

УДК 541-64+547+678-746-22

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК И СПОСОБОВ ВВЕДЕНИЯ АМИНОСПИРТОВ НА ТЕРМООКИСЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА

М. Г. ГЕВОРКЯН, Н. М. БЕЙЛЕРЯН С. С. КАРИМЯН и Г. А. НИКОЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1973

В присутствии аминоспиртов при 85°C изучено термоокисление пленок различных образцов полистирола (ПС), отличающихся условиями полимеризации. Образцы ПС, содержащие полиперекиси, подвергаются термоокислению с измеримой подометрически скоростью. В присутствии этилдиэтиламина, вводимого в ПС либо в виде механической смеси, либо в процессе полимеризации, скорость накопления перекисей в процессе термоокисления ПС уменьшается. При этом наиболее эффективно введение аминоспирта в полимеризующую систему.

Термоокисление ПС, не содержащего полиперекисей, изучено методом хемилюминесцентного анализа. Определена константа скорости реакции между термоокисленным ПС и триэтиламинам.

В растворах термоокисленного в пленках в присутствии моно-, ди- и триэтиламина ПС, регистрируется уменьшающаяся по времени хемилюминесцентная кривая. При добавлении к последним образцам триэтиламина наблюдается синергическое влияние смеси триэтиламина с моно-, ди- и триэтиламинами при термоокислении ПС.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Полимеры при совместном воздействии O_2 и тепла подвергаются деструкции по вырожденно-разветвленному механизму [1,2]. Применяемые для стабилизации полимеров ароматические амины и фенолы токсичны и продукты их окисления окрашены. Этих недостатков лишены аминоспирты, которые в комбинации с перекисями понижают температуру полимеризации [3,4], а также участвуют в актах роста и обрыва цепей [5]. Все это, естественно, приводит к изменению свойств полимеров.

Цель данной работы—изучение влияния аминоспирта и способа его введения в полимер на кинетику термоокисления полистирола (ПС).

Согласно [6], стирол, содержащий кислород, сополимеризуется с ним. Наличие таких полимерных перекисей в исходном ПС резко уменьшает его стабильность к окислению [1].

Нами изучено термоокисление двух серий образцов ПС, содержащих и не содержащих полиперекиси, что равноценно инициированному и не инициированному термоокислению полимера. Образцы отличались друг от друга условиями дегазации подвергаемого полимеризации стирола. В первом случае стирол дегазировался без охлаждения жидким азотом, во втором—с охлаждением. Применяемый стирол дважды пере-

гонялся в вакууме в токе азота. После первой перегонки он промывался 5% водным раствором щелочи, затем водой до нейтральной реакции и сушился над прокаленным CaCl_2 .

Серия образцов, содержащих полиперекиси, получена при следующих условиях.

1. Термическая полимеризация стирола ($T=85^\circ$).
2. Полимеризация, инициированная перекисью бензоила ($[\text{ПБ}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=60^\circ$).
3. Полимеризация, инициированная комбинированной системой амин—перекись ($[\text{ПБ}] = [\text{А}] = 0,05 \text{ моль/л}$, $T=60^\circ$).
4. Полимеризация, инициированная динитрилом азоизомаляной кислоты ($[\text{ДАК}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=50^\circ$).
5. Эмульсионная полимеризация стирола ($[\text{персульфат}] = 0,002 \text{ моль/л}$, эмульгатор—пентадецилсульфонат натрия $[\text{ЭМ}] = 2\%$, $T=30^\circ$).
6. Эмульсионная полимеризация стирола ($[\text{Р}] = 0,002 \text{ моль/л}$, $[\text{А}] = 0,0125 \text{ моль/л}$, $[\text{ЭМ}] = 2\%$, $T=30^\circ$).
7. Термическая полимеризация стирола в присутствии этилдиэтиламина ($[\text{А}] = 0,1 \text{ моль/л}$, $T=85^\circ$).
8. Механическая смесь этилдиэтиламина с термически полимеризованным полистиролом (п. 1).
9. Механическая смесь этилдиэтиламина с ПС, полимеризованным ДАК (п. 4).

