

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ
ПОЛИПРОПИЛЕНА И ВОЛОКОН НА ЕГО ОСНОВЕ *

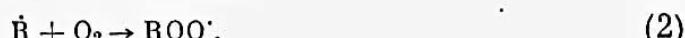
Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, А. Г. Попов

Полипропилен является одним из самых дешевых полимеров. Волокна из него обладают рядом ценных свойств, таких как высокая прочность, эластичность, химическая стойкость. Эти обстоятельства открывают широкие перспективы для получения из полипропилена волокон технического и бытового назначения. Существенными недостатками полипропилена и изделий из него являются их низкая термо- и светостойкость.

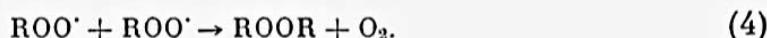
В настоящее время применяются два метода получения волокна из полипропилена: из растворов полимера [1] и из полимера в расплавленном состоянии [2]. Низкая термостойкость полипропилена затрудняет получение волокна методом формования из расплава полипропилена; этот метод технологически бесспорно лучше, чем получение волокна из раствора.

При нагревании полипропилена в присутствии кислорода воздуха он подвергается интенсивной термоокислительной деструкции. В отсутствие кислорода полипропилен достаточно устойчив к непродолжительному тепловому воздействию до 250—300°. При более высокой температуре или длительном тепловом воздействии происходит термический распад полипропилена, аналогичный крекингу. Процессы термоокислительного и термического распада полипропилена, как это указывается в литературе [3, 4], протекают по радикальному механизму. Очевидно, в реальных условиях переработки полипропилена и эксплуатации изделий из него при высоких температурах оба эти процесса протекают одновременно. Источником свободных радикалов в этом случае являются не только перекисные соединения, но и углеродные цепи полимера, в которых происходит разрыв связей C—C и C—H.

Механизм термоокислительной деструкции полипропилена обычно объясняют [4, 5] при помощи следующей схемы реакций:

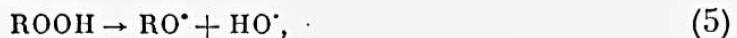


Так как реакция (1) протекает с энергией активации 25—30 ккал/моль [4], а реакция (2) с энергией активации, близкой к нулю, то концентрация радикалов RO· больше, чем R·. Отсюда обрыв цепи должен происходить преимущественно по реакции



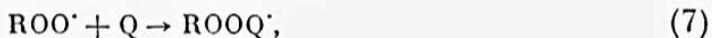
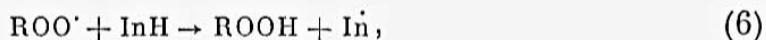
* Шестое сообщение на тему о процессах и механизме старения и стабилизации химических волокон.

В ходе реакции, по мере накопления в полимере перекисей, начинает протекать также реакция



в результате чего процесс деструкции самоинициируется.

С целью предотвращения или замедления реакций образования свободных радикалов в полипропилен вводят добавки различных веществ, главным образом производные фенолов и ароматических аминов, а также серу- и фосфорсодержащие органические соединения. Механизм действия малых добавок ингибиторов в настоящее время остается все еще не ясным. В ряде работ [6, 7] указывается, что роль ингибиторов сводится к тому, что они вступают в реакции



обусловливающие уменьшение концентрации ROO^{\cdot} в полимере.

Для стабилизации полипропилена можно применять смесь ингибиторов различного типа, например типа InR и $R'SR'$. В этом случае может иметь место взаимное усиление действия каждого из ингибиторов (синергетический эффект).

При высоких температурах, как уже указывалось выше, полипропилен претерпевает как термоокислительный, так и термический распад.

Вероятно, полипропилен можно стабилизировать не только от термоокислительного, но и термического распада. По-видимому, в роли веществ, замедляющих термический распад, должны выступать соединения, которые могут образовать при данной температуре свободные радикалы легче, чем полимер.

Экспериментальная часть

Для изучения термоокислительного воздействия на полипропилен и волокно из него и оценки эффективности применяемых термостабилизаторов * создана специальная установка по определению количества поглощенного кислорода полимерами и волокнами [8], а также микроустановка для придания волокна.

