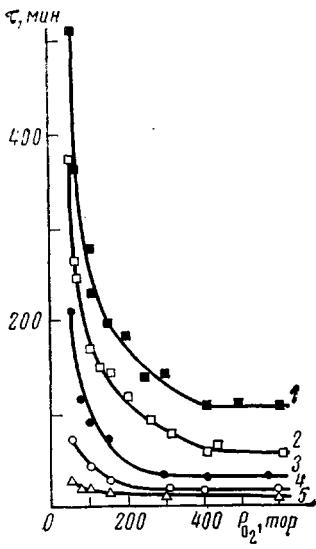


Рис. 1

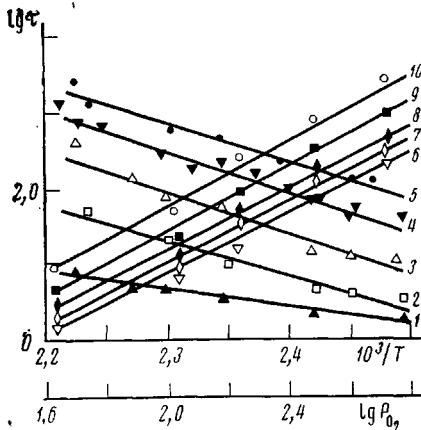


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПМП τ от давления кислорода P_2 при 130 (1); 140 (2); 150 (3); 160 (4) и 180° (5)

Рис. 2. Зависимости $\lg \tau - 1/T$ (6–10) и $\lg \tau - \lg P_2$ (1–5) при 180 (1); 160 (2); 150 (3); 140 (4); 130 (5) и давлениях 300 (6); 200 (7); 150 (8); 100 (9) и 50 тор (10)

риода индукции происходит интенсивная термоокислительная деструкция, в результате чего ухудшаются ценные физико-механические свойства полимера.

Было изучено влияние концентрации антиоксидантов и температуры на периоды индукции окисления ПМП.

Как видно из рис. 3, с увеличением температуры периоды индукции сокращаются, причем сильное понижение τ наблюдается при переходе от 170 к 180°. При 190 и 200° период индукции очень быстро перестает зависеть от концентрации ингибитора, и антиоксидант при этих температурах начинает терять свою эффективность.

Как видно из рис. 4, при 180 и 190° (кривые 1 и 2) АО-II имеет критическую концентрацию, ниже которой процесс окисления протекает нестационарно [2]. С увеличением температуры от 180 до 190° критическая концентрация увеличивается от $2 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг, т. е. эффективность антиоксиданта падает.

Выше критической концентрации периоды индукции быстро растут с увеличением концентрации антиоксиданта, и процесс окисления становится стационарным. В этой области между периодом индукции и концентрацией антиоксиданта существует следующая зависимость [3]

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k} \ln \frac{c_0}{c_{kp}}, \quad (2)$$

где τ_{kp} — период индукции при $c_0 = c_{kp}$; k — эффективная константа скорости расходования ингибитора.

В соответствии с формулой (2) период индукции линейно зависит от логарифма концентрации ингибитора. По наклону этих кривых была определена эффективная константа скорости расходования антиоксиданта, равная $4,13 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ при 180° и $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ при 190° . Это изменение соответствует эффективной энергии активации $\sim 37,7 \text{ ккал/моль}$.

При высоких температурах (200° и выше) периоды индукции сокращаются, т. е. антиоксидант становится малоэффективным. Изгиб на кривой $\tau = f(c)$, отвечающей критической концентрации ингибитора, станов-

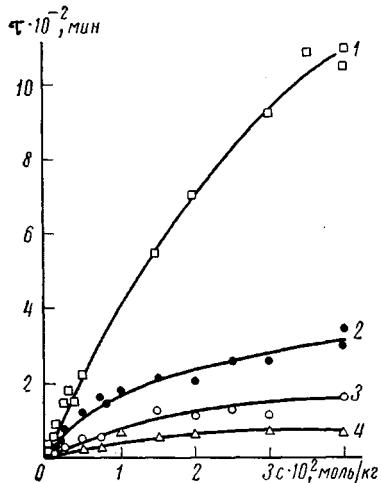


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость τ от концентрации AO-I при 170 (1); 180 (2); 190 (3) и 200° (4)

