

УДК 541.127 + 542.943 + 547.233

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. О. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

Изучение окисления полимеров и кинетики реакции аминов с полимерными перекисями в растворе хемилюминесцентным (ХЛ) методом

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 18/X 1972)

Деструкция высокомолекулярных соединений (ВМС) очень часто инициируется распадом перекисей, образующихся в результате взаимодействия полимера с кислородом. Известно, что при окислении ПС образуется как гидроперекись так и перекись состава $[-O-O-CH_2-CH(C_6H_5)-O-O-CH_2-CH(C_6H_5)-]$ (1,2). В работе Барнеса и Элофсона (3)

приводится значение полярографической полуволны для перекиси стирола ($E_{1/2} = -1,4 \div -1,5$ в). В. Д. Безуглый (4) изучая окисление ПС кислородом также связывает появление полуволны $E_{1/2} = -1,5$ в с образованием перекисей в полимере, что подтверждается параллельными данными иодометрического анализа. Естественно, для предотвращения деструкции ВМС нужно затормозить образование перекисей, что является важным вопросом для их стабилизации (5). Как стабилизатор от термоокисления, в частности был использован и третбутилпирокатехин (6). ПС относится к числу умеренно светостойких материалов. Как светостабилизаторы использовались амины (6,7), в том числе диэтиламиноэтанол. Во всех перечисленных работах рассмотрено окисление ПС или при высоких температурах, или при сравнительно низких температурах (60 ÷ 100°C) совместно с УФ-облучением. При более низких температурах перекисные соединения не обнаружены. Нами изучались возможности образования перекисей при комнатных температурах и кинетика их разложения под действием аминосоединений очень чувствительным ХЛ методом. Синтезированный термической полимеризацией ПС ($\overline{M}_n = 1,9 \cdot 10^5$) окислялся в течение семи часов кислородом при 40°C. После чего на ХЛ установке нами был зарегистрирован перекисный флуоресценция с постоянной интенсивностью, являющееся следствием образования и спонтанного разложения полимерной перекиси (ПП). Далее добавлялись амины и снималась кинетика окисления аминов полиперекисью. Были взяты

диэтиламиноэтанол (ДЭАЭол), триэтиламин (ТЭА) и этилдиэтанол-амин (ЭДЭолА). На рис. 1 показаны ХЛ кривые затухания для трех аминов. Концентрация перекиси была определена по методике, описан-