Стабилизатор вводили в полимер из раствора. Концентрация стабилизатора в полимере была 0,03 моль/кг. Навеска образца составляла 0,05 г.

Полимер исследовали в виде порошка, а волокно — в виде моноволокна, полученного из расплава на микроустановке. Придание волокна осуществляли при 220—250° и давлении 20—30 кГ/см².

Опыты по поглощению кислорода проводили при 200, 250 и 300° и давлении кислорода 760 мм.

Результаты исследования полипропилена и волокна из него

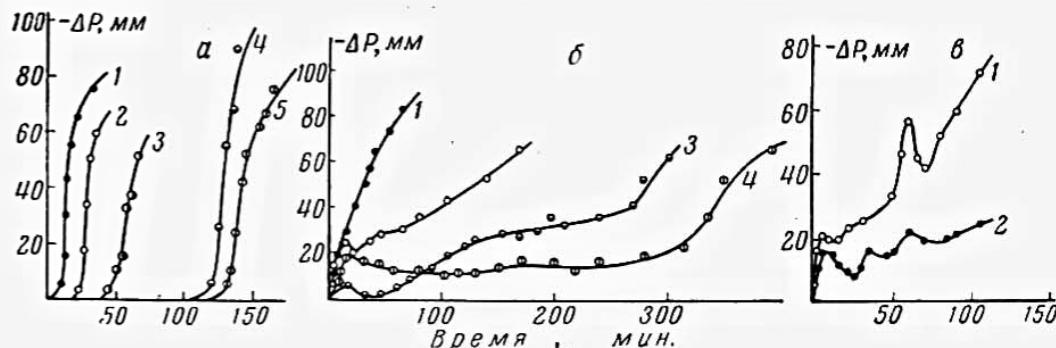
На рис. 1, а приведены кинетические кривые поглощения кислорода при 200°, из которого видно, что окисление полимера без стабилизатора протекает с индукционным периодом 5—7 мин., а полимера, стабилизированного 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенолом (ионолом), продуктом конденсации фенола со стиролом (П-24), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-бутилфенолом) (2246) и N,N'-фенилциклогексил-n-фенилендиамином (4010), с индукционными периодами соответственно 20 мин., 40 мин., 110 мин. и 130 мин.

На рис. 1, б приведены кинетические кривые поглощения кислорода полипропиленом при 250°. Из этого рисунка видно, что кинетические кривые получаются в этом случае как бы с двумя индукционными периодами. Это особенно отчетливо видно из поглощения кислорода полипропиленом,

* Выражаем благодарность П. А. Кирпичникову, Л. А. Хейфицу и А. Е. Гринбергу за предоставленные образцы стабилизаторов.

стабилизированным дibenзилсульфидом. Первый индукционный период в этом случае равен 10 мин., тогда как второй ~ 300 мин.

В опытах при 300° были получены результаты, приведенные на рис. 1, в. Сложный характер кривых поглощения кислорода полипропиленом при 250—300° можно, по-видимому, объяснить одновременным протеканием термоокислительных реакций и термического распада полимерных цепей.



Окисление полипропилена: а — при 200°; б — при 250°; в — при 300°:
а: 1 — без добавки; 2 — с добавкой ионола; 3 — с добавкой П-24; 4 — с добавкой 2246; 5 — с добавкой 4010. б: 1 — с добавкой 2246; 2 — с добавкой ДНФДА; 3 — с добавкой 4010; 4 — с добавкой дibenзилсульфида, в: 1 — с добавкой ДНФДА; 2 — с добавкой 4010 (Во всех опытах $P_{O_2} = 760$ мм, концентрация добавки 0,03 моль/кг).

При изучении стабилизирующего действия различных веществ было установлено неожиданное расхождение индукционных периодов поглощения кислорода для полипропилена в случае порошка и волокна на его основе. Это несовпадение индукционных периодов видно из данных, приведенных в табл. 1.

