

УДК 541.64:542.943

ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИПРОПИЛЕНА В РАСПЛАВЕ

© 1994 г. И. Г. Калинина, К. З. Гумаргалиева, Ю. А. Шляпников

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4*

Поступила в редакцию 20.06.93 г.

Изучена зависимость параметров ингибиционного окисления от состава смеси полиэтилен-полипропилен (расплав); в качестве антиоксиданта использован фенил-β-нафтиламин. Обнаружена экстремальная зависимость критической концентрации и скорости расходования антиоксиданта от состава смеси. Дано объяснение эффекта "двойного" изгиба на кривых зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта.

Переход от гомополимеров к полимерным смесям позволяет существенно расширить ассортимент полимерных материалов. В связи с этим представляет интерес изучение стабильности полимерных смесей. В настоящей работе исследовали ингибиционное окисление смеси ПЭ и ПП молекулярным кислородом. В качестве ингибитора (антиоксиданта) выбрали фенил-β-нафтиламин (**ФНА**) – антиоксидант средней силы, который характеризуется высокой критической (минимальной работающей) концентрацией, что позволяет достаточно надежно измерять этот важный параметр ингибиционного окисления [1]. Все опыты проводили при 180°C, т.е. выше температуры плавления обоих компонентов смеси, что позволяет не учитывать морфологию смесей. В работе [2] исследовали в тех же условиях окисление сополимеров этилена с пропиленом, а в работе [3] – смесей полиэтилена с полиметилстиролом. Другие работы по ингибиционному окислению смесей полимеров авторами неизвестны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭ высокой плотности с $M = 22.4 \times 10^4$, $M_w/M_n = 18.8$ и изотактический ПП с $M = 36.5 \times 10^4$, $M_w/M_n = 5.4$. Смеси готовили, растворяя оба полимера в кипящем *n*-ксилоле в атмосфере аргона с последующим высаждением этиловым спиртом. Антиоксидант ФНА очищали перекристаллизацией из гептана. Полимерную смесь смешивали с антиоксидантом при добавлении растворителя (гептан) с последующим высыпыванием на воздухе. Окисление изучали в статической установке [4], летучие продукты окисления поглощали твердым KOH. Как показано в работе [4], пренебрежение этими продуктами ведет к серьезным ошибкам.

Как ФНА, так и значительно более тяжелые антиоксиданты быстро улетучиваются из полимера при нагревании его в вакууме, поэтому мы

вынуждены были помещать в реакционный сосуд холодный образец полимера и нагревать его вместе с сосудом после заполнения кислородом. Из-за неопределенности температуры и связанных с этим колебаний давления кислорода регистрация реакции становится возможной лишь после 10 - 15 мин после начала реакции. При этом мы можем потерять ее начальную стадию.

Для изучения расходования ФНА во время периода индукции его извлекали из полимера отгонкой в вакууме и анализировали спектрофотометрически [5]; геометрия образцов несколько отличалась от той, которую использовали при изучении поглощения кислорода. Из-за высокой летучести ФНА такое различие заметно отражалось на длительности периода индукции окисления [6]. Эксперименты проводили при стандартном для работ по старению и стабилизации полимеров давлении кислорода 40 кПа; температура во всех опытах была 180°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты по изучению кинетики поглощения O₂ проводили на установке объемом ~6 мл, толщина образцов составляла ~0.1 см. Примеры кинетических кривых поглощения кислорода приведены на рис. 1. Типичная кривая поглощения O₂ характеризуется тремя участками: относительно быстрым поглощением кислорода в начальной стадии, стационарным процессом в средней и значительным увеличением скорости в третьей стадии. Переход от второй стадии к третьей соответствует окончанию периода индукции. При относительно низких концентрациях антиоксиданта первая стадия может отсутствовать. Качественного различия между кривыми для ПЭ, ПП и различных смесей не обнаружено.

