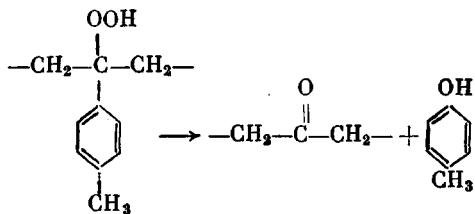


© 1992 г. И. Г. Калинина, К. З. Гумаргалиева,
Ю. А. Шляпников

**ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-4-МЕТИЛСТИРОЛА И ЕГО СМЕСЕЙ
С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ
n-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

Изучено окисление смесей полиэтилена и поли-4-метилстирола кислородом и влияние на этот процесс *n*-толуолсульфокислоты. Скорость окисления экстремально изменяется с концентрацией кислоты, возрастая при малых ее значениях и убывая при высоких. С ростом содержания полиметилстирола максимум скорости смещается в область более низких концентраций кислоты, что позволяет предполагать генерацию в реакционной системе антиоксиданта *n*-крезола, образующегося при катализируемом кислотой разложении гидропероксидов полиметилстирола.

Одним из перспективных путей повышения эффективности антиоксидантов является создание окисляющих систем, в которых антиоксидант образуется в ходе реакции окисления. В этом случае существует возможность сочетания низкой текущей концентрации основного антиоксиданта с большой продолжительностью его действия. В предыдущей работе [1] авторы использовали в качестве предшественника антиоксиданта паратолуолсульфокислоту (ПТСК). В настоящей работе исследована возможность усиления ингибирующего действия ПТСК путем создания самоингибирующейся смеси ПЭ – поли-4-метилстирол (ПМС) – ПТСК. Ождалось, что звенья ПМС будут при окислении переходить в соответствующий гидропероксид, способный под влиянием кислоты распадаться по схеме [2, 3]



с образованием *n*-крезола, способного при умеренных температурах и достаточно высоких концентрациях тормозить окисление полимеров.

Для проверки работоспособности рассматриваемой системы нами было изучено окисление ряда смесей полиэтилена с ПМС, полученных путем совместного осаждения спиртом из растворов в *n*-ксилоле.

В работе использовали ПЭ с $M_w = 22,4 \cdot 10^4$, ПМС с $M_w = 24,4 \cdot 10^4$, содержащий 83,2% *пара*- и 15,9% *мета*-звеньев, и ПТСК, перекристаллизованную из воды. Смеси ПЭ и ПМС готовили, осаждая спиртом растворы ПЭ и ПМС в *n*-ксилоле. Образцы в виде порошка, содержащего ПТСК, окисляли в статической вакуумной установке, описанной в работе [4], летучие продукты окисления удаляли твердым КОН. Опыты проводили при давлении O_2 300 мм рт. ст. За ходом реакции следили по изменению давления в реакционной системе, регистрируемому дифференциальным масляным манометром, при этом абсолютное давление O_2 изменялось в интервале 300–295 мм рт. ст., т. е. было практически постоянным.

Основные эксперименты проводили при 160°.

В первую очередь мы изучали кинетику поглощения кислорода в ходе окисления ПМС при давлении кислорода 300 мм рт. ст. и разных температурах. Скорость окисления ПМС, максимальная в начале, пони-

