

УДК 541.64:542.943

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИМЕТИЛСТИРОЛОМ

© 1993 г. И. Г. Калинина, К. З. Гумаргалиева, А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 20.08.92 г.

Изучено окисление смесей полиэтилена и полиметилстирола в присутствии антиоксиданта фенил- β -нафтиламина. Параметры ингибиированного окисления – критическая (минимальная работающая) концентрация антиоксиданта и эффективная константа скорости его расходования значительно меняются с составом смеси. Максимум критической концентрации и минимум константы скорости лежат в области малых концентраций полиметилстирола. Установлен противоположный характер изменения концентрации фенил- β -нафтиламина в насыщенных парах, характеризующий подвижность его молекул в полимере, и критической концентрации его в смеси.

Одним из путей расширения ассортимента полимерных материалов является переход от индивидуальных гомополимеров к сополимерам и далее – к смесям полимеров. В связи с этим представляет интерес изучить влияние смешения полимеров на стабильность полученных смесей по отношению к действию кислорода воздуха. Авторам известна единственная работа по ингибициальному окислению смесей ПЭ и ПС [1], выполненная в 1968 г., когда состояние теории ингибиированного окисления не позволило объяснить наблюдаемые эффекты.

Стабильность полимерной смеси по отношению к кислороду определяется не только свойствами смешиваемых полимеров и взаимным расположением их мономерных звеньев в смеси, но и состоянием кислорода и антиоксидантов, растворимых в смеси, которое в свою очередь существенно зависит от характера упаковки молекул смешиваемых полимеров.

В настоящей работе исследовано ингибиционное окисление смесей ПЭ и полиметилстирола (ПМС) в расплаве. В качестве антиоксиданта использовали фенил- β -нафтиламин. Выбор этого антиоксиданта объясняется большими значениями его критической концентрации в полимерах, позволяющей достаточно надежно изменять этот важный для окисления параметр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭВП с $M = 22.4 \times 10^4$ и ПМС с $M = 24.4 \times 10^4$, содержащий 83.2% *пара*- и 15.9% *ортого*-метилстирольных звеньев, и фенил- β -нафтиламин (ФНА), т. пл. 108°C, очищенный вакуумкой в вакууме. Полимеры смешивали путем совместного осаждения спиртом из растворов в *n*-ксилоле. С этой целью порошок ПЭ растворяли в *n*-ксилоле при температуре кипения (137°C),

отдельно растворяли ПМС при комнатной температуре, растворы сливали вместе и нагревали до 137°C в течение 2 ч (argon). Далее раствор выливали в охлажденный спирт, выпавший осадок промывали спиртом и сушили на воздухе (1 день) и в вакууме при 100°C (5 ч).

В условиях опытов все смеси существовали в форме расплава. Окисление проводили в установке высокой чувствительности [2], вода и другие летучие продукты окисления поглощались твердым KOH, антиоксидант извлекали из полимера отгонкой в вакууме и анализировали спектрофотометрически. Все опыты проводили при 180°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст. Для определения концентрации антиоксиданта в его парах над полимером использовали методику [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления индивидуального ПМС. Здесь, как и всюду, регистрация поглощения O₂ начиналась после прогревания образцов в течение 10 мин. Видно, что скорость окисления, максимальная в начале, быстро убывает со временем окисления. ФНА снижает скорость поглощения O₂ тем сильнее, чем выше его концентрация. Никаких пороговых (критических) явлений при этом наблюдать не удалось. Антиоксидант после периода быстрого расходования в первые минуты расходуется по закону, близкому к первому порядку с $k = 7.3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Поглощение кислорода во время периода индукции окисления ПЭ и некоторых смесей, содержащих ФНА, показано на рис. 2. Высокая чувствительность установки позволила наблюдать поглощение кислорода во времени периода индукции. В течение большей части периода индукции скорость поглощения кислорода либо остает-

