

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛХЛОРИДОМ

*Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А.,
Шляпников Ю. А.*

В предыдущих работах [1, 2] авторы показали, что параметры, характеризующие скорости ингибиранного окисления сополимеров этилена с пропиленом и неингибиранного окисления сополимеров этилена с пропиленом, сложным образом зависят от состава сополимера, причем в обоих исследованных случаях наибольшей реакционной способностью обладали сополимеры, тогда как оба гомополимера оказывались более стабильными.

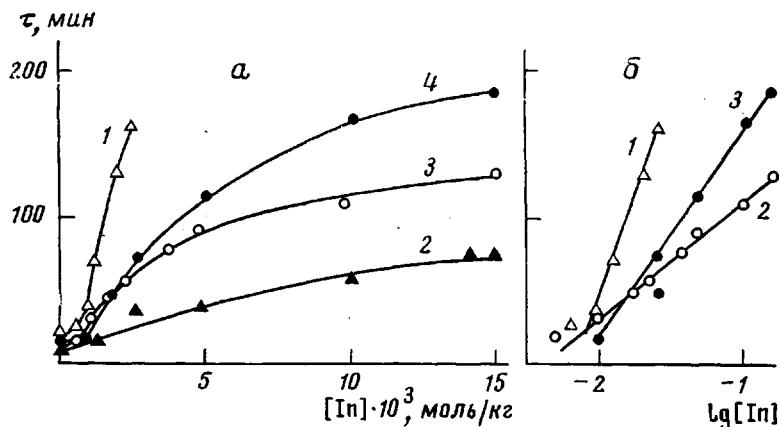


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПЭ (1) и СЭВХ с содержанием хлора 2,7 (2); 7 (3) и 17,5 вес.% (4) от концентрации ингибитора (а) и логарифма концентрации ингибитора (б) (280°, кислород, 300 torr)

В настоящей работе авторы исследовали третий случай — ингибиранное окисление сополимеров этилена с винилхлоридом (СЭВХ).

СЭВХ получали методом, описанным в [2], методика исследования также не отличалась от описанной ранее [1, 3]. В качестве ингибитора использовали 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (бифенол). Все опыты проводили в стандартных условиях — при 180° и давлении кислорода 300 torr.

Кривые зависимости периода индукции τ окисления ПЭ и трех различных сополимеров от концентрации бифенола приведены на рис. 1. Кривые, относящиеся к ПЭ и СЭВХ, содержащим 7 и 17,5% Cl, имеют «нормальную» форму: до некоторой «критической» концентрации период индукции слабо зависит от концентрации ингибитора [In], а выше — изменяется по закону [3]:

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

в соответствии с которым кривые зависимости периода индукции от концентрации ингибитора в координатах $\lg [In]_0 - \tau$ трансформируются в прямые линии (рис. 1, б). Кривая, отвечающая СЭВХ, содержащему 2,7%

Cl, во всем исследованном интервале концентраций бифенола не подчиняется закону формулы (1).

Формула (1) выведена в предположении, что ингибитор выше критической концентрации расходуется по закону первого порядка с эффективной константой скорости k . Это подтверждается экспериментами по изучению расходования бифенола в ПЭ и СЭВХ, содержащих 7 и 17,5% Cl (рис. 2). На рис. 3 показана зависимость величин k , вычисленных по формуле (1) и по кривым расходования ингибитора, от состава сополимеров. Видно, что значения k , вычисленные обоими методами, близки между со-

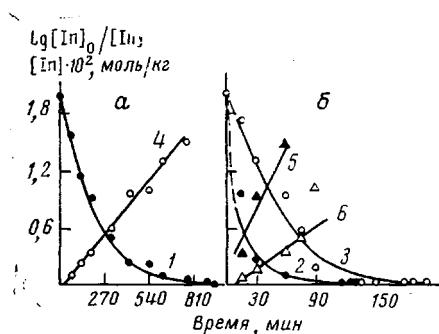


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ингибитора в ПЭ (1–4) и в СЭВХ, содержащих 7 (2, 5) и 17,5% Cl (3, 6) в координатах концентрация – время (1–3) и $\lg [In]_0/[In]$ – время (4–6)

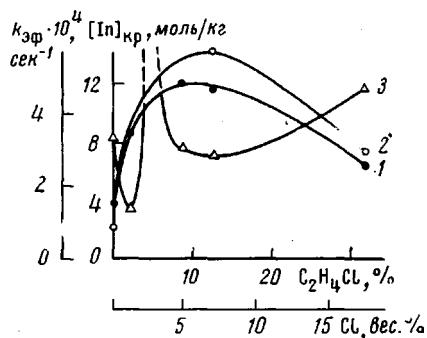


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости расходования ингибитора, вычисленной по формуле (1) (1), из кривых расходования ингибитора (2) и зависимость критической концентрации ингибитора (3) от состава СЭВХ

бой, а зависимость k от состава описывается кривой с максимумом, лежащим вблизи 2–5% Cl.