Для изучения зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта

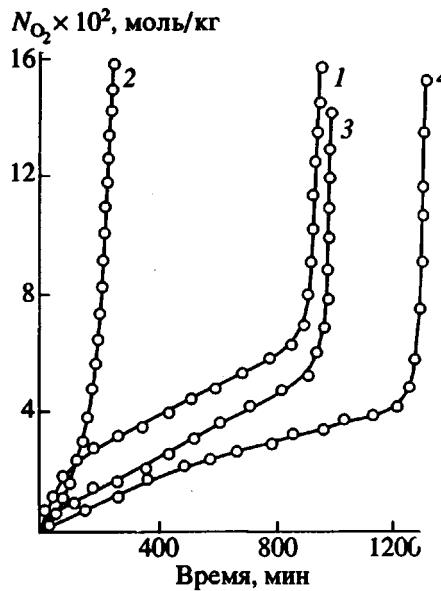


Рис. 1. Примеры кинетических кривых поглощения кислорода в периоде индукции окисления смесей ПЭ с 2 (1), 25 (2) и 75% ПП (3), а также индивидуального ПП (4). $[ИH]_0 = 0.02$ моль/кг, давление кислорода 40 кПа, температура 180°C.

использовали установку с объемом реакционной части ~12 мл, массой образца 0.04 г; средняя толщина слоя полимера составляла ~0.05 см. Найденная в этих условиях зависимость периода индукции окисления τ от начальных концентраций антиоксиданта для исследуемых полимеров и смесей показана на рис. 2. Все кривые рис. 2 можно разделить на два типа: кривые для ПЭ [3] и смесей

с 2 и 5% ПП имеют два изгиба, первый из которых наблюдается в области коротких периодов индукции (30 - 50 мин), а второй – в области относительно длинных периодов индукции (150 - 300 мин), т.е. явно выше критической концентрации. При содержании ПП выше 5% кривые имеют “нормальный” характер, т.е. имеют один изгиб, отвечающий относительно коротким значениям τ , выше которых период индукции быстро растет с концентрацией. Согласно теории [1], этот изгиб соответствует критической концентрации антиоксиданта.

Кривые изменения концентрации ФНА во время периода индукции окисления, приведенные на рис. 3, также характеризуются тремя стадиями: быстрое падение концентрации в начале, затем более или менее длительный период медленного (стационарного) расходования и быстрое падение концентрации в конце. Ускорение реакции ниже некоторой нижней критической концентрации ($[ИH]_{kp1}$) характерно для сильных антиоксидантов, у которых критическая концентрация достаточно мала (10^{-4} - 10^{-3} моль/кг), и для антиоксидантов средней силы, у которых она значительно выше: $\sim (1 - 5) \times 10^{-2}$ моль/кг.

Следует отметить, что из-за различия в величинах удельной поверхности образцов и соответственно в скоростях испарения ФНА данные опытов, приведенные на рис. 1, с одной стороны, и рис. 2 и 3 – с другой, нельзя количественно сопоставлять между собой.

Быстрый расход ФНА в начальной стадии окисления, которому соответствует стадия быстрого поглощения кислорода, обусловлен существованием у этого антиоксиданта верхней крити-

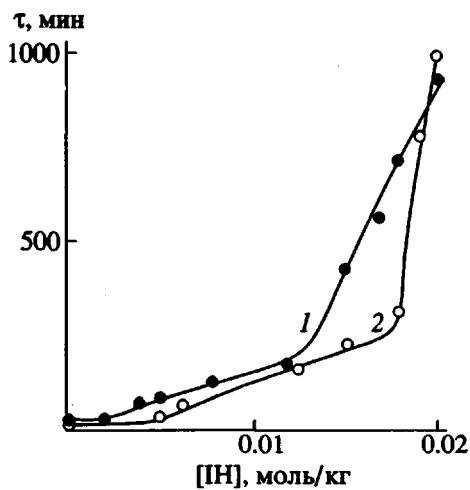
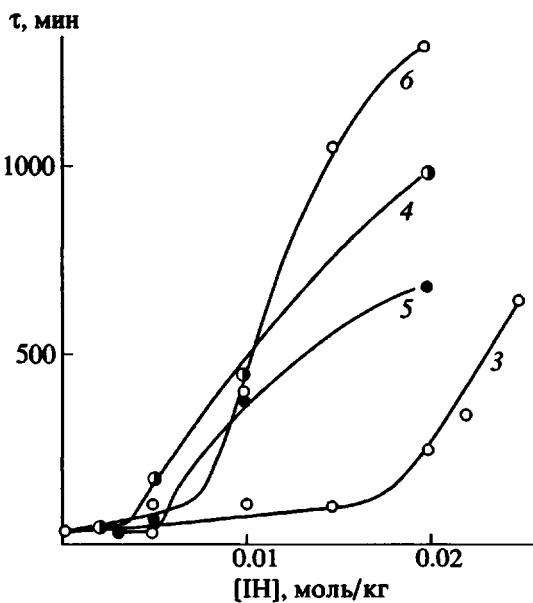