Таблица 1
Индукционные периоды поглощения кислорода полипропиленом с различными антиоксидантами

Стабилизатор	Индукционные периоды по- глощения кислорода, мин.	
	полимером	волокном
2,6-Ди- <i>трем</i> -бутил-4-метилфенол (ионол)	20	25
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6- <i>трем</i> -бутилфенол) (2246)	120	45
2,6-Дизоборнил-4-метилфенол (264)	30	25
Фенил-β-нафтиламин (неозон Д)	20	40
4-Оксифенил-β-нафтиламин (окси-неозон)	30	45
N, N'-Фенилциклогексил- <i>n</i> -фенилендиамин (4010)	130	120
N, N'-Ди-β-нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин (ДНФДА)	10	120
4,4'-Диоксидифенилсульфид (ДОКС)	130	120
Дibenзилсульфид	30	110
Дibenзоилсульфид	25	80
2,2'-Тио-бис-(6- <i>трем</i> -бутил-4-метилфенол) (КАО-6)	145	70
Продукт конденсации фенола со стиролом (П-24)	40	30
Фосфит П-24	60	80
Продукт конденсации фенола с кротоновым альдегидом (П-26)	130	15
Полигард	11	10
Бутиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты	65	85
α-Нафтиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты	20	120
2,6-Ди- <i>трем</i> -бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехин-фосфористой кислоты (ПКИФ)	45	130
Дипирокатехинфенилфосфит	60	160
Смесь 2246 и ДОКС (1:1)	110	100
Смесь 2246 и ДНФДА (1:1)	30	130
Смесь 2246 и ПКИФ (1:1)	30	180
Смесь 264 и меркаптобензоимидазола (1:1)	60	110
Смесь 264 и ПКИФ (1:1)	70	160

В результате проведенных опытов по поглощению кислорода полимером и волокном установлено, что полимер со стабилизаторами 2246 и П-26 имеет индукционный период поглощения кислорода при 200°—120 и 130 мин., тогда как волокно с теми же стабилизаторами 45 и 80 мин. соответственно. В случае добавок N, N'-ди-β-нафтил-n-фенилендиамина наблюдается обратная зависимость — индукционный период поглощения кислорода полимера составляет 10 мин., а волокна — 120 мин.

Как уже было отмечено, расхождение в индукционных периодах поглощения кислорода полимером и волокном не совпадает по знаку, т. е. в одном случае индукционный период поглощения кислорода волокном увеличивается, в другом — уменьшается по сравнению с индукционным периодом для полимера. Можно предположить, что изменение индукционного периода поглощения кислорода полимером и волокном должно определяться дополнительным нагреванием полимера в процессе формования волокна, которое осуществляется при температурах, близких к температурам термического распада полипропилена. Следовательно, различие в знаке изменения индукционного периода может определяться протеканием химических реакций в полимере в процессе получения волокна из него с преобладанием или процессов структурирования (сшивания) или деструкции, которые могут изменять индукционный период поглощения кислорода полимером как в сторону увеличения, так и уменьшения. Возможно также, что это расхождение в индукционных периодах поглощения кислорода объясняется различной совместимостью стабилизаторов с полимером, которая должна повышаться с повышением температуры нагревания в процессе получения волокна. К числу стабилизаторов, плохо совмещающихся с полимером, можно отнести такие как ДНФДА, 2,6-ди-*трем*-бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты и др., поскольку известно, что органические вещества с полярными связями плохо растворяются в углеводородных полимерах.

Таким образом, увеличение индукционного периода поглощения кислорода в случае волокна по сравнению с полимером может объясняться двумя причинами — наличием сшивок в волокне, образующихся в процессе его получения, и повышением растворимости стабилизатора в полимере при прядении из него волокна. Уменьшение индукционного периода поглощения кислорода волокном по сравнению с индукционным периодом поглощения полимером может объясняться недостаточной растворимостью стабилизатора в волокне или его разрушением при нагревании полимера в процессе получения волокна. Окончательное выяснение этого вопроса требует дополнительных исследований.