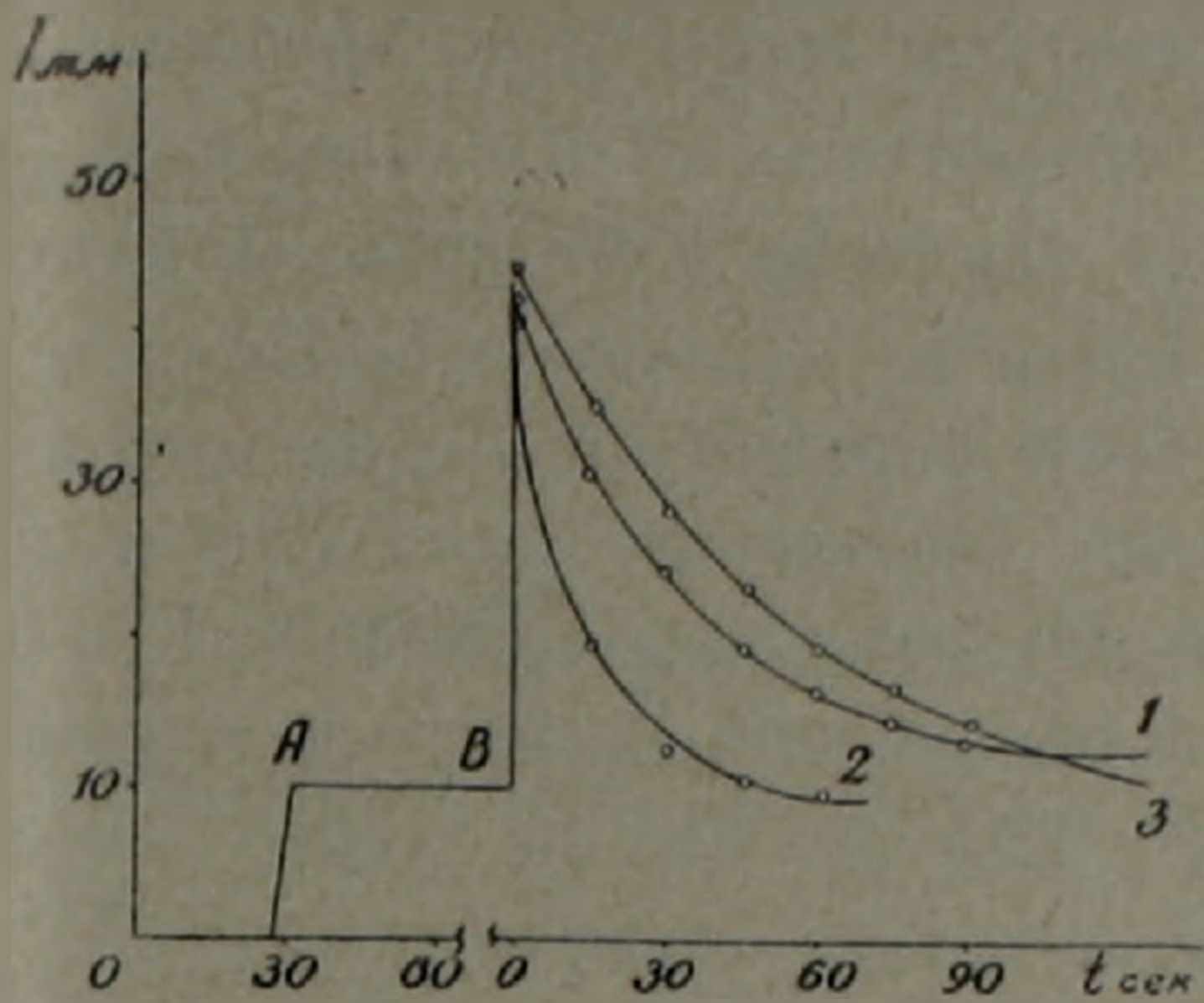


Рис. 1. Отрезок АВ — перекисный фон.
1 — (ТЭА) = 0,75 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г;
2 — (ЭДЭолА) = 0,33 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г;
3 — (ДЭАЭол) = 0,27 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г