Полученные в пунктах 1—7 полимеры очищались пересаживанием ПС изобутиловым спиртом из растворов в хлороформе. Окисление ПС проводилось в пленках (толщиной не более 0,03 мм) в постоянном токе кислорода при $T=85 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Пленки готовились на гладком стекле из растворов указанных образцов полистирола в четыреххлористом угле-роде.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода тиосульфата в термоокисленных образцах ПС, полимеризованных термически (кр. 1), в присутствии ПБ (кр. 2) и ДАК (кр. 3). Кривая термоокисления термически полимеризованного ПС имеет самоускоряющийся вид, характерный для вырожденно-разветвленных цепных процессов. Кр. 2 и 3 имеют плавный вид, характерный для инициированного окисления без индукционного периода.

Введение в полимеризующуюся систему этилдиэтиламина как составной части инициатора, либо как добавки к мономеру полностью предотвращает накопление перекисей в ПС вплоть до 20 час. термоокисления. При введении же амина в виде механической смеси к ПС, полимеризованному ДАК, кинетическая кривая накопления перекиси при термоокислении проходит через максимум, что указывает на одновременное образование и распад перекисей.

Аналогичные данные получаются для полистирола, полимеризованного эмульсионным методом.

Термоокисление не содержащего полиперекисей ПС кислородом при 85° протекает настолько медленно, что не удается зафиксировать накопление перекисей ни по [7], ни по несколько модифицированной методике [8]. Поэтому для изучения термоокисления ПС и влияния на этот процесс добавок аминов мы воспользовались более чувствительной методикой хемилюминесцентного анализа, предложенной для этой цели в работе [9] при изучении реакции термоокисленного в бензольном растворе ПС при 30° с триэтиламином. Хемилюминесцентный метод применен нами для изучения взаимодействия аминов с предварительно окисленным в пленках ПС, содержащим в случае необходимости определенные добавки. При этом окисленная проба ПС растворялась в бензоле ($C=0,017\%$), переносилась в термостатируемый ($T=30^\circ$) реактор хемилюминесцентного аппарата (ХЛА), куда вводилась добавка соответствующего амина.

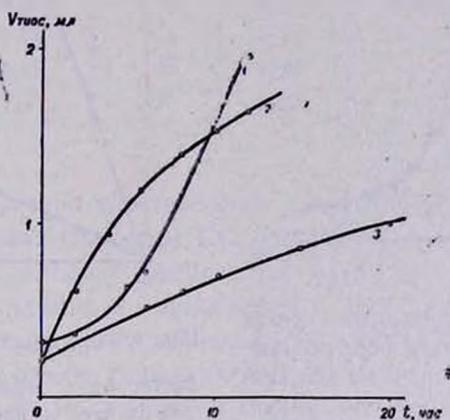


Рис. 1. Кинетические кривые расхода тиосульфата в термоокисленных образцах ПС, полимеризованных при различных условиях: 1 — термическая полимеризация; 2 — полимеризация в присутствии ПБ; 3 — полимеризация в присутствии ДАК.

Термоокисленный в течение 8 час. ПС растворялся в бензоле, заливался в реактор ХЛА и к нему добавлялся триэтиламин ($[A]=0,017$ моль/л). При этом фиксируется уменьшающееся во времени свечение. Результаты обработки кривой ХЛ приведены в табл. 1.

Таблица 1

$t, \text{ мин}$	0	0,5	1	1,5	2	2,5
$J, \text{ мм}$	93,00	87,00	72,00	60,00	53,00	47,00
$\lg J$	1,99	1,94	1,83	1,78	1,72	1,67
$\lg \frac{J_0}{J}$	0	0,05	0,13	0,21	0,27	0,32

Зависимость $\lg J - t$ линейна и константа скорости этой реакции

$$K = \frac{2,3 \cdot \lg \frac{J_0}{J}}{t \cdot [A]} = 18,26 \text{ л} \cdot \text{моль} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Окисление ПС проводилось в его же пленках, содержащих добавки моно-, ди- и триэтанолминов. После определенного времени термоокисления в растворах проб регистрируется уменьшающаяся во времени кривая ХЛ (рис. 2).

