

**ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА**  
**III. ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ**  
**АНТИОКИСЛИТЕЛЕЙ**

**Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман,  
 Е. С. Торсуева, Б. А. Громов**

Как уже говорилось в предыдущих сообщениях [1, 2], полипропилен сравнительно легко окисляется кислородом при повышенной температуре. По этой причине возникла необходимость подбора наиболее эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции полипропилена.

Нами было изучено стабилизирующее действие различных веществ, главным образом ароматических аминов и фенолов. Многие из этих веществ были ранее предложены в качестве стабилизаторов каучуков и резин [3], а также пищевых жиров [4, 5].

В качестве характеристики эффективности стабилизатора мы использовали длительность периода индукции окисления полипропилена в стандартных условиях: при температуре 140°, давлении кислорода 300 мм рт. ст. и концентрации ингибитирующей добавки 0,01 моль/кг (иногда, кроме того, 0,003 моль/кг).

Длительность периода индукции в этих условиях может достигать нескольких десятков часов. Поэтому для ускорения работы нами была сконструирована специальная установка (рис. 1), позволяющая одновременно изучать окисление семи различных образцов полипропилена. К стеклянной трубке установки припаины семь одинаковых секций 1—7, каждая из которых состоит из дифференциального манометра 9 и присоединенного к нему реакционного сосуда 13. В верхнюю часть сосуда для уменьшения объема вставляется запаянная с обоих концов стеклянная трубочка. Средний объем секции составляет 10,5 мл. Половина этого объема (5,2 мл) находится при температуре опыта, остальная часть — при комнатной температуре. Сосуды погружаются в термостат 14, наполненный силиконовым маслом. Для этого термостат снабжен специальным подъемным устройством. Работа облегчается тем, что при исследовании окисления различных образцов в одинаковых условиях периоды индукций в различных реакционных сосудах заканчиваются, как правило, в разное время.

Наиболее ответственной частью работы является смешение полипропилена со стабилизатором. Нами была разработана следующая методика смешения: порошкообразный полипропилен смешивался с навеской ис-

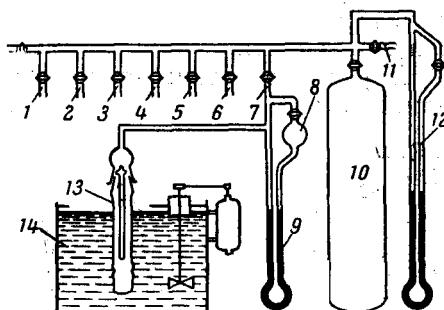


Рис. 1. Схема установки:

1—7 — отводы к отдельным секциям; 9 — дифференциальный манометр с шариком 8; 10 — баллон для кислорода; 11 — отвод для набора газа; 12 — манометр; 13 — реакционный сосуд; 14 — термостат

следуемого вещества растиранием в ступке; в ступку добавлялся растворитель, растворяющий стабилизатор, но не растворяющий полипропилен (например спирт). Смесь высушивалась и еще раз растиралась в ступке, после чего из нее прессовались пленки толщиной  $\sim 0,1$  мм (точнее  $0,010$  г/см<sup>2</sup>). Прессование производилось в специальной прессформе, в атмосфере инертного газа, при  $120$ — $130^\circ$  и давлении  $\sim 120$  кГ/см<sup>2</sup>.

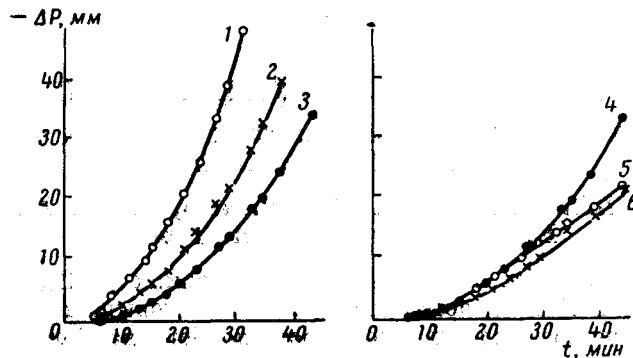


Рис. 2. Кинетические кривые окисления пленок из полипропиленена:

1—3 — пленки равной поверхности ( $S = 8$  см<sup>2</sup>); 4—6 — пленки равной массы ( $0,050$  г). Толщина пленок: 3, 4 —  $0,0061$ ; 2, 5 —  $0,0102$ ; 1, 6 —  $0,0190$  г/см<sup>2</sup>.

Опыты по окислению пленок полипропиленена, не содержащего стабилизатора, показали, что при окислении пленок толщиной до  $0,2$  мм скорость поглощения кислорода в начальной стадии реакции не зависит от толщины пленок.

На рис. 2 показаны кинетические кривые окисления пленок: 1—3 — равной поверхности, но разной массы и 4—6 — равной массы, но с разной величиной поверхности (т. е. разной толщиной). Кривые 1—3 сильно различаются между собой, тогда как начальные участки кривых 4—6 почти сливаются. Таким образом, реакция окисления протекает в объеме пленки, а не на ее поверхности.

Предварительные опыты показали, что при нагревании в вакууме стабилизаторы, особенно низкомолекулярные, легко улетучиваются из пленки полимера. Поэтому методика изучения окисления пленок, содержащих стабилизатор, была изменена по сравнению с описанной ранее [2].

Нагревание полипропиленена в вакууме производилось до смешения со стабилизатором; пленка, содержащая стабилизатор, помещалась в реакционный сосуд, сосуд эвакуировался при комнатной температуре, заполнялся кислородом и только после этого нагревался. По этой же причине для стабилизации полипропиленена следует принять возможно менее летучие вещества.