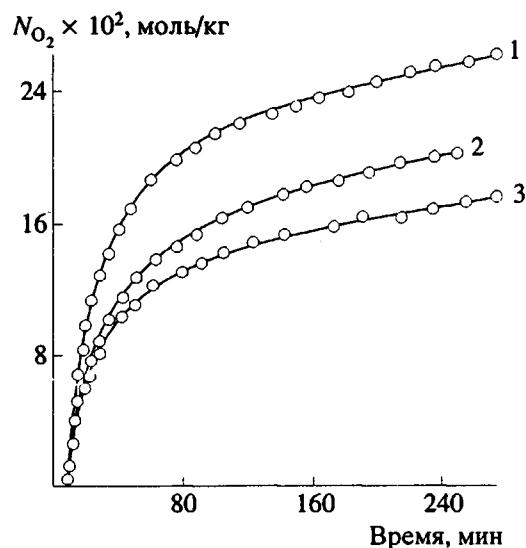


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПМС при 180°C и давлении O_2 300 мм рт. ст. $[ФНА] = 0.005$ (1); 0.020 (2) и 0.040 моль/кг (3).

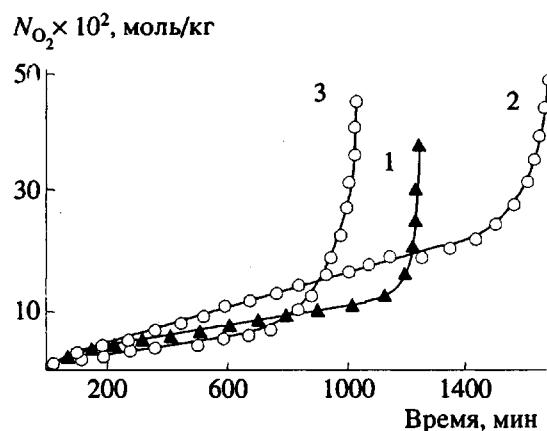


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПЭ и смесей при 180°C и давлении O_2 300 мм рт. ст. $[ИH]_0 = 0.02$ моль/кг. 1 – ПЭ; 2, 3 – смеси с содержанием 29.4 (2) и 50% ПМС (3).

ся постоянной, либо слегка снижается со временем, но резко возрастает в конце периода индукции.

На рис. 3 приведена зависимость начальной (после 10 мин нагревания) и стационарной скоростей поглощения O_2 окисляющимся ПЭ от начальной концентрации ФНА. Оба параметра быстро падают с концентрацией в области низких значений начальной концентрации ФНА $[ИH]_0$ и слабо возрастают при высоких.

Кривые расходования ФНА в ПЭ и смесях показаны на рис. 4. Антиоксидант быстро расходуется в начальной стадии периода индукции окисления, что свидетельствует о существовании

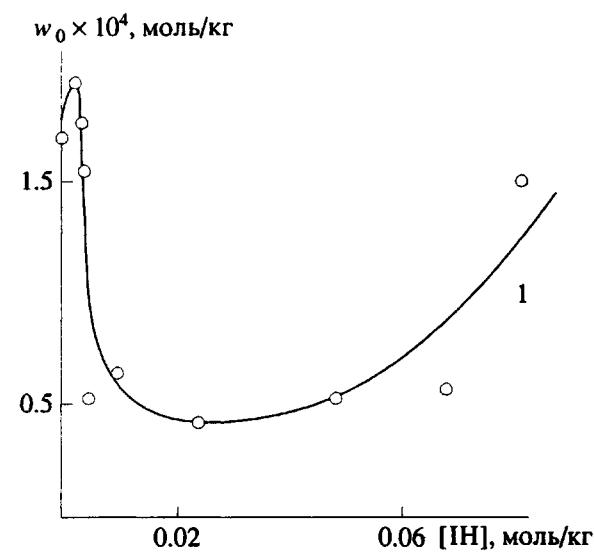
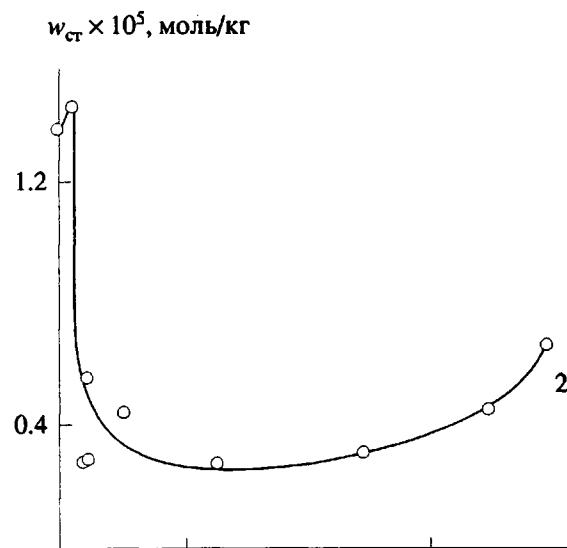