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления смесей ПЭ с 2 (1), 5 (2), 25 (3), 75 (4), 90% ПП (5) и индивидуального ПП (6) от концентрации ФНА. Давление кислорода 40 кПа, 180°C.



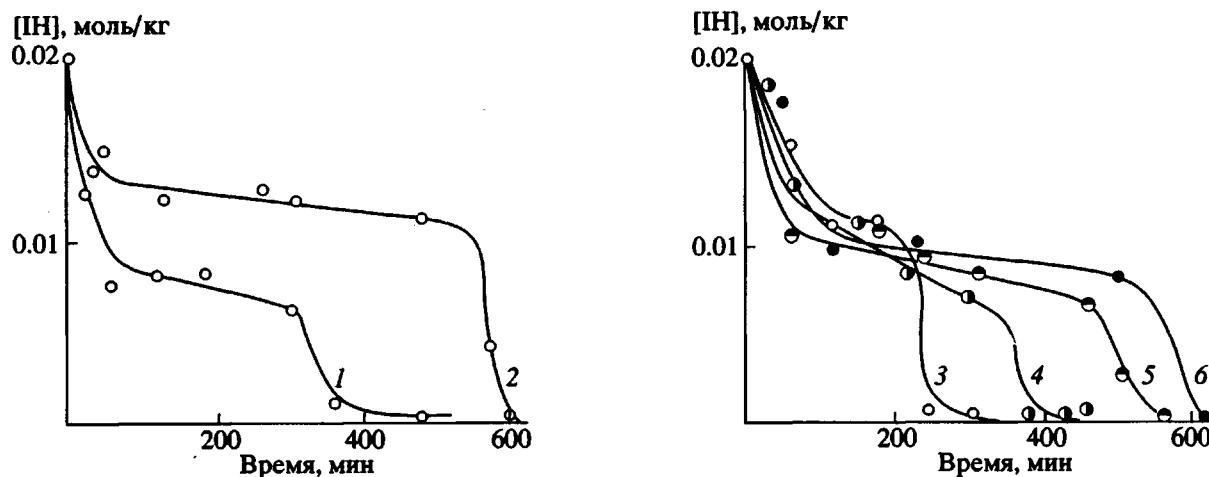


Рис. 3. Изменение концентрации фенил- β -нафтиламина [НН] в ходе окисления смесей ПЭ с 2 (1), 5 (2), 25 (3), 75 (4), 90% ПП (5) и индивидуального ПП (6). $[НН]_0 = 0.02$ моль/кг. Давление кислорода 40 кПа, температура 180°C.

