

УДК 541.64:542.943.546.215

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА, ИНГИБИРОВАННОМ АЛКИЛИРОВАННЫМ ФЕНОЛОМ

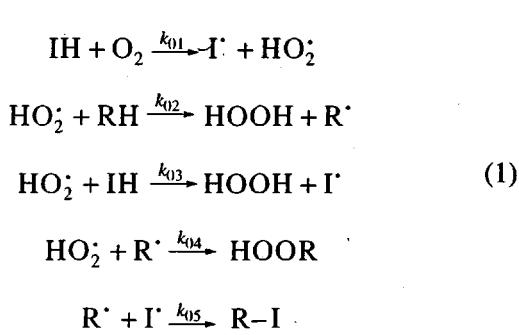
© 1996 г. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников

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

Поступила в редакцию 01.02.95 г.

При ингибиранном 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенолом) окислении полиэтилена образуется легколетучий пероксид водорода. Во время периода индукции скорость образования H_2O_2 изменяется симбатно текущей концентрации антиоксиданта, тогда как после его окончания резко возрастает. Обсуждаются закономерности и механизм образования пероксида водорода.

Сильные антиоксиданты – фенолы и ароматические амины (ИH) расходуются в периоде индукции окисления полиолефинов по закону первого порядка, т.е. скорость их расходования вдали от критической концентрации (при $[IH] \gg [IH]_{kp}$) прямо пропорциональна текущей концентрации [1 - 3]. Это дало основание предположить, что основным направлением данного процесса является непосредственное взаимодействие антиоксиданта с молекулярным кислородом с последующим инициированием вторичных реакций:



Из схемы следуют выражения для стационарной концентрации HO_2^{\cdot}

$$[HO_2^{\cdot}] = \frac{k_{01}[IH][O_2]}{k_{02}[RH] + k_{03}[IH] + k_{04}[R^{\cdot}]} \quad (2)$$

и скорости образования H_2O_2

$$w_{H_2O_2} = \frac{k_{01}[IH][O_2](k_{02}[RH] + k_{03}[IH])}{k_{02}[RH] + k_{03}[IH] + k_{04}[R^{\cdot}]} \quad (3)$$

В области $[IH] \gg [IH]_{kp}$ концентрация радикалов R^{\cdot} при ингибиранном окислении не зави-

сит от содержания в системе антиоксиданта [4], так как скорость их образования и расходования пропорциональны [IH], т.е. $k_{04}[R^{\cdot}] = \text{const}$. Следовательно знаменатель в выражении (3) будет изменяться с концентрацией антиоксиданта медленнее, чем числитель, а отношение $w_{H_2O_2}/[IH]$ должно увеличиваться с ростом [IH].

Согласно работе [2], если разветвленная цепная реакция окисления инициируется окислением антиоксиданта, скорость его расходования равна

$$-\frac{d[H]_I}{dt} = k_3 \frac{[IH]^2}{[IH] - [IH]_{kp}} \approx k_{31}[IH], \quad (4)$$

где $k_{31} = k_3/[IH]/([IH] - [IH]_{kp})$, вообще говоря, переменная величина, которая с увеличением [IH] стремится к пределу, равному k_3 , тогда как вблизи $[IH]_{kp}$ быстро возрастает.

Чтобы обнаружить образование H_2O_2 , мы изучили окисление ПЭ, содержащего фенольный антиоксидант 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (МБФ). Все опыты проводили при 200°C, при которой ПЭ существует в виде расплава, и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПЭ с $M_w = 22.4 \times 10^4 M_w/M_n = 18.8$. Образцы готовили, смешивая ПЭ с навеской МБФ с добавлением небольших количеств спирта. После высыхания смеси из нее прессовали пластины толщиной ~1 мм, которые окисляли в статической вакуумной установке повышенной чувствительности [3]. Воду и другие летучие продукты окисления удаляли вымораживанием, для чего между горячей частью системы и манометром располагалась T-образная трубка, вертикальная часть которой, находящаяся на расстоянии