Рис. 3. Зависимость начальной (1) и стационарной (2) скоростей поглощения O_2 в ходе окисления ПМС от начальной концентрации ФНА. 180°C, кислород, 300 мм рт. ст.

верхней критической концентрации [4, 5], затем расходование замедляется и вновь ускоряется ниже нижней критической концентрации. Недостаточная протяженность участка медленного расходования антиоксиданта не позволяет определить значения константы скорости его расходования для всех значений состава смеси.

Кривые зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта для ПЭ и смесей приведены на рис. 5. Все кривые имеют одинаковую форму: период индукции медленно растет с концентрацией ФНА до некоторого предела – нижней критической концентрации $[ИH]_{kp}$ и затем резко возрастает. Пользуясь формулой за-

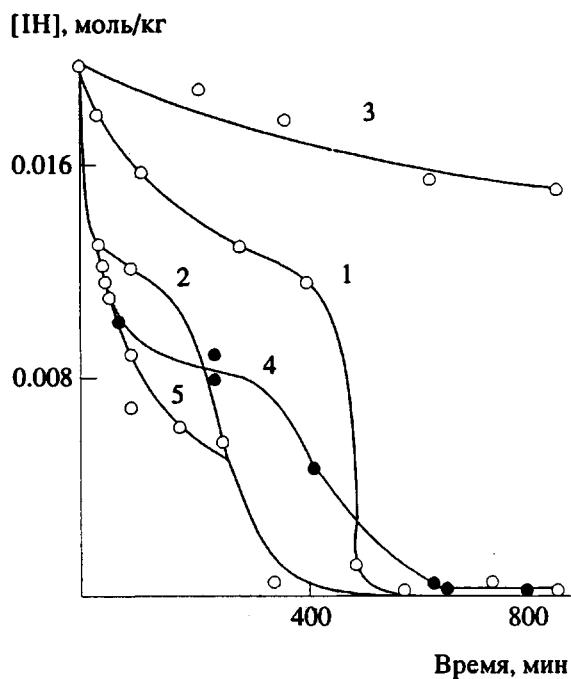


Рис. 4. Кривые расходования ФНА в ПЭ (1) и смесях, содержащих 0.5 (2); 29.4 (3), 50 (4) и 100% ПМС (5). 180°C, кислород, 300 мм рт. ст.

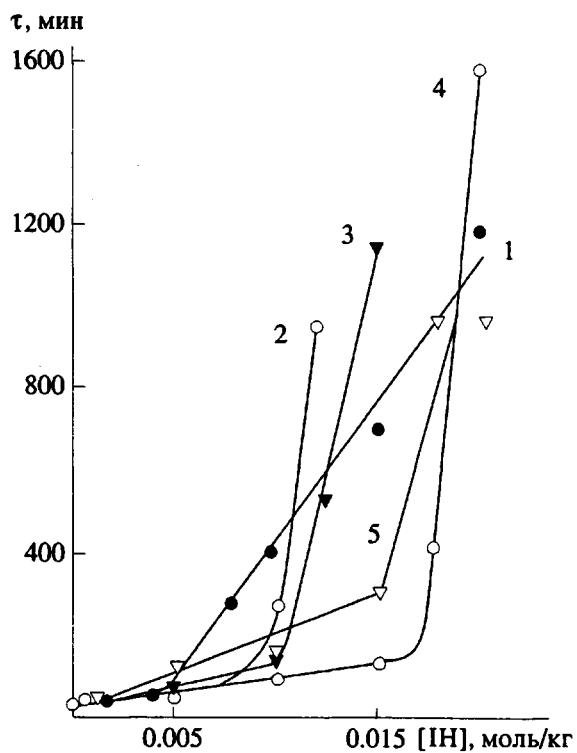


Рис. 5. Зависимость периода индукции окисления от концентрации ФНА в ПЭ (1) и смесях, содержащих 0.5 (2), 6 (3), 29.4 (4) и 50% ПМС (5). 180°C, 300 мм рт. ст.

висимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта $\tau = \tau_{kp} + k_{\text{эф}}^{-1} \ln([IHN]_0 / [IHN]_{kp})$ [6] можно рассчитать эффективные (кажущиеся) значения константы скорости расходования антиоксиданта $k_{\text{эф}}$. Следует, правда, отметить, что эти значения имеют в данном случае смысл только постоянных, входящих в интерполяционную формулу, так как используемая для их расчета формула не учитывает существование верхней критической концентрации.

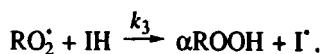
Зависимость параметров $[IHN]_{kp}$ и $k_{\text{эф}}$ от состава смеси представлена на рис. 6. Ошибка в определении $[IHN]_{kp}$ составляет $\pm 2\%$, а в определении $k_{\text{эф}}$, которая в нашем случае является интегральной величиной, $\pm 10\%$. На график нанесены все экспериментальные точки независимо от степени их отклонения от ожидаемой линии. Видно, что величины $[IHN]_{kp}$ и $k_{\text{эф}}$ изменяются сложным образом, однако при этом росту одной из них соответствует уменьшение второй, и наоборот.

На рис. 6 приведены также кривые зависимости концентрации ФНА в парах над смесью, содержащей постоянную концентрацию этого антиоксиданта ($[IHN] = 0.08$ моль/кг), от состава смеси. Как видно из сопоставления кривых 1 и 3, критическая концентрация и концентрация антиоксиданта в насыщенных парах противоположным образом меняются с составом полимерной смеси.

Согласно теории [6], нижняя критическая концентрация антиоксиданта

$$[IHN]_{kp} = \frac{\alpha \sigma k_2 [RH]}{(1 - \sigma) k_3},$$

где α – средний выход гидропероксида в реакции радикала RO_2 с мономерным звеном полимера RH ; σ – выход свободных радикалов, образующихся при распаде гидропероксидной группы; k_3 – константа скорости обрыва цепи на антиоксиданте, т.е. реакции



Очевидно, в данной реакции участвуют только подвижные молекулы антиоксиданта $[IHN]_{\text{подв}}$, находящиеся вне центров сорбции Z [7]. Испарение – процесс выхода из полимера в газовую фазу тех же подвижных, не связанных с центрами Z молекул, и можно положить $[IHN]_{\text{подв}} = \gamma [IHN]_{\text{газ}}$, где γ – коэффициент Генри [7]. Таким образом, равновесная концентрация ИН в парах над полимером может служить количественной мерой подвижности его молекул. Кроме того, реакционный центр у радикала RO_2 удален от фрагмента R , и скорость его реакции с ИН должна в основном определяться числом соударений RO_2 с ИН, т.е. при прочих равных условиях долей подвижных молекул ИН. Таким образом, противо-