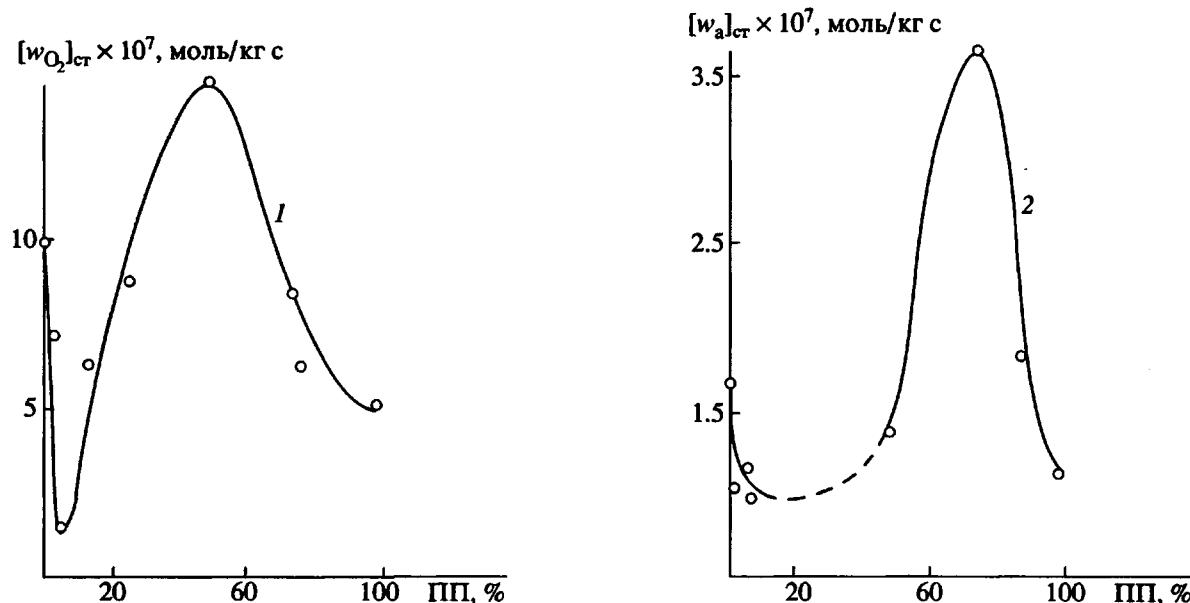


Рис. 4. Зависимости стационарной скорости поглощения кислорода (1) и расходования антиоксиданта (2) от состава смеси ПЭ-ПП. Давление кислорода 40 кПа, температура 180°C.

ческой концентрации во всем интервале составов смеси. Ранее существование верхней критической концентрации ФНА было найдено при окислении ПП [5] и сополимеров этилена с пропиленом [2], а ее механизм объяснен тем, что длина кинетической цепи и вероятность ее вырожденного разветвления (т.е. добавочного зарождения цепей за счет образования и распада гидропероксидных групп) по-разному меняются с концентрацией антиоксиданта. Следует отметить, что ускорение поглощения кислорода выше верхней критической концентрации антиоксиданта $[НН]_{kp2}$ ранее наблюдать не удалось из-за слишком низкой чувствительности используемых методов.

Область медленного стационарного расходования ФНА во время периода индукции в ряде случаев оказывается слишком узкой для того, чтобы надежно измерить скорость расходования антиоксиданта на этой стадии, и тем более выделить в ней доли, обусловленные химической реакцией и испарением.

На рис. 4 показана зависимость стационарных скоростей поглощения кислорода w_{O_2} и расходования антиоксиданта w_a (т.е. скоростей на второй стадии окисления) от состава смеси при начальной концентрации ФНА 0.02 моль/кг, а на рис. 5 – зависимость нижней критической концентрации

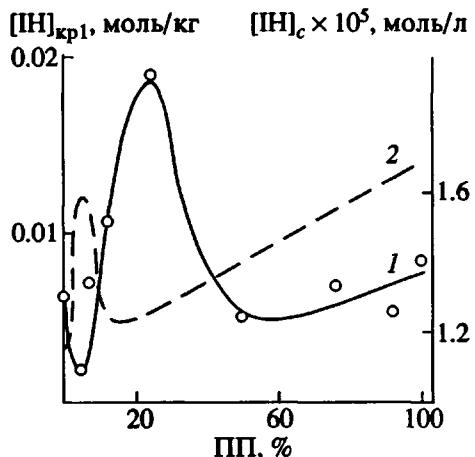


Рис. 5. Зависимость нижней критической концентрации фенил- β -нафтиламина $[IH]_{kp1}$ в смесях ПЭ и ПП от состава смеси (1) и зависимость равновесной концентрации фенил- β -нафтиламина над смесью $[IH]_c$ от состава смеси при $[IH]_0 = 0.08$ моль/кг (2). Давление кислорода 40 кПа, 180°C.