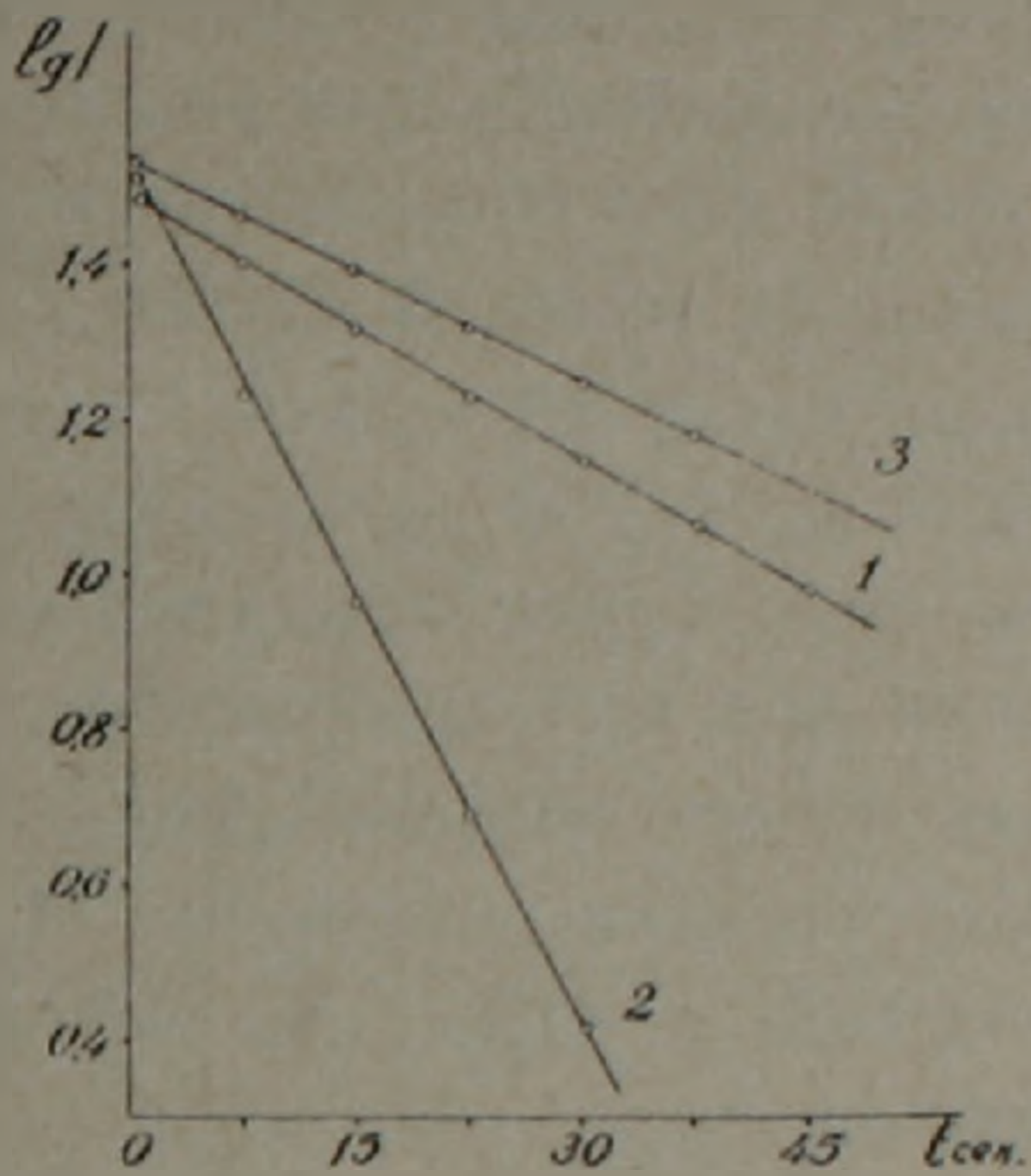


Рис. 2. 1 — (ТЭА) = 0,75 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г;
2 — (ЭДЭолА) = 0,33 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г;
3 — (ДЭАЭол) = 0,27 моль/л, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г

ной в (4), и оказалась равной $0,7 \cdot 10^{-4}$ г в 1,5 г образца полимера. Из рис. 2 видно, что полулогарифмические анаморфозы $\lg I - t$ представляются прямыми для всех трех аминов, что указывает на первый порядок по перекиси. В координатах $\lg K' - \lg(A)$ (рис. 3) экспериментальные данные хорошо укладываются на прямые, из тангенсов углов которых получаются порядки по аминам, равные единице. Следовательно, окисление указанных аминов полиперекисью протекает по закону второго порядка. Константы скорости рассчитаны по формуле $K = [2,3/(A_0)t] \cdot \lg I_0/I$, так как во всех опытах $(A_0) \gg (ПП_0)$. Рассчитаны также энергии активации указанных реакций в интервале от 30 ÷ 42 С.