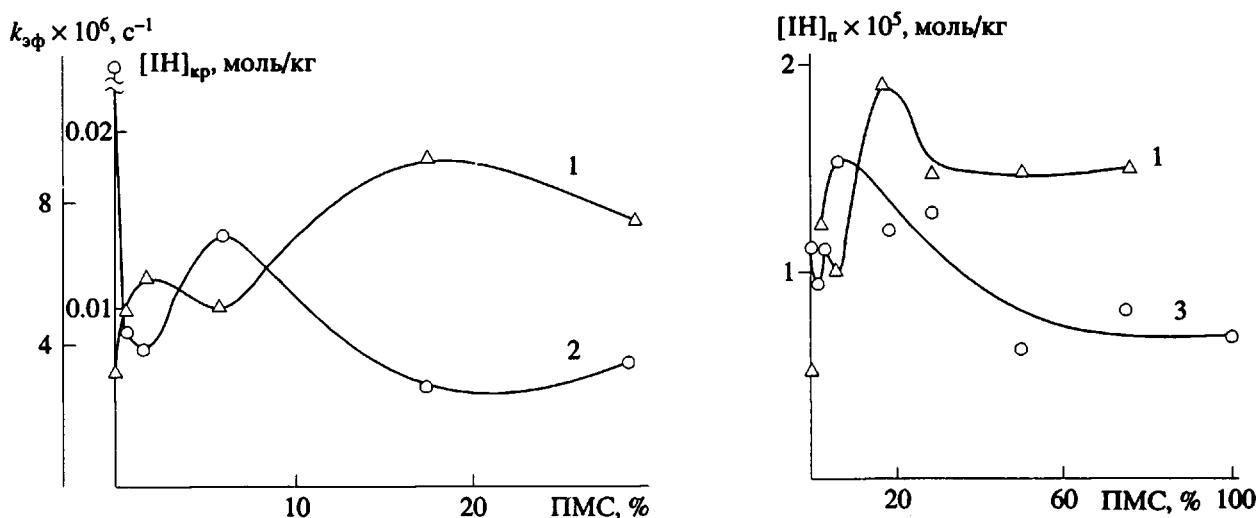


Рис. 6. Зависимость критической концентрации ФНА $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ (1), эффективной константы скорости его расходования $k_{\text{эфф}}$ (2) и концентрации ФНА в парах $[\text{IH}]_n$ (3) от состава смеси. 180°C , 300 мм рт. ст. Кривая 3 получена при концентрации ФНА в смеси 0.08 моль/кг.

положный характер изменения концентрации антиоксиданта в парах и его критической концентрации свидетельствует о большой роли структурно-физических факторов, таких как концентрация центров, сорбирующих ИН, и прочность комплексов ИН · Z, в реакциях ингибиционного окисления полимеров и их смесей.

Симбатность между $k_{\text{эфф}}$, определяемой в значительной степени окисляемостью антиоксиданта и подвижностью его молекул (концентрацией в парах), свидетельствует о том, что молекулы вещества, находящиеся в центрах сорбции (комpleksы ИН · Z), обладают пониженной реакционной способностью по сравнению с подвижными ИН вне центров.

Как видно из рис. 6, внесение в ПЭ уже небольших количеств ПМС существенно влияет и на летучесть антиоксиданта, и на $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ и $k_{\text{эфф}}$, характеризующие стабильность полимера, тогда как внесение небольших количеств ПЭ в ПМС не оказывает значительного влияния на эти параметры: звенья ПМС, будучи достаточно объемными, значительно сильнее искажают структуру ПЭ, чем небольшие звенья ПЭ – структуру ПМС.

Таким образом, данные об изменении параметров ингибиционного окисления смеси и давления насыщенных паров антиоксиданта над ней в зависимости от состава смеси хорошо согласуются между собой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Юревичене Р.П., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 10. С. 764.
- Тюленева Н.К., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.
- Ливанова Н.М., Марьин А.П., Ериков Ю.А., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
- Шляпникова И.А., Миллер В.Б., Нейман М.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 769.
- Shlyapnikov Yu.A. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 337.
- Шляпников Ю.А., Миллер В.Б., Торсуева Е.С. // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1961. № 11. С. 1966.
- Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Acta Chemica Hungarica. 1987. V. 124. N. 4. P. 531.

Inhibited Oxidation of Polyethylene–Polymethylstyrene Blends

I. G. Kalinina, K. Z. Gumargalieva, A. P. Mar'in, and Yu. A. Shlyapnikov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosyginaya 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Oxidation of polyethylene – polymethylstyrene blends containing the antioxidant phenyl- β -naphthylamine was studied. It was found that the parameters of inhibited oxidation, such as critical (minimum effective) concentration of the antioxidant and apparent rate constant of its consumption show extrema with variation of the blend composition. The maximum of the critical concentration and the minimum of the rate constant fall within the range of low polymethylstyrene concentrations. The studies demonstrated the opposite character of the changes in saturated vapor pressure of phenyl- β -naphthylamine over the polymer (characterizing mobility of its molecules in the polymer) and its critical concentration in the blend.