$[IH]_{kp1}$ от того же состава. Видно, что все эти параметры ингибионного окисления изменяются с содержанием ПП, проходя через минимум и максимум. Интересно, что положения максимумов и минимумов на кривых скоростей не совпадают. Верхняя критическая концентрация $[IH]_{kp2}$ для большинства смесей близка к 0.010 моль/кг, однако для смеси с 5% ПП она оказалась заметно выше этой величины и составила около 0.014 моль/кг.

Концентрация паров ФНА над смесью при температуре окисления (180°C) изменяется антибатно критической концентрации [6]. Согласно теории [7], эта концентрация прямо пропорциональна концентрации подвижных молекул антиоксиданта, не связанных с прочно удерживающими их структурами — центрами сорбции растворенного ФНА в полимере. Очевидно, что в реакции обрыва цепи на практически неподвижных макрорадикалах RO_2 участвуют преимущественно подвижные молекулы антиоксиданта. Поэтому чем выше доля подвижных молекул, тем меньше должна быть минимальная концентрация антиоксиданта, необходимая для торможения процесса окисления (т.е. нижняя критическая концентрация), что и наблюдается в наших экспериментах.

Область стационарного расходования антиоксиданта в нашем случае очень узкая и ограничена сверху и снизу верхней и нижней критическими концентрациями, т.е. мы регистрируем расходование антиоксиданта на грани перехода медленного процесса в быстрое (нестационарное) окисление. Значительный вклад в расходование вносит прямое взаимодействие антиоксиданта с кислородом (т.е. реакции $IH + O_2$), скорость кото-

рого зависит от произведения локальных концентраций кислорода и антиоксиданта в центрах сорбции последнего. На скорость влияют продукты превращения ФНА, являющиеся антагонистами исходной форме антиоксиданта, о чем свидетельствуют более высокие значения критической концентрации ФНА, наблюдаемые в конце периода индукции (рис. 3), по сравнению с теми, которые определяются из кривых зависимости периода индукции от концентрации (рис. 2). Поэтому дать теоретическое объяснение зависимости w_a от состава в настоящее время не представляется возможным. Очевидно лишь, что данная скорость не отражает скорости окисления самого полимера и что зависимость параметров окисления смесей, как и сополимеров [2], от их состава не может быть объяснена без учета значительного изменения упаковки макромолекул одного полимера при внедрении в него инородных звеньев или молекул другого полимера.

Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, позволяют понять другую особенность процесса: наличие двух изгибов на кривых зависимости периода индукции от концентрации для смесей с малым содержанием ПП. Дело в том, что концентрация ФНА, отвечающая второму изгибу, в пределах точности измерений совпадает с критической концентрацией ФНА в конце периода индукции, т.е. в антагонистической смеси антиоксиданта с продуктами его превращения. Таким образом, в интервале между первым и вторым изгибами концентрация ФНА лежит выше критической концентрации, а парциальная концентрация ФНА в смеси с находящимися в равновесии с ним продуктами превращения — ниже критической концентрации. Эта промежуточная критическая концентрация и проявляется на кривой $t-[IH]$ в виде изгиба.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нейман М.Б., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А., Торсюева Е.С. // Докл. АН СССР. 1960. Т. 136. № 3. С. 647.
- Латышкаева И.Г., Белов Г.П., Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 12. С. 890.
- Тюленева Н.К., Кирюшкин С.Г., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.
- Юшкевиччуте С.С., Шляпников Ю.А. // Тр. АН ЛитССР. Б. 1969. Т. 3(58). С. 153.
- Шляпникова И.А., Миллер В.Б., Нейман М.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 769.
- Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Марьин А.П., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 264.
- Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. P. 623.

Inhibited Oxidation of Polyethylene–Polypropylene Blend Melt

I. G. Kalinina, K. Z. Gumargalieva, and Yu. A. Shlyapnikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosigina 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – The dependence of inhibited oxidation parameters on polyethylene–polypropylene blend composition in molten state has been studied, antioxidant being phenyl- β -naphthylamine. Extrema were found in dependencies of antioxidant critical concentration and oxygen consumption rate on the blend composition. The appearance of two bends in the curves of induction period vs initial antioxidant concentration is explained.