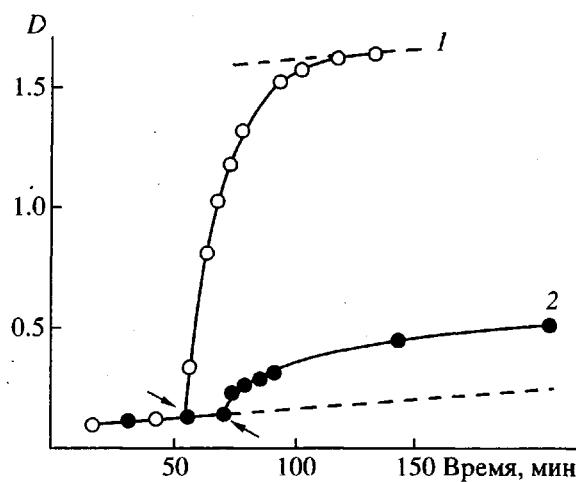


Рис. 1. Примеры кривых изменения оптической плотности раствора КІ при 360 нм в ходе анализа. 1 – H_2O_2 , 2.16×10^{-7} моль; 2 – летучие продукты реакции, содержащие 4.6×10^{-8} моль H_2O_2 (опыт по окислению ПЭ, содержащего 0.02 моль/кг МБФ, время окисления 360 – 410 мин). Стрелки – момент внесения пробы. Наклон штриховых прямых соответствует глухому опыту.

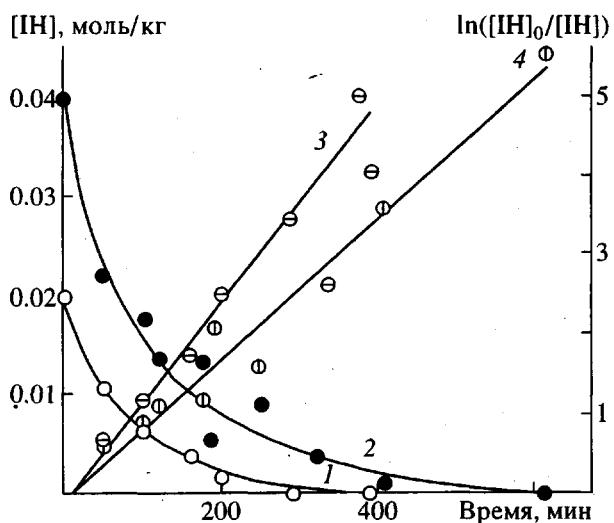


Рис. 2. Изменение концентрации МБФ в периоде индукции окисления ПЭ при $[IH]_0 = 0.02$ (1) и 0.04 моль/кг (2); 3, 4 – то же в координатах $\ln([IH]_0/[IH])$ – время. 200°C , кислород, 300 мм рт. ст.

~10 см от образца, охлаждалась сухим льдом. Содержание пероксидов в продуктах определяли иодометрически (смесь 2%-ного водного раствора КІ с 25%-ным водным раствором CH_3COOH).

Количество пероксида водорода, выделяющееся из образцов ($\sim 10^{-8}$ моль), оказалось сравнимым с величиной глухого опыта, поэтому анализ проводили в динамическом режиме, регистрируя кинетику выделения иода спектрофотометрически (рис. 1). Несмотря на то, что анализ проводил-

ся в атмосфере CO_2 , после смешения растворов КІ и CH_3COOH в них за счет остатков растворенного воздуха медленно ($\sim 5 \times 10^{-10}$ моль/л с) выделяется иод. При введении H_2O_2 в смесь на кривой выделения иода регистрируется скачок, соответствующий введенному количеству H_2O_2 (рис. 1). Процесс выделения иода следует закону первого порядка по пероксиду с эффективной константой скорости $(8 \pm 3) \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. На константу скорости не влияют образующиеся в реакции продукты. Это свидетельствует о том, что анализируемым веществом является именно пероксид водорода.

В отличие от ПП в ПЭ все атомы углерода находятся в главной цепи полимера, поэтому образование заметных количеств летучих углеродсодержащих пероксидов в течение периода индукции представляется невероятным.

Поглощение O_2 регистрировали с помощью масляного манометра [3], антиоксидант для анализа извлекали отгонкой в вакууме с последующим спектрофотометрическим анализом [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Антиоксидант в течение периода индукции расходуется по закону, близкому к закону первого порядка (рис. 2), однако константа скорости заметно зависит от его начальной концентрации, составляя $k_{31} = 2.0 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $[IH]_0 = 0.02$ моль/кг и $k_{31} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при $[IH]_0 = 0.04$ моль/кг. Покажем, что различие в величинах k_{31} , определенных при разных начальных концентрациях антиоксиданта, можно объяснить примерным равенством его начальных и критической концентраций (формула (4)).