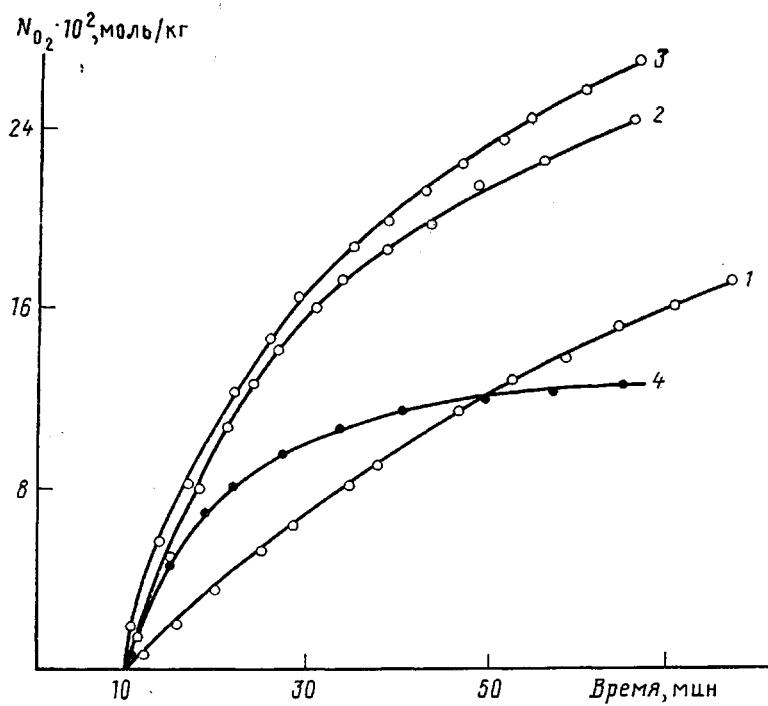


Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления ПМС без добавок при 160° (1), 180° (2) и 200° (3) и в присутствии 0,1 моль/кг ПТСК при 160° (4)

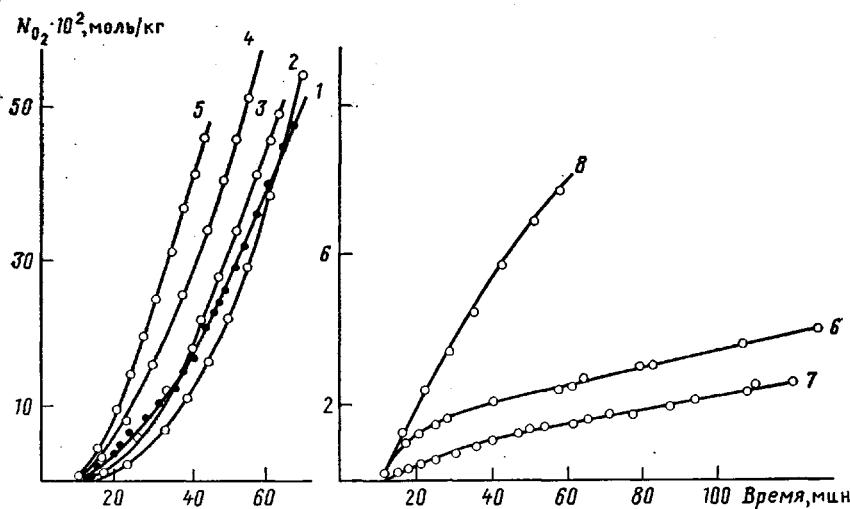


Рис. 2. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭ (1, 6) и смесей с содержанием ПМС 6,1 (2, 4, 7) и 29,4% (3, 5, 8). [ПТСК]=0 (1-3); 0,002 (4); 0,005 (5) и 0,1 моль/кг (6-8). 160°

жается со временем окисления (рис. 1). Скорость окисления ПМС эффективно тормозится добавками ПТСК, эффективная энергия активации составляет 56,7 кДж/моль.

Полиэтилен и все изученные смеси окисляются при 160° по автокаталитическому закону, т. е. скорость окисления возрастает со временем от

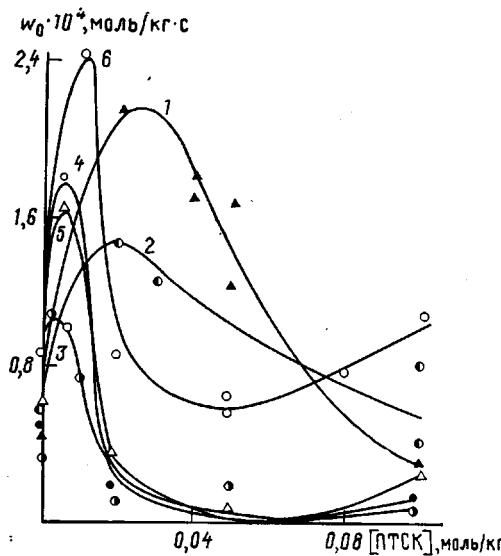


Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления смесей ПЭ с ПМС от концентрации ПТСК. Содержание ПМС в смеси: 0 (1); 1,6 (2); 6,1 (3); 17,5 (4); 29,4 (5) и 100% (6). 160°