Наряду с изучением кинетики поглощения кислорода полипропиленом и волокном из него исследовалось изменение физико-механических свойств волокон, полученных с различными стабилизаторами после нагревания их при 150° в течение 8 час. Полученные данные приведены в табл. 2.

Из этих данных видно, что лучшими стабилизаторами для полипропилена являются 2,6-ди-*трем*-бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты, 2,6-диизоборнил-4-метилфенол (264), КАО-6, 2246 и смесь этих стабилизаторов с серусодержащими органическими соединениями. Введение этих добавок в полимер дает возможность получать такие волокна, которые при нагревании в указанных условиях позволяют сохранить прочность его на 60—70 %, в то время как волокно без стабилизатора не выдерживает такого нагревания и разрушается.

Необходимо отметить, что сопоставление данных об изменении физико-механических свойств волокон в процессе ускоренного термического старения с различными стабилизаторами и соответствующих индукционных периодов поглощения кислорода полимером и волокнами из него не обнаруживает ожидаемого соответствия. Некоторые стабилизаторы, кото-

рые являются хорошими по величинам индукционных периодов поглощения кислорода полимером и волокном, оказываются сравнительно плохими по защитному эффекту в изменении физико-механических свойств волокна при его ускоренном термическом старении. Так, например, ведут себя ДОКС, 4010, П-26 и др.

Таблица 2

Изменение свойств полипропиленовых волокон после нагревания на воздухе при 150° в течение 8 часов

Стабилизатор	Физико-механические свойства волокна				Сохранение прочности, %	
	исходного		прогретого			
	прочность, разрывные кг	удлинение, %	прочность, разрывные кг	удлинение, %		
Без стабилизатора	11,4	21,2	Разрушилось			
Ионол	19,6	25,0	7,8	73,8	39,8	
2246	37,4	28,4	20,2	69,1	54,0	
2-Метил-4-изоборнилфенол	37,3	24,3	21,6	45,2	58,0	
2-Метил-6-изоборнилфенол	40,9	21,9	28,3	93,2	69,5	
264	40,9	26,6	29,8	84,4	73,0	
4010	34,5	25,5	17,8	74,7	51,6	
ДНФДА	44,3	25,0	24,8	139,0	56,0	
ДОКС	49,5	20,2	18,7	58,9	37,9	
Дибензилсульфид	40,6	26,3	21,6	54,2	53,3	
КАО-6	42,0	27,8	28,9	61,4	68,1	
Бутиловый эфир пирокатехинфосфористой кислоты	23,7	34,4	12,0	113,3	50,5	
ПКИФ	36,9	26,8	24,7	86,2	66,9	
П-24	33,3	31,8	15,3	85,6	45,9	
Фосфит П-24	36,0	25,4	23,0	67,3	64,0	
П-26	33,7	15,5	17,1	56,4	50,7	
2246 + ДНФДА (1:1)	35,7	35,2	19,3	67,5	54,0	
264 + ДОКС (1:1)	39,2	22,5	24,8	90,6	63,2	
264 + Меркаптобензоимидазол (1:1)	35,4	37,0	27,0	83,0	76,0	
264 + 4010 (1:1)	29,6	23,6	19,8	76,1	67,2	
264 + Дибензилсульфит (1:1)	43,4	25,6	32,1	31,9	74,0	
264 + Дибензоилдисульфид (1:1)	24,7	22,4	18,1	37,2	73,5	
264 + 2-Окси-4-октилоксибензофенон (1:1)	44,5	27,5	25,0	72,0	56,1	
264 + ПКИФ (1:1)	38,6	25,1	23,8	99,1	61,7	
П-26 + ДОКС (1:1)	51,0	21,9	19,8	114,0	38,8	
264 + Дибензоилсульфид (1:1)	43,4	47,6	22,5	97,3	52,0	

Наоборот, стабилизаторы со сравнительно малым индукционным периодом, как, например, 264, 2246, оказывается, обладают хорошими защитными свойствами физико-механических показателей волокна при ускоренном старении. Судя по приведенным в табл. 1 и 2 данным, это расхождение является скорее правилом, чем исключением, так как случаев соответствия наблюдается очень мало и они ограничиваются лишь стабилизаторами на основе фосфорсодержащих органических соединений и КАО-6. Из этого следует, что индукционный период поглощения кислорода полимером и даже волокном не может являться однозначным критерием стабилизирующих свойств ингибитора.