Данных для точного определения критической концентрации МБФ в ПЭ в условиях наших экспериментов оказалось недостаточно, оценка по двум значениям периода индукции по формуле

$$\tau = \tau_{kp} + k_3^{-1} \ln ([IH]_0 / [IH]_{kp}) \quad (5)$$

дает величину $[IH]_{kp} = 0.85 \times 10^{-2}$ моль/кг. Подставляя в выражение $k_{31} = k_3 [IH] / ([IH] - [IH]_{kp})$ значение $[IH]_{kp} = 0.85 \times 10^{-2}$ моль/кг и обе концентрации $[IH]_0$ (0.02 и 0.04 моль/кг), находим, что величины $[IH] / ([IH] - [IH]_{kp})$ соответственно равны 1.74 и 1.27, а их отношение $1.74 : 1.27 = 1.37$, следовательно $k_3 = 1.17 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Отношение экспериментально определенных значений k_{31} для этих концентраций $2.0 \times 10^{-4} : 1.5 \times 10^{-4} = 1.33$, с точностью до 3% совпадает с расчетным.

В то же время в ходе окисления в полимере накапливаются продукты превращения антиоксиданта, способные обрывать кинетические цепи [6] и тем самым снижать $[IH]_{kp}$, регистрируемую в конце периода индукции. Так, полагая, что период индукции оканчивается в тот момент, когда

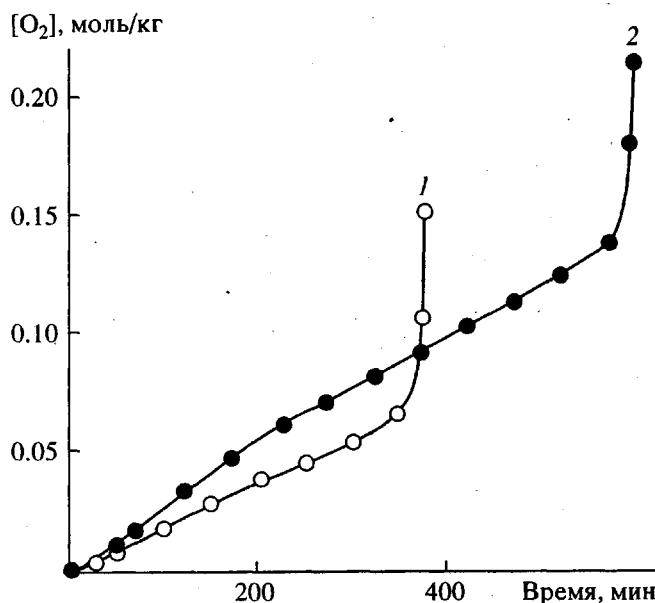
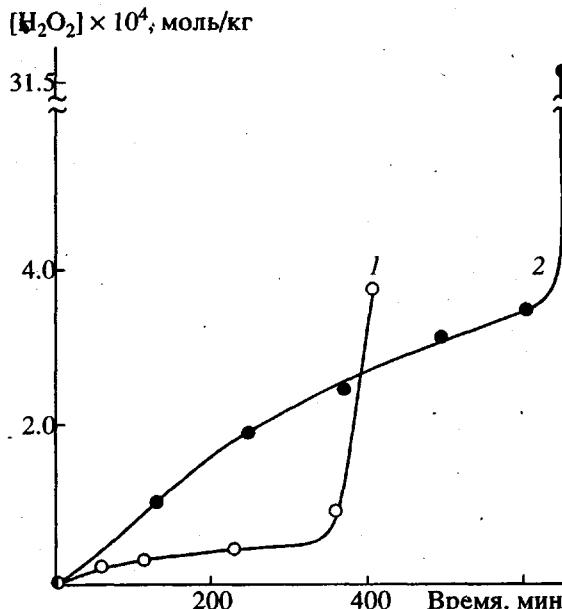


Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭ, содержащего 0.02 (1) и 0.04 (2) моль/кг МБФ при 200°C и давлении 300 мм рт. ст.



Formation of Hydrogen Peroxide During Alkyl Phenol-Inhibited Oxidation of Polyethylene

N. K. Tyuleneva and Yu. A. Shlyapnikov

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

Abstract – Highly volatile hydrogen peroxide is formed during polyethylene oxidation inhibited by 2,2'-methyleno-bis(4-methyl-6-*tet*-butylphenol). The rate of formation of H₂O₂ changes together with the current concentration of antioxidant during the induction period, but dramatically rises when the latter is over. The regularities and mechanism of formation of hydrogen peroxide are discussed.