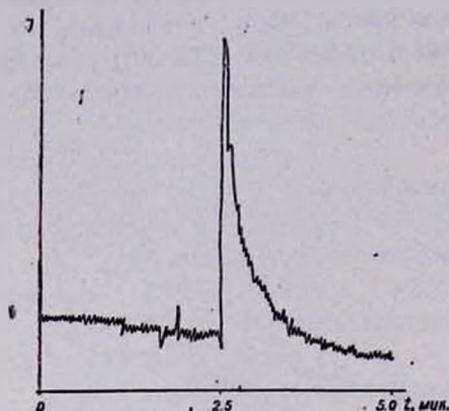


Рис. 2. Хемилюминесцентная кривая свечения бензольного раствора образца, термоокисленного в присутствии аминок спирта ПС: до введения триэтиламина (1 часть) и после введения в исследуемый раствор (при $t = 2,5$ мин.) триэтанолamina (2, часть).

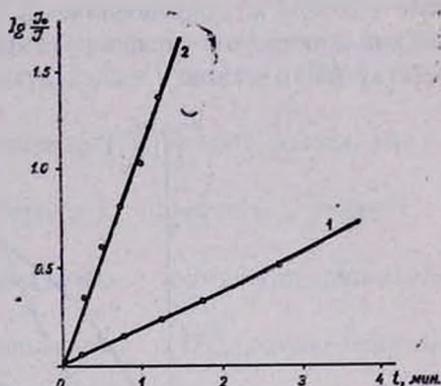


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{J_0}{J} - t$ бензольных растворов в термоокисленных в течение 10 час. в присутствии триэтанолamina: до введения триэтиламина (кр. 1) и после его введения (кр. 2, $[A] = 0,28 \text{ моль/л}$).

Уменьшение интенсивности свечения ХЛ в растворах термоокисленных ПС, содержащих указанные аминок спирты, объясняется, очевидно, реакцией полиперекисей ПС с аминок спиртами в растворе, что исключалось в твердой фазе из-за малой скорости диффузии реагентов.

Полученные ХЛ кривые в координатах реакции первого порядка спрямляются (рис. 3, кр. 1). Мерой скорости реакции окисленного ПС с указанными аминок спиртами являются величины тангенсов углов наклона этих прямых.

К растворам окисленных в пленке в присутствии три-, ди- и моноэтанолминов ПС в реакторе ХЛА добавлен триэтиламин ($[ТЭА] = 0,28 \text{ моль/л}$). При этом регистрируется увеличение свечения в момент введения амина и его спад, более резкий, чем в случае одного аминок спирта (2 часть кривой рис. 2). Обработка этих кинетических ХЛ показывает, что реакция смеси триэтиламина и аминок спиртов с окисленным ПС также имеет первый порядок по перекиси (рис. 3, кр. 2).

В табл. 2 приведены значения тангенсов углов наклона взаимодействия триэаноламина $\text{tg } \alpha_{\text{ТЭо.л}}$ и диэаноламина $\text{tg } \alpha_{\text{ДЭо.л}}$ с окисленным ПС в бензольных растворах, а также значения тангенсов углов наклона прямых $\text{lg } \frac{J_0}{J} - t$, соответствующих взаимодействию окисленного ПС со смесями триэтиламина с триэаноламином (I) и триэтиламина с диэаноламином (II).

Таблица 2

Продолжительность окисления, час	0	5	10	15	20	29
I	1,00	1,09	1,12	1,20	—	—
$\text{lg } \alpha_{\text{ТЭо.л}}$	0,05	0,06	0,17	0,24	—	—
$1 - \text{lg } \alpha_{\text{ТЭо.л}}$	0,95	1,03	0,95	0,96	—	—
II	1,36	—	1,37	—	1,38	1,39
$\text{lg } \alpha_{\text{ДЭо.л}}$	0,05	—	0,14	—	0,08	0,09
$1 - \text{lg } \alpha_{\text{ДЭо.л}}$	1,31	—	1,23	—	1,30	1,30

Для взаимодействия триэтиламина с окисленным в течение 15 час. в присутствии моноэаноламина ПС получаются следующие данные: $\text{tg } \alpha = 1,3$, $\text{tg } \alpha_{\text{МЭо.л}} = 0,15$ и разность $1,3 - 0,15 = 1,15$.