В настоящее время пока не выяснены причины этого несоответствия, но необходимо отметить уже сейчас, что, по-видимому, многие так называемые антиоксиданты, как отмечалось выше, ведут себя не только как соединения, обрывающие цепь радикальных реакций, но и как вещества, дающие устойчивые радикалы, способные к ингибированию чисто термического процесса образования радикалов в самой цепи полимера.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, в ряде случаев применяли смесь стабилизаторов, для которых мог ожидаться синергетический

эффект по индукционному периоду поглощения кислорода полимерами. Экспериментальные данные и в этом случае показывают, что в большинстве опытов не наблюдалось соответствия между индукционным периодом поглощения кислорода полимером и защитным эффектом стабилизаторов при изменении физико-механических свойств волокна. Так, например, можно отметить усиливающий эффект защитных свойств ряда смесей стабилизаторов: 264 + ДОКС, 264 + 4010, 264 + ПКИФ, 2246 + ДНФДА и др., которые значительно увеличивают сохранение физико-механических свойств волокон в процессе ускоренного термического старения, доводя это значение до 76 %.

Однако, несмотря на расхождение в индукционных периодах поглощения кислорода полипропиленом и в защитных эффектах различных стабилизаторов в процессе термического и термоокислительного старения полимера и волокна из него, необходимо отметить установленный нами факт взаимного усиления стабилизирующего действия ряда смесей ингибиторов, что имеет несомненно важное практическое значение.

Что касается отмеченного расхождения, то оно, по-видимому, объясняется сложным механизмом действия стабилизаторов, который в настоящее время остается еще не ясным как для однокомпонентных стабилизаторов, так и для смесей и нуждается в специальных исследованиях.

Выводы

1. Проведены исследования по сравнительному изучению индукционных периодов поглощения кислорода полипропиленом и волокном из него.

2. Показано, что индукционные периоды поглощения кислорода полимером и волокном в ряде случаев отличаются друг от друга.

3. Показано, что лучшими термостабилизаторами полипропиленового волокна, полученного из расплава полимера при температуре до 230—250°, являются 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфениловый эфир пирокатехин-фосфористой кислоты, терпенофенолы и ряд смесей этих веществ с серусодержащими соединениями.

4. Показано, что терпенофенолы и фосфорсодержащие соединения в смеси с другими добавками значительно повышают термостойкость волокна из полипропилена.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
25 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Клименков, М. П. Зверев, В. А. Груздев, В. М. Бондаренко, Г. А. Мичурин, Хим. волокна, 1959, № 4, 19.
2. С. А. Нечаева, З. А. Роговин, Хим. волокна, 1959, № 6, 17.
3. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1958.
4. P. Maltese, Materie plast., 24, 1081, 1958.
5. П. И. Левин. Пластические массы, 1960, № 7, 9.
6. Л. Г. Аргерт, А. С. Кузьминский. Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.
7. G. W. Kepneggly, W. L. Patterson, Industr. and Engng. Chem., 48, 1917, 1956.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсугова, Б. А. Громова, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

HEAT-INDUCED STABILIZATION OF POLYPROPYLENE AND OF ITS FIBERS

N. V. Mikhailov, L. G. Tokareva, A. G. Popov

S u m m a r y

A comparative study has been made of the induction periods in oxygen absorption by polypropylene and its fibers. The induction period in a number of cases differs for the polymer and the fiber. Best thermal stabilizers of polypropylene fiber prepared from the polymer melt are 2,6-di-tret.-butyl-4-methylphenyl pyrocatechol phosphite, terpenophenols, 2,2'-thio-bis(6-tret.-butyl-4-methylphenol), diphosphites etc. The terpenophenols and phosphorus containing compounds in mixtures with other addition agents considerably augment the thermal stability of polypropylene fiber.