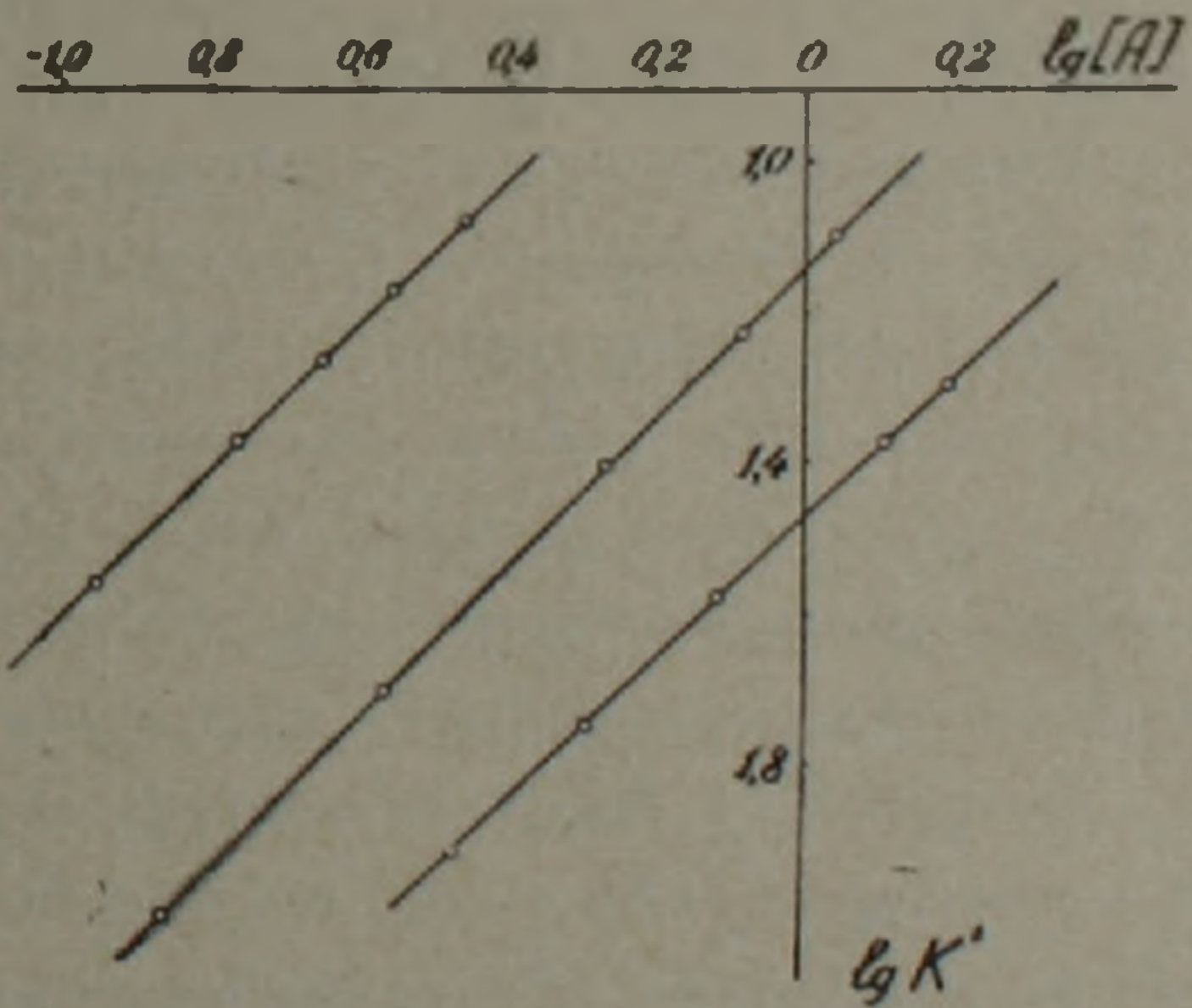


Рис. 3. Зависимость $\lg K' \sim G[A]$, (ПП) = $0,7 \cdot 10^{-4}$ г

Таблица 1

Кинетические параметры реакций полиперекись + амин

Амин	$K_{хл}$ л/моль сек 39 С	$E_{акт}$ ккал/моль	Предэкспонент л/м сек	$\overline{M}_n$ после реак- ций с аминами	$\overline{M}_n$ ПС до и после окисле- ния без аминов
ТЭА	0.035	15.55	$2.35 \cdot 10^9$	$19 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^6$
ДЭАЭол	0.072	16.56	$2.5 \cdot 10^{10}$	$6.3 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^6$
ЭДЭолА	0.249	7.96	$0.87 \cdot 10^5$	$5.3 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^6$

Из сравнения табличных данных видно, что наиболее быстро и с меньшей $E_{акт}$ реагирует с полиперекисью ЭДЭола. Были определены средние молекулярные веса ($\overline{M}_n$) ПС после реакций с аминами. Эти данные также приведены в табл. 1. Из сравнения чисел таблицы следует, что при увеличении числа спиртовых групп в молекуле амина скорость реакции амин+полиперекись возрастает. Это видно и по средним молекулярным весам. В случае ТЭА $\overline{M}_n$ практически не изменяется, в то время как с ЭДЭола $\overline{M}_n$ уменьшается примерно в 3,5 раза. По-видимому, то, что $\overline{M}_n$ в реакции с ТЭА почти не изменяется объясняется тем, что средние молекулярные веса были определены в одно и то же время для всех трех аминов, а процент конверсии для ТЭА в 3,2 раза меньше чем ДЭАЭола и в 5 раз меньше чем у ЭДЭолаА. Т. е. к этому времени уменьшение $\overline{M}_n$ можно обнаружить только для случаев ДЭАЭола и ЭДЭолаА, в то время как с ТЭА $\overline{M}_n$ еще не успел измениться.

Ереванский государственный университет

Ի. Հ. ՉԱԹՐԻՅԱՆ, Ն. Մ. ՐԵՅԷՐՅԱՆ

Լուծույթներում պոլիմերների և պոլիմերային գերօքսիդներով ամինների օքսիդացման ռեակցիաների ուսումնասիրությունը բեմիլյումինացենցիայի (ՔԼ) մեթոդով

Ապացուցված է, որ պոլիստիրոլը (ՊՍ) թթվածնով օքսիդանում է սենյակային ջերմաստիճանում: Ցույց է տրված, որ ՔԼ մեթոդն օգտագործելի է պոլիմերային գերօքսիդների (ՊԳ) առաջացման և քայքայման կինետիկան ուսումնասիրելու համար: Հետազոտված է բենզոլում ՊԳ-ով երեք ամինների օքսիդացման ռեակցիաների կինետիկան, և ցույց է տրված, որ ՊԳ+ամին ռեակցիաների արագությունը մեծանում է երրորդային ամինների մոլեկուլներում սպիրտային խմբերի ավելացմամբ:

Որոշված են ՊՍ-ի նմուշների միջին մոլեկուլյար կշիռներն ամինների հետ ռեակցիաներից առաջ և հետո, որոնցից երևում է, որ ՊԳ-ի հետ ամենից ակտիվ ռեակցում է էթիլդիէթանոլամինը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, стр. 184, Изд. иностр. лит., М., 1959.
- ² F. A. Bovey, I. M. Kolthoff, J. Am. Ch. soc., 69, 2143(1947).
- ³ C. E. Burness, R. M. Eloffson, G. D. Jons, J. A. C. S., 72, 210(1950).
- ⁴ В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, стр. 125, Харьков, 1964.
- ⁵ Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
- ⁶ R. H. Bony, R. F. Boyer, Styrene, its Polymers, Copolymers and Derivatives, New York (1952).
- ⁷ L. A. Matheson, R. F. Boyer, Ind. Eng. Chem., 44, 867, (1952).