

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

C. E. Бреслер, A. T. Осьминская, A. Г. Попов

Термическую деструкцию стереорегулярного полипропилена изучали в вакууме на ранее описанной установке [1], а также на воздухе весовым методом.

В процессе деструкции полипропилена в вакууме, происходящей при довольно высоких температурах (рис. 1), образуется целая гамма летучих и нелетучих продуктов [2]. На рисунке приведены кривые скорости деструкции, полученные манометрическим методом, регистрирующим сумму летучих продуктов распада. На рис. 2 изображены проинтегрированные кривые глубины конверсии как функции времени. Эти кривые передают истинную кинетику деструкции лишь при условии, что состав продуктов деструкции меняется с глубиной распада незначительно. Энергия активации терморазрушения стереорегулярного полипропилена в вакууме, согласно нашим измерениям, составляет 62 500 кал/моль, что хорошо согласуется с величиной 61 000 кал/моль, найденной Мадорским [2], изучавшим деструкцию полипропилена в вакууме с помощью весов Мак-Бена. Это свидетельствует о применимости манометрического метода для изучения деструкции этого полимера.

Присутствие кислорода коренным образом изменяет кинетику распада. Как показывают кривые рис. 3,а, при нагревании стереорегулярного полипропилена на воздухе деструкция начинается при гораздо более низких температурах, чем в вакууме. Уже при 160° за 5—6 час. разрушается около половины первоначального количества полимера, в то время как в вакууме при температурах порядка 380° разрушается около 30% полимера.

Интересно отметить наличие периода индукции при 120° и ниже (рис. 3,а). Излому кривых кинетики соответствует изменение свойств остающегося продукта. Из бесцветного, вязкого и липкого он превращается в твердый, интенсивно окрашенный. На рис. 3,б представлена зависимость глубины деструкции полипропилена на воздухе при 150° за 4 часа от толщины пленки. Обнаруживается характерная картина поверхностного разрушения полимера. Все эти факты говорят о том, что при нагревании полипропилена на воздухе происходит его окислительная деструкция. Период индукции, более ярко выраженный при низких температурах, связан с накоплением в полимере перекисей, служащих вторичными инициаторами деструкции.

Нами не обнаружено различий в деструкции на воздухе кристаллического и аморфного полипропилена (разделение аморфного и кристаллического полимеров проводили путем экстракции толуолом при 20° [3]). Мы не смогли обнаружить и сколько-нибудь заметного влияния на деструкцию полипропилена соединений титана, могущих присутствовать в промышленных полимерах, полученных при помощи катализаторов Циглера. Эту серию опытов проводили следующим образом. Раствор $TiCl_4$ в этиловом спирте слабо нагревали, продукт гидролиза (смесь оки-

си и гидроокиси титана) сушили при 80° и затем вводили в раствор полипропилена (1—10%) в толуоле, из которого отливали пленку.

Для уменьшения распада полипропилена на воздухе следует применять ингибиторы типа антиоксидантов. С этой целью мы вводили в пленки полипропилена

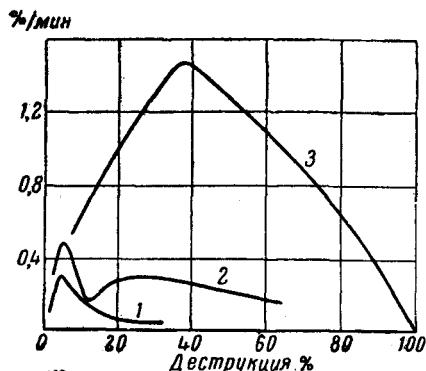


Рис. 1. Кинетические кривые деструкции стереорегулярного полипропилена в вакууме
1—380°, 2—390°, 3—425°

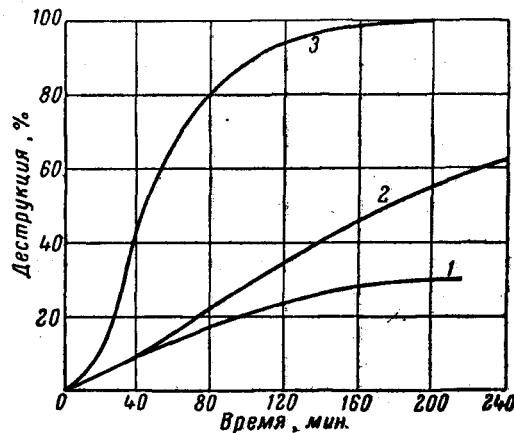


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые деструкции в вакууме
1—380°, 2—390°, 3—425°

Рис. 3. Деструкция стереорегулярного полипропилена на воздухе:
а — кинетические кривые, порошок 0,5—1,1 мм
1—100°, 2—110°, 3—120°,
4—140°, 5—160°, 6—180°;
б — зависимость глубины деструкции от толщины пленки

