

УДК 541(64+127)

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА САЖЕЙ

Плещанов В. П., Берлянт С. М., Бурухина Г. А.

Методом инициированного окисления ПЭ при температурах выше температуры плавления исследована способность сажи обрывать кинетические цепи. Предложена схема процесса, которая достаточно хорошо описывает ингибицию окисления ПЭ сажей. Из экспериментальных данных получены значения и температурная зависимость отношений k_2/k_b , k_c/k_2 (k_c — константа скорости ингибиции сажей) и скорости инициирования окисления сажей. Показано, что саженаполнение ПЭ свыше 9 вес.% изменяет кинетику его окисления. Как предполагается, это связано с появлением пространственной сетки в окисляющемся полимере.

Способность сажи ингибировать термоокисление полиолефинов известна давно [1]. Однако в связи со сложным химическим составом поверхности и трудностью ее анализа однозначно определить механизм и кинетические закономерности ингибирующего действия сажи затруднительно. Наличие на поверхности сажи кислородсодержащих групп дало ряду авторов [1, 2] основание предполагать, что ингибирующее действие сажи аналогично действию антиоксидантов фенольного типа. С другой стороны, предполагается, что сажа катализирует какой-то процесс, ведущий к гибели кинетической цепи с порядком по пероксидным радикалам больше первого [3]. Кроме того, есть данные о том, что сажа может вызывать распад гидроперекиси по типу низкомолекулярных соединений серы и фосфора [2]. Большинство работ по исследованию термоокислительной стабильности саженаполненных полиолефинов носит в основном качественный характер.

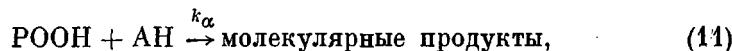
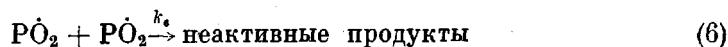
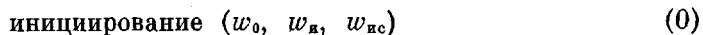
В данной работе на основании экспериментального материала делается попытка выявить некоторые кинетические закономерности действия сажи при окислении ПЭ.

Исследования проводили на пленках толщиной ~100 мкм, изготовленных из композиции ПЭ низкой плотности с сажей марки ПМ-100. ПЭ предварительно очищали двукратным переосаждением из раствора в толуоле. Сажу в количествах от 1 до 35 вес.% вводили в полимер на вальцах при 413 К. Насыщение образцов инициатором — перекисью дикумила (ДКП) осуществляли нанесением раствора его в толуоле на поверхность пленок с последующим высушиванием на воздухе. Скорость инициирования процесса окисления определяли как произведение константы скорости распада ДКП при заданной температуре на ее концентрацию в образце [4]. Окисление проводили в статической установке при давлении кислорода в ячейке ~800 ГПа и диапазоне температур 408–438 К. Газообразные продукты окисления удаляли вымораживанием и с помощью поглотителя (КОН). Количество поглощенного кислорода подсчитывали по формуле, приведенной в работе [5]. Содержание гель-фракций в образцах определяли путем растворения их в кипящем кислоле в течение 16 ч и последующим высушиванием нерастворимого остатка до постоянной массы.

Из рис. 1 видно, что кривые поглощения кислорода саженаполненным полиэтиленом имеют два участка. Первый соответствует ингибиции сажей. Его длительность и скорость поглощения кислорода зависят от температуры и скорости инициирования окисления, а также от степени наполнения полимера. После израсходования активных центров на поверхности сажи скорость окисления образцов возрастает. На втором участке она соответствует скорости окисления чистого ПЭ, содержащего такую же начальную концентрацию ДКП. Показанные на рис. 2 кривые построены

по значениям скоростей поглощения кислорода во время инициированного окисления ПЭ и после окончания действия сажи (рис. 1).

Для ингибиования сажей окисления ПЭ нами была принята схема процесса, включающая следующие основные стадии:



где w_0 , w_{ic} , w_{ic} — скорости термического инициирования, инициирования ДКП и сажей соответственно; АН — сажа; δ — количество свободных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисной группы.