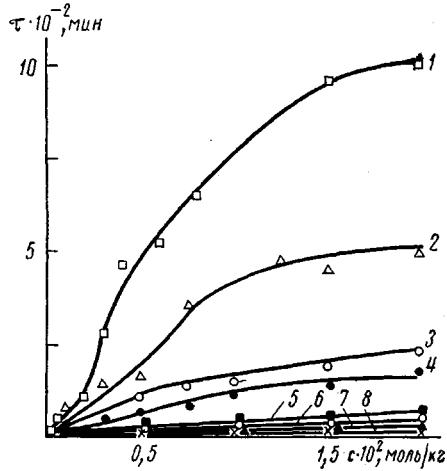


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость τ от концентрации AO-II при 180 (1); 190 (2); 200 (3); 210 (4); 250 (5); 260 (6); 265 (7) и 270° (8)

вится нечетким, а величина периодов индукции примерно в два раза меньше, чем в ПП при тех же условиях.

По сравнению с ПЭ [4] и ПП [5] критическая концентрация AO-II в ПМП исчезает при более низких температурах. Например, если в ПЭ критическая концентрация AO-II сохраняется до 265° , то в случае ПМП она исчезает после 190° . Константа скорости расходования AO-II в присутствии ПМП при 190° такая же, как в присутствии ПЭ при 200° [6]. Как видно из рис. 4 (кривые 4–8), уже при 210° S-образная зависимость периода индукции от концентрации AO-II переходит в линейную зависимость. Такая зависимость сохраняется и для высоких температур (250 – 270°).

Выше 275° в начале процесса происходит увеличение давления в системе, значение которого пропорционально концентрации AO-II. Поэтому для этих температур невозможно определить период индукции. Повышение давления связано с присутствием AO-II, так как для чистого ПМП такое явление наблюдается лишь при 320° и выше.

По наклону кривых в координатах $-\lg \frac{1}{\tau P_0} - \frac{1}{T}$ были определены эффективные энергии активации начальных стадий термоокисления ПМП в присутствии AO-I и AO-II, которые равны $23,5$ и $27,4 \text{ ккал/моль}$ соответственно. (Эти значения были вычислены для температурного интервала 170 – 210° .) Эффективная энергия активации в этих условиях не зависит

от концентрации ингибитора. Для ПЭ эти же величины равны $23,5$ и $27,4 \text{ ккал/моль}$ соответственно. (Эти значения были вычислены для температурного интервала 170 – 210° .) Эффективная энергия активации в этих условиях не зависит

от концентрации антиоксидантов. Это связано, по-видимому, с тем, что с изменением концентрации антиоксидантов изменяется только предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Известно, что если имеется линейная зависимость между концентрацией ингибитора и периодом индукции, то средняя скорость окисления ингибитора v определяется по формуле

$$v = \frac{c}{\tau} \quad (3)$$

Определяя v при 260, 265 и 270°, вычисляли эффективную энергию активации окисления ингибитора, которая равна 43,5 ккал/моль.

Обычно органические антиоксиданты эффективно действуют при не очень высоких температурах (до 200°). При высоких температурах антиоксиданты из-за окисления самого ингибитора, его испарения в этих условиях и т. п. становятся малоэффективными. По-видимому, теплостойкие полимеры (переработка которых, обычно, проводится при высоких температурах) можно стабилизировать неорганическими антиоксидантами. С этой целью была изучена ингибиция термодеструкции ПМП в присутствии KBr, KI и S.

Термоокислительная деструкция ПМП в присутствии этих антиоксидантов также носит автокаталитический характер. Причем поглощение кислорода полимером уменьшается с увеличением концентрации KBr, KI и S. До 250° эти антиоксиданты не изменяют период индукции. Только при 250° и выше KBr, KI и S ингибируют окисление ПМП. В присутствии KBr и KI, начиная от концентрации 0,1 моль/кг, период индукции не зависит от концентрации ингибитора при различных температурах. С увеличением температуры от 250 до 300° период индукции практически не изменяется, а при 320° т, наоборот, увеличивается от 15 до 40–45 мин.

В аналогичных условиях органические антиоксиданты АО-I и АО-II не только не ингибируют термоокисления, а, наоборот, инициируют процесс разложения ПМП. С увеличением концентрации S период индукции монотонно увеличивается до 55 мин. при 250°. При больших концентрациях антиоксиданта это увеличение незначительно. Так же, как и в случае органических антиоксидантов, в присутствии серы с увеличением температуры т уменьшается, что, по-видимому, связано с частичным испарением и окислением серы. Выше 350° в присутствии KBr, KI и S скорость разложения ПМП больше скорости поглощения кислорода, поэтому в этих условиях определить т невозможно

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изд-во АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
4. В. В. Едемская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б10, 706, 1968.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 1148, 1963.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.