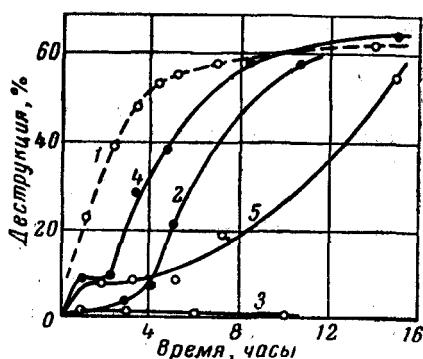
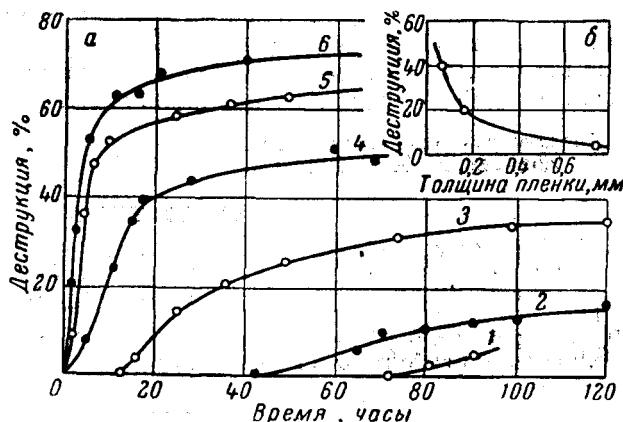


Рис. 4. Ингибиранное окислительной деструкции стереорегулярного полипропилена при 150°

1 — чистый полипропилен;
2 — с 0,1% ди-(4-оксифенил)-сульфида;
3 — с 1,0% ди-(4-оксифенил)-сульфида;
4 — с 0,1% 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана;
5 — с 1,5% 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана

некоторые соединения подобного типа. Оказалось, что *n*-трет. бутил-фенол, считающийся сильным антиоксидантом, при 150° ускоряет

окислительную деструкцию полипропилена. Очевидно, что при повышенных температурах подобные вещества, взаимодействуя с кислородом, сами становятся источниками радикалов.

Для подавления окислительной деструкции в полимере следует вводить антиоксиданты, слабо действующие при температурах порядка комнатной. Примерами подобного рода антиоксидантов могут служить 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан и ди-(4-оксифенил)сульфид, результаты испытаний которых приведены на рис. 4. При введении 1,5% 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (кривая 5) глубина деструкции за 4 часа при 150° уменьшается в 7 раз. Еще больший эффект дает введение в полимер ди-(4-оксифенил)сульфида. Введение всего лишь 0,1% этого антиоксиданта полностью подавляет деструкцию полипропилена на воздухе в течение приблизительно двух часов, 1% ди-(4-оксифенил)сульфида полностью ингибирует окислительную деструкцию полипропилена в течение более чем 10 часов.

Выводы

1. Полипропилен, будучи довольно термостойким в вакууме, при нагревании на воздухе подвержен интенсивной окислительной деструкции.
2. В присутствии кислорода не наблюдается различий в деструкции аморфного и кристаллического полипропилена.
3. Остатки окиси титана, могущие присутствовать в промышленных образцах полипропилена, полученных с помощью катализаторов Циглера, не влияют на деструкцию полимера.
4. Для ингибирования окислительной деструкции полимеров следует применять антиоксиданты, слабо действующие при температурах порядка комнатной. В частности, ди-(4-оксифенил)сульфид сильно ингибирует окислительную деструкцию полипропилена.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Бреслер, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Е. М. Саминский, С. Я. Френкель. Коллоид. ж., 20, 403, 1958.
2. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Research Natl. Bur. Standards, 53, 361, 1954.
3. Э. А. Роговий, Т. В. Дружинина. Научные доклады высшей школы, Химия и химическая технология, 1958, № 1, 139.

THERMAL DEGRADATION OF STEREOREGULAR POLYPROPYLENE

S. E. Bresler, A. T. Osminskaya, A. G. Popov

Summary

The thermal degradation of stereoregular polypropylene in air and in vacuum has been investigated. Whereas comparatively high temperatures (ca. 400° C) are required for the degradation in vacuum, the oxidative destruction takes place easily at temperatures below 200°. No difference has been revealed between the degradations of amorphous and crystalline specimens. Titanium oxide residues that could be present in factory made specimens of polypropylene obtained with the aid of the Ziegler catalyst have no effect on the degradation process. The thermal destruction of polypropylene in the presence of oxygen may be depressed by introducing antioxidants having low activity at room temperatures. In particular the oxidative degradation of polypropylene is effectively inhibited by small additions of di-(4-oxyphenyl)sulfide.