На том же рис. 3 приведена кривая зависимости критической концентрации бифенола от состава СЭВХ. На кривой имеются два минимума, лежащих около 1 и 7% Cl, и максимум около 3% Cl. Судя по форме кривой зависимости критической концентрации от состава сополимера, значение $[In]_{kp}$ при содержании Cl, равном 2,7%, лежит выше максимальной концентрации бифенола (0,03 моль/кг), использованной в нашей работе, чем и объясняется особый характер кривой зависимости периода индукции от концентрации ингибитора в этом сополимере.

Таким образом, по обоим параметрам, входящим в формулу (1), константе скорости и критической концентрации, сополимер с 2,7% Cl оказывается наименее стабильным из всех исследованных сополимеров. Ранее было показано, что сополимер этого состава оказывается наименее стабильным также в отсутствие ингибиторов [2].

Сложную, характеризующуюся несколькими экстремумами зависимость кинетических параметров окисления сополимеров от их состава нельзя объяснить только зависимостью реакционной способности его макромолекул, которая должна монотонно убывать или возрастать с повышением доли второго мономера.

По-видимому, большой вклад в изменение реакционной способности в зависимости от состава сополимера вносят «структурные» факторы – изменение порядка в относительном расположении макромолекул в расплаве (все опыты проводили выше температуры плавления исследованных СЭВХ) в зависимости от содержания звеньев $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 890, 1974.
 2. И. Г. Латышкаева, Г. П. Белов, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б18, 275, 1976.
 3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
-

УДК 541.64:547.567

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ 3,6-ДИ-ТРЕТ. БУТИЛ-1,2-БЕНЗОХИНОНА С АТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

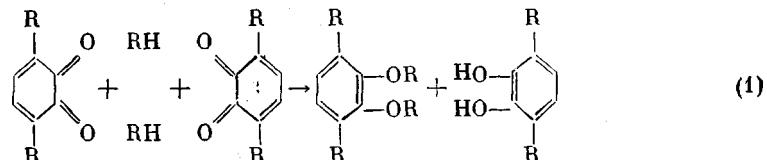
Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А.

В работах [1–4] были изучены некоторые реакции, протекающие с участием низкомолекулярных веществ, растворенных в полимере, и рассмотрены общие принципы анализа кинетики этих реакций. Реакция между замещенным о-бензохиноном и атактическим полипропиленом (АПП), исследованная в настоящей работе, отличается от исследованных ранее реакций тем, что полимер является не только растворителем, но и одним из реагирующих веществ.

В работе использовали АПП с $M=26\,000$, производства фирмы «Монтекатини – Эдисон», очищенный переосаждением спиртом из его раствора в бензоле, и 3,6-ди-трет.бутил-1,2-бензохинон(хинон) с т. пл. 199–201°. АПП смешивали с хиноном сплавлением в вакууме (150°) с последующим механическим перемешиванием при комнатной температуре. Реакцию проводили в отсутствие кислорода, в запаянных ампулах, полностью погруженных в термостатную жидкость, при 160–210°. Непрореагировавший хинон извлекали из АПП отгонкой в вакууме (200°) [5] с последующим спектрофотометрическим определением.

На рис. 1 приведены УФ-спектры продуктов, извлеченных из образцов АПП, содержащих 0,05 моль/кг хинона, после разных промежутков времени прогрева (180°). Из рисунка видно, что в ходе прогрева максимум поглощения хинона (400–420 нм) убывает, и одновременно появляется острый максимум при 270 нм, соответствующий поглощению 3,6-ди-трет.-бутилпирокатехина. Расчеты показывают, что на каждый моль прореагированного хинона образуется 0,5–0,6 моля пирокатехина, причем эта величина не зависит от температуры опыта.

Такой выход пирокатехина можно объяснить следующей схемой:



Кривые изменения концентрации хинона в ходе реакции в среде АПП при 180° и при разных начальных концентрациях хинона приведены на рис. 2. Из рисунка (кривая 4) видно, что при концентрациях, превышающих 0,015–0,02 моль/кг, хинон расходуется с приблизительно постоянной скоростью, при более низких концентрациях скорость расходования хинона приблизительно пропорциональна его текущей концентрации.

Вычисленная по данным рис. 2 зависимость начальной скорости расходования хинона от его начальной концентрации имеет вид кривой, стремящейся к некоторому пределу (рис. 3, а).