Если бы триэтиламин и аминоспирты в смеси действовали независимо друг от друга, то разность скоростей реакций окисленного ПС со смесью аминов и с одним аминоспиртом равнялась бы скорости взаимодействия окисленного ПС с триэтиламином.

Константа скорости реакции триэтиламина с окисленным ПС,

$$K = \frac{2,3 \text{lg } \frac{J_0}{J}}{[A] \cdot t} = 2,1 \text{ л/моль} \cdot \text{мин} [9].$$

Следовательно,

$$\text{tg } \alpha_{\text{ТЭл}} = \frac{2,1 [A]}{2,3} = \frac{2,1 \cdot 0,28}{2,3} = 0,25.$$

Полученные данные показывают, что тангенсы углов наклона прямых, соответствующих совместному взаимодействию триэтиламина и аминоспиртов (или продуктов их окисления) с окисленным ПС больше $\text{tg } \alpha_{\text{ТЭл}} = 0,25$ [9]. Это говорит о синергическом действии смеси этих аминов при термоокислении ПС.

ԱՄԻՆՈՍՊՈՐՏՆԵՐԻ ԱՎԻՋՏՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆԵՐՄՈՒԾՄԱՆ ՁԵՎԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՍՏԻՐՈԼԻ ԶԵՐՄԱՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԲԱՐԻՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՆԻԿՈԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամինների և էթիլդիէթանոլամինի պոլիմերի մեջ ներմուծելու եղանակի ազդեցությունը 85° թթվածնով պոլիստիրոլի թաղանթների օքսիդացման վրա: Ուսումնասիրված են նմուշների 2 սերիա՝ պոլիպերօքսիդ պարունակող և չպարունակող: Նմուշների առաջին սերիա. ամինը ներմուծվել է որպես ինիցող սխտեմի բաղադրիչ մաս, որպես խառնուրդ մոնոմերին և որպես մեխանիկական խառնուրդ առանց ամինի ստացված պոլիմերին:

Ցույց է տրված, որ ամինի ներկայությամբ պոլիմերված է 20 ժամ ջերմային օքսիդացման ենթարկված պոլիստիրոլը պերօքսիդային խմբեր չի պարունակում:

Ամինի և պոլիստիրոլի մեխանիկական խառնուրդ ներկայացնող նմուշներում պերօքսիդների կուտակումն անցնում է մաքսիմումով և ընթանում ավելի դանդաղ, քան ամին չպարունակող նմուշներում:

Նմուշների երկրորդ սերիան օքսիդանում է չափազանց դանդաղ, այդ պատճառով վերջիններին ջերմային օքսիդացումն ուսումնասիրվել է քեմիլյումինեսցենտային եղանակով:

THE INFLUENCE OF ADDUCTS AND THE INTRODUCTION OF AMINOALCOHOL ON THE THERMOOXIDATION OF POLYSTYRENE

M. G. GEVORKIAN, N. M. BEYLERIAN, S. S. KARIMIAN and G. A. NICOLIAN

The oxidation of polystyrene films by oxygen at 85°C has been studied in the presence of amines.

It has been shown that the presence of amines in polymerizing system inhibits the accumulation of peroxides.

In the absence of polyperoxides in polystyrene the thermooxidation is very slow.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Фойет, Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Изд. «Химия», Л. (1972).
2. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, М., (1959).
3. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 275 (1968); 22, 384 (1969).
4. О. А. Чалтыкян, Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж. 23, 119 (1970); 24, 203 (1971).
5. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, А. К. Авакян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 72 (1970).
6. С. Burnes, R. Eilfson, G. Yones, J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
7. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, Изд. «Химия» Л., (1968), стр. 192
8. В. В. Дудоров, А. Л. Самвелян, А. Ф. Луковенников, П. И. Левин, Изв. АН Арм. ССР, хим. науки, 15, 311 (1962).
9. Р. О. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, ДАН Арм. ССР, 28, 8, 625 (1973).