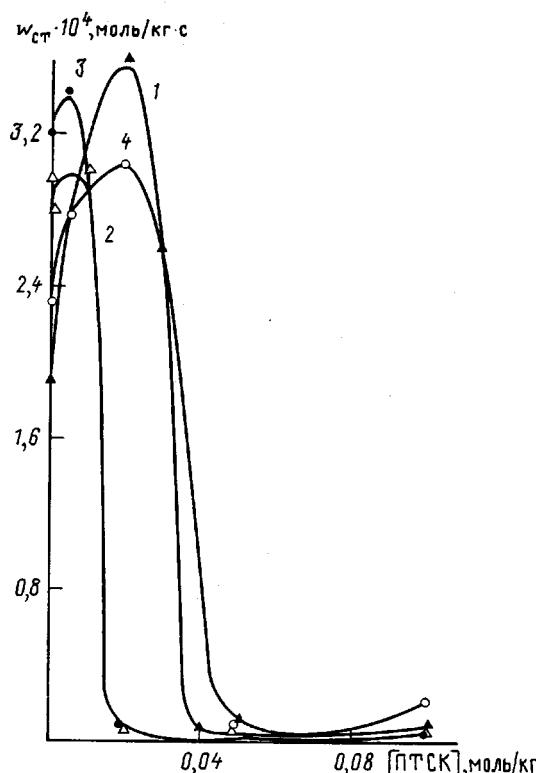


Рис. 4. Зависимость стационарной скорости окисления ПЭ (1) и его смесей с 6,1 (2); 17,5 (3) и 29,4% ПМС (4) от концентрации ПТСК. 160°

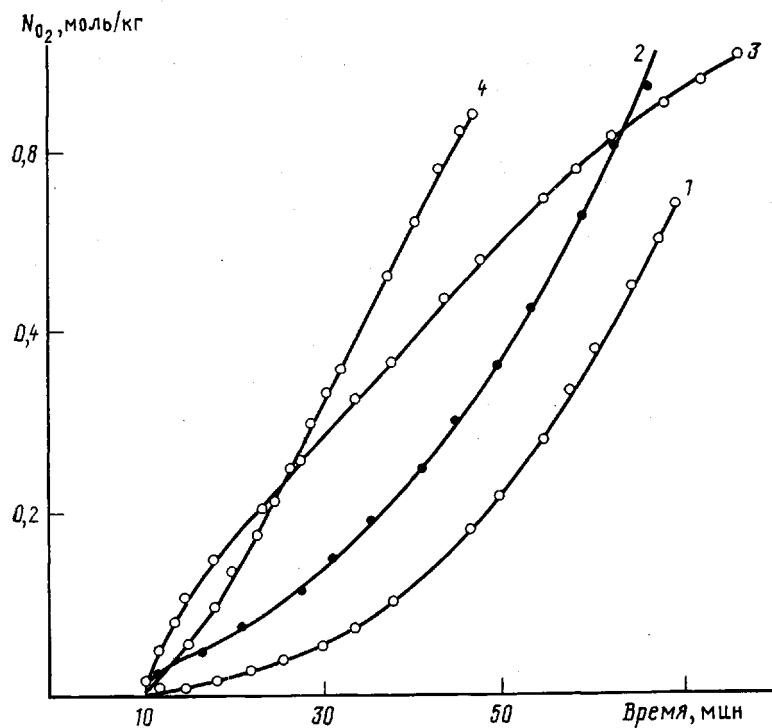


Рис. 5. Поглощение кислорода в ходе окисления смесей ПЭ с 6,1% (1, 3) и 17,5% ПМС (2, 4). 1, 2 – без добавок, 3, 4 – с диамилфосфорной кислотой (0,1 моль/кг). 160°, кислород, 300 мм рт. ст.