В стационарном режиме окисления, когда скорости изменения концентраций промежуточных продуктов малы,

$$w_0 + w_{ic} + w_{ic} + \delta k_3 [POOH] = k_6 [PO_2]^2 + k_c [PO_2] [AH] \quad (1)$$

Как следует из экспериментальных результатов, искажения пропорциональной зависимости поглощения кислорода от времени окисления к концу опытов не наблюдалось. Следовательно, инициирующим действием гидроперекиси в уравнении (1) можно пренебречь. Так как даже в случае максимальных наполнений полимера сажей дли-

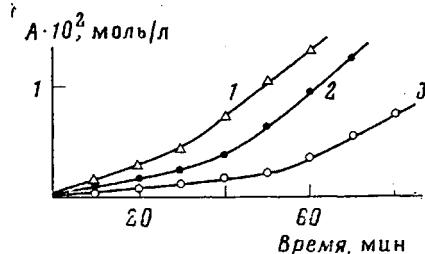


Рис. 1

Рис. 1. Кривые поглощения кислорода ПЭ при температуре окисления 418 К с содержанием сажи (вес. %): 2 (1), 5 (2) и 6 (3); $w_{ic}=1,93 \cdot 10^{-6}$ (1), $2,7 \cdot 10^{-6}$ (2) и $1,1 \cdot 10^{-6}$ моль/с (3). Здесь и на рис. 4 А — количество поглощенного кислорода

Рис. 2. Зависимость скоростей окисления ненаполненного ПЭ (1) и с различным содержанием сажи: 2 (2), 3,8 (3) и 5,6 вес. % (4) от скорости инициирования при 418 К

на цепи окисления остается достаточно большой ($v > 50$), можно принять $w_{ok}=k_2[PO_2][PH]$ [6] (w_{ok} — скорость поглощения кислорода) и уравнение (1) приобретает следующий вид:

$$aw_{ok}^2 + bw_{ok} + c = w_{ic}, \quad (2)$$

где

$$a=k_6/k_2^2[PH]^2, \quad b=k_c[AH]/k_2[PH], \quad c=w_0+w_{ic}$$

После окончания ингибирующего действия сажи $b=0$, $c=V_0$ и уравнение (2) переходит в зависимость скорости поглощения кислорода от скорости инициирования для чистого ПЭ [4].

Расчет коэффициентов уравнения (2) методом наименьших квадратов по экспериментальным кривым рис. 2 (табл. 1) свидетельствует о том, что оно достаточно хорошо описывает снижение скорости инициированного окисления ПЭ с увеличением наполнения сажей. При расчете k_2/\bar{k}_6 , k_c/k_2 и w_{ic} принималось $[RH]=87$ г-экв [4], а $[AH]$ равной поверхности сажи, приходящейся на 1 л ПЭ (табл. 2).

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (2), рассчитанные по экспериментальным кривым ($T_{ok}=418$ К)

$[AH]$, вес. %	$[AH] \cdot 10^{-3}$, $\text{м}^2/\text{л}$	$a \cdot 10^{-2}$, $\text{л} \cdot \text{с}/\text{моль}$	$b \cdot 10^{-2}$	$c \cdot 10^6$, $\text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}$
0	0	1,34	—	0,5
1,96	1,1	1,30	3,7	2,4
3,8	3,02	1,33	7,3	4,2
5,6	4,3	1,38	13,0	6,0

Таблица 2

Температурная зависимость $k_2/\sqrt{\bar{k}_6}$, k_c/k_2 и w_{ic} в саженаполненном ПЭ

Величина	T, K				Общий вид
	418	422	425	429	
$\frac{k_2}{\sqrt{\bar{k}_6}} \cdot 10^3$, $(\text{л}/\text{моль} \cdot \text{с})^{-1/2}$	1,0	1,2	—	1,5	$\lg \left(\frac{k_2^*}{\sqrt{\bar{k}_6}} \right) = (3 \pm 1) - \frac{12 \pm 2}{Q^{**}}$
$\frac{k_c}{k_2} \cdot 10^3$	2,2	3,3	4,4	6,7	$\lg \left(\frac{k_c}{k_2} \right) = (15 \pm 2) - \frac{35 \pm 5}{Q}$
$w_{ic} \cdot 10^6$, $\text{моль}/\text{л} \cdot \text{с}$	1,3	2,8	3,9	8,2	$\lg (w_{ic}) = (20 \pm 2) - \frac{50 \pm 5}{Q}$

* Выражение для $k_2/\sqrt{\bar{k}_6}$ удовлетворительно совпадает с данными, приведенными в работе [4].
** $Q=4,575 T/1000$.