На рис. 3 показано несколько кинетических кривых окисления полипропиленена при  $140^\circ$ , давлении кислорода  $300$  мм рт. ст. без стабилизатора 1 и с добавками  $0,003$  моль/кг бензидина, дифениламина и неозона D.

На рисунке видно, что, в то время как действие одних стабилизаторов (бензидин, неозон D) сводится только к увеличению периода индукции,

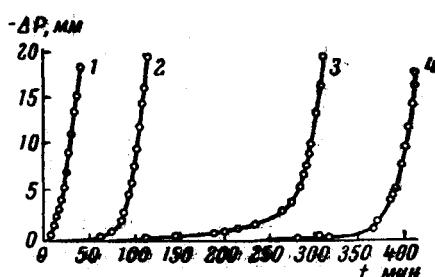


Рис. 3. Кинетические кривые окисления полипропиленена:

1 — без добавок; 2 — с добавкой бензидина; 3 — дифениламина и 4 — неозона D;  $T = 140^\circ$ ,  $P_O_2 = 300$  мм рт. ст.; концентрация добавок  $0,003$  моль/кг.

другие (дифениламин) замедляют окисление и после окончания периода индукции.

В табл. 1 приведены значения периодов индукции  $\tau$  окисления полипропилена в стандартных условиях с добавкой различных стабилизаторов (0,01 моль/кг).

Таблица 1

Сравнительная эффективность некоторых стабилизаторов при окислении пропилена  
( $T = 140^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.; концентрация стабилизатора 0,01 моль/кг)

Стабилизатор	Химическая формула	$\tau$ , мин.
Без добавок		18
Циклогексилбензол	$C_6H_5 \cdot CH(CH_3)_5$	25
Тиомочевина	$(NH_3)_2CS$	80
2,4-Динитрофенилгидразин	$H_2N - NHCO_2H_2(NO_2)_2$	137
2,5-Ди- <i>трем</i> -бутилгидрохинон	$C_6H_5(OH)_2(C_4H_9)_2$	200
Дифениламин	$(C_6H_5)_2NH$	400
Бензидин	$H_2N - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$	700
Полигард	$P(O - C_6H_4 - C_6H_10)_2$	850
2,4,6-Три- <i>трем</i> -бутилфенол	$HO - C_6H_2(C_4H_9)_3$	920
Монобензиловый эфир гидрохиона	$C_6H_5CH_2 - O - C_6H_5OH$	1200
Ионол (2,6-ди- <i>трем</i> -бутил-4-метилфенол)	$HO - C_6H_2(C_4H_9)_2CH_3$	1400
Пропилгаллат	$C_6H_5OCO \cdot C_6H_2(OH)_3$	2300
Неозон D (фенил- $\beta$ -нафтиламин)	$C_6H_5 - NH - C_10H_7$	>4000
Дифенил- <i>p</i> -фенилендиамин	$C_6H_5 - NH - C_6H_4 - NH - C_6H_5$	>4000

В табл. 2 приводятся значения периодов индукции окисления полипропилена в присутствии более низких концентраций некоторых из этих стабилизаторов.

Как видно из сопоставления таблиц, наиболее эффективным стабилизатором из числа изученных является дифенил-*p*-фенилендиамин, за ним следуют неозон D (фенил- $\beta$ -нафтиламин), пропилгаллат и ионол. Все эти вещества являются эффективными стабилизаторами каучуков и резин [3] и пищевых жиров [4,5] не только при повышенных температурах, но и при температурах, близких к комнатной. Таким образом, утверждение Бреслера и др. [6] о том, что для стабилизации полимеров следует применять вещества, являющиеся плохими стабилизаторами при комнатной температуре, не только не указывает путей для поисков новых стабилизаторов, но и прямо противоречит нашим экспериментам. Следует добавить, что приведенные в работе этих авторов экспериментальные данные недают оснований для таких выводов. Мы не наблюдали также ни одного случая ускорения процесса окисления под влиянием легкоокисляющихся фенолов или аминов.

Таблица 2

Сравнительная эффективность некоторых стабилизаторов окисления полипропилена при концентрациях 0,001 и 0,003 моль/кг

( $T = 140^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.)

Стабилизатор	Концентрация, моль/кг	
	0,001	0,003
Дифениламин	80	250
Неозон D	100	380
Пропилгаллат	—	800
Дифенил- <i>p</i> -фенилендиамин	—	>3000

### Выводы

1. Предложена методика исследования эффективности стабилизаторов термоокислительной деструкции полимеров, позволяющая изучать окисление нескольких различных образцов.

2. Изучено влияние некоторых антиокислителей на стабильность полипропилена по отношению к термоокислительной деструкции.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
18 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладер, Высокомолек. соед., 1, 1696, 1959.
2. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 1, 1703, 1959.
3. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, М., 1957, стр. 20.
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Лясковская, В. И. Пиульская, Мясная индустрия СССР, 1958, № 2, стр. 52.
5. Д. Г. Кнорре, Ю. Н. Лясковская, В. И. Пиульская, Н. М. Эмануэль, Ж. прикл. химии, 32, 1359, 1959.
6. С. Е. Бреслер, А. Т. Осьминская, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 2, 130, 1960.

### THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYPROPYLENE. III. INVESTIGATION OF THE COMPARATIVE EFFECTIVENESS OF SOME ANTIOXIDANTS

*Yu. A. Shlyapnikov, V. B. Miller, M. B. Neiman,  
E. S. Torsueva, B. A. Gromov*

#### Summary

A study has been made of the thermooxidative degradation of polypropylene in the presence of some antioxidants. The most active of those studied (ionol, propylgallate, «Neozone D» and diphenyl-*p*-phenylenediamine) prolong the induction period of polypropylene oxidation by over 70 times at an antioxidant concentration 0.01 mole/kg. and temperature 140°.