некоторой начальной величины w_0 до стационарной величины w_{st} ; значения w_0 и w_{st} для исследуемых полимеров и смесей приведены в таблице. Как видно, добавки ПМС, который в индивидуальном состоянии окисляется значительно медленнее ПЭ понижают скорость окисления последнего.

Примеры кинетических кривых окисления ПЭ и смесей в присутствии и в отсутствие ПТСК приведены на рис. 2. Видно, что низкие концентрации ПТСК (на рис. 2 – 0,002 и 0,005 моль/кг) ускоряют окисление, а высокие – (0,1 моль/кг) сильно тормозят. При этом скорости окисления смесей в присутствии 0,1 моль/кг ПТСК оказываются ниже скорости окисления чистого ПЭ (соответственно $w_0 = 3,1 \cdot 10^{-5}$ моль/кг·с для ПЭ, $5,4 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с – для смеси с 6,1% ПМС и $9,5 \cdot 10^{-6}$ моль/кг·с – для смеси с 17,5% ПМС при 160°).

**Начальная и стационарная (максимальная) скорости окисления смесей
ПЭ и ПМС**
(Кислород, 300 мм рт. ст., 160°)

Содержание ПМС, %	$w_0 \cdot 10^6$, моль/кг·с	$w_{st} \cdot 10^4$, моль/кг·с
0	4,5	2,1
1,6	5,6	2,6
6,1	3,3	3,0
17,5	8,8	3,2
29,0	6,3	2,3
100	4,4	—

Зависимость начальной скорости окисления (поглощения O_2) от концентрации ПТСК для ПЭ, ПМС и смесей показана на рис. 3. Все зависимости носят экстремальный характер, проходя через максимум при некоторой концентрации ПТСК, зависящей от состава смеси: с ростом концентрации ПМС в интервале 0–17% максимум скорости смешается в область более низких концентраций ПТСК: чем больше в смеси звеньев метилстирола, тем выше доля его гидропероксидов, распадающихся с образованием крезола, и тем меньше нужно кислоты для образования той же концентрации фенола. В случаях смеси с 29,0% ПМС и индивидуального ПМС скорость при высоких концентрациях ПТСК несколько возрастает.

Аналогично начальной скорости, кривая зависимости стационарной скорости окисления от концентрации ПТСК проходит через максимум, сильно понижаясь при высоких концентрациях ПТСК (рис. 4).

Более слабая диамилфосфорная кислота при всех исследованных концентрациях только ускоряла окисление смесей (рис. 5). Это соответствует представлениям о механизме торможения кислотами, согласно которому гидропероксиды ПМС под действием кислоты превращаются в метилфенолы: известно, что низкие концентрации антиоксидантов могут ускорять процессы окисления [5].

Таким образом, показана возможность создания антиокислительных систем, в которых основной антиоксидант образуется в ходе окисления полимера.

Авторы выражают благодарность В. М. Булатовой и Л. М. Барболиной (ОНПО, Ленинград), синтезировавшим полиметилстирол, а также Н. А. Мукменевой и В. Х. Кадыровой (КХТИ, Казань), синтезировавшим диамилфосфорную кислоту, использованные в настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинина И. Г., Гумаргалиева К. З., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 10. С. 793.
2. Hoch H., Lang S. // Ber. 1944. B. 776. S. 257.
3. Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализа. 1960. Т. 1. № 2. С. 365.
4. Тюленева Н. К., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. С. 279. № 1. С. 145.
5. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова, Москва

Поступила в редакцию
13.06.91

УДК 541.64 : 546.76

© 1992 г. В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Ю. В. Сметанников,
А. Ю. Васильков, В. Н. Гурышев

СИНТЕЗ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

При совмещении процессов образования полимерных пленок поли-*n*-ксилилена, получающихся при пиролизе в вакууме ди-*n*-ксилилена, и конденсации на полимер в момент его образования атомарных металлов получены металлсодержащие полимерные пленки. Исследованы их некоторые физические и химические свойства.

Как известно, для получения полимерных покрытий широко используется метод осаждения из газовой фазы [1]. При этом удается исключить ряд технологических стадий, усложняющих процесс нанесения пок-