При наполнении ПЭ сажей выше 9 вес. % вид кривых окисления изменяется (рис. 3). На начальном участке скорость окисления продолжает снижаться с увеличением концентрации сажи. Однако через 15–20 мин после начала окисления она резко возрастает, причем тем резче, чем больше саженаполнение. На втором участке скорость окисления имеет максимальное значение. На рис. 4 кривая I соответствует ингибирующему действию сажи при окислении ПЭ. Возрастающая ветвь (рис. 4, кривая I') построена по значениям скоростей окисления образцов на втором участке рис. 4. Окисление ПЭ с концентрацией сажи больше 9 вес. % и зависимость максимальной скорости окисления от концентрации сажи можно объяснить, если предположить следующее. В процессе окисления между молекулами ПЭ и поверхностью сажи происходит образование связей, которые могут затруднять молекулярные движения при температурах выше температуры плавления полимера. С другой стороны, окисление ПЭ сопровождается деструкцией молекул [7], которая уменьшает количество образующейся пространственной структуры. С увеличением концентрации сажи в ПЭ первый процесс начинает преобладать, и если образовавшаяся во время окисления пространственная структура достигнет определенной плотности, то начнут изменяться скорости некоторых реакций процесса окисления.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, можно объяснить уменьшением коэффициента a уравнения (2). Так как k_2

с уменьшением молекулярной подвижности возрастать не может [8], то, очевидно, происходит уменьшение k_e . Длина цепи окисления при этом увеличивается, и, следовательно, возрастает скорость окисления. Через некоторое время после израсходования активных центров на поверхности сажи, способных образовывать связи с молекулами полимера, окислительная деструкция разрушает пространственную структуру в ПЭ, и k_e возрастает. Сложный характер изменения возрастающей ветви кривой I' (рис. 4) обусловлен сочетанием способности сажи создавать в полимере пространст-

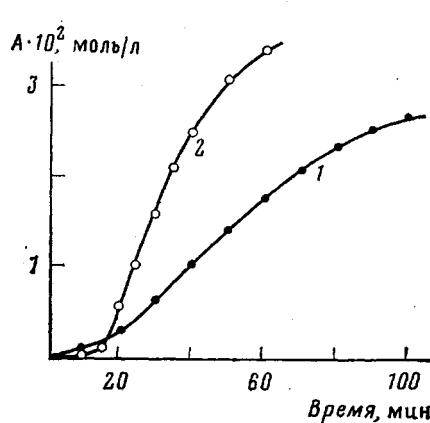


Рис. 3

Рис. 3. Кривые поглощения ПЭ при температуре окисления 418 К с содержанием сажи 29 (1) и 38 вес.% (2) при $w_n = 1,2 \cdot 10^{-6}$ (1) и $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с (2)

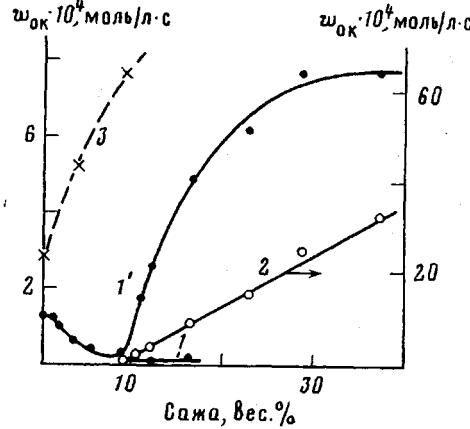


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости окисления ПЭ от концентрации сажи при температуре окисления 418 К и $w_n = 1,85 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с (1, I'), 2 — то же, что и (1), с учетом ингибирующего действия сажи, 3 — то же, что и (1), с предварительным γ -облучением до $25 \cdot 10^4$ Дж/кг

венную структуру и ингибировать процесс окисления. Если принять во внимание, что снижение скорости окисления ПЭ довольно хорошо согласуется с гиперболической зависимостью от содержания в нем сажи (рис. 4, кривая 1), то для возрастающей ветви получим пропорциональную зависимость скорости окисления от концентрации сажи в ПЭ, а следовательно, от плотности пространственной структуры (рис. 4, кривая 2).

Эксперименты, проведенные с γ -облученным ПЭ, показали, что зависимость кинетики окисления от пространственной структуры наблюдается

Таблица 3

Изменение содержания гель-фракции в саженаполненном ПЭ в зависимости от времени окисления

[АН], вес.%	[ДКП], моль/л	Время окисления, мин	Гель-фракция, %	[АН], вес.%	[ДКП], моль/л	Время окисления, мин	Гель-фракция, %
3,8	0,23	12	7,4	23	0,37	20	33
3,8	0,23	12	—	23	0,33	25	40
3,8	0,23	60	25,7	23	0,33	110	—
5,7	0,37	15	15				

при содержании гель-фракции в образцах, превышающем 60–70%. Обнаружить такое высокое содержание гель-фракции в окисленных саженаполненных образцах не удалось. Наблюдающееся же увеличение нерастворимой части можно целиком объяснить спивающим действием ДКП (табл. 3). Однако ряд экспериментов косвенно подтверждает существование связей полимер — поверхность сажи. Так, γ -облучение ПЭ с саженаполнением менее 9 вес.%, которое приводит к образованию в нем пространственной структуры за счет накопления межмолекулярных связей, изменяет кинети-

ку окисления таким же образом, как и увеличение концентрации сажи >9 вес. % (рис. 4, кривая 3). Очевидно, что состав и концентрация активных групп на поверхности сажи также должны влиять на характер окисления композиции. С этой целью сажу предварительно прогревали в вакууме при 1373 К в течение 30–40 мин и вводили в ПЭ по методике, описанной выше. Такая обработка сажи, согласно масс-спектрометрическому анализу выделяющихся при этом газов, изменяет соотношение между гидрохинонными и хинонными группами на поверхности сажи в пользу последних. По-видимому, способность прогретой сажи ингибиовать окисление ПЭ снижается, а способность образовывать связи повышается, так как кривые окисления образцов имеют вид, показанный на рис. 3, уже при концентрации прогретой сажи в ПЭ ~ 4 вес. %.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о способности сажи ингибиовать окисление полиолефинов по типу фенольных антиоксидантов. Слабое антиокислительное действие ее как антиоксиданта фенольного типа не может скомпенсировать влияния пространственной структуры, плотность которой быстро возрастает с увеличением концентрации сажи. С этим явлением, по-видимому, и связано наблюдавшееся в работе [1] заметное увеличение в период индукции скорости окисления ПЭ с ростом концентрации сажи. Однако способность сажи разлагать гидроперекисные группы до инертных продуктов в сочетании со способностью обрывать кинетические цепи приводят к тому, что время, проходящее до начала автоускорения процесса термоокисления ПЭ, растет с увеличением концентрации сажи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усиление эластомеров/Под ред. Краусса Дж. М.: Химия, 1968, с. 427.
2. Hawkins Lincoln W. Polymer News, 1977, v. 4, № 3, p. 132.
3. Капачаускене Я. П., Юравичене Р. П., Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 1, с. 212.
4. Федорова В. В., Харитонов В. В. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 4, с. 866.
5. Белицкий М. М., Гольдберг В. М., Есенин В. М., Красоткина И. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 947.
6. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1959, с. 134.
7. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М.: Химия, 1973, с. 121.
8. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 6, с. 1090.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16.III.1981

STUDY OF KINETICS OF INHIBITION OF THERMOOXIDATION OF POLYETHYLENE BY CARBON BLACK

Pleshanova V. P., Berlyant S. M., Burukhina G. A.

Summary

The capacity of carbon black to terminate the kinetic chains has been studied by the method of initiated oxidation of polyethylene at temperatures above the melting point. The scheme of the process is proposed describing rather well the inhibition of oxidation by carbon black. From experimental data the values and the temperature dependence of k_2/k_6 , k_c/k_2 (k_c is the rate constant of the inhibition by carbon black) and rates of the oxidation initiation were found. The change of kinetics of polyethylene oxidation at its filling with carbon black above 9 weight % was shown. It is assumed that this fact is related with appearance of three-dimensional network in oxidized polymer.