

УДК 678.01:54+678.743

**ВЛИЯНИЕ ПРЕПАРАТОВ ТЕРМОЛИЗОВАННОГО АНТРАЦЕНА
НА ТЕРМО- И СВЕТООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕСТРУКЦИЮ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский

Ранее было показано, что полимеры с системой сопряжения, содержащие фракции парамагнитных полимергомологов (парамагнитные частицы — п.м.ч.), являются эффективными ингибиторами термоокислительной деструкции поливинилхлорида (ПВХ) [1].

Наряду с этим было установлено, что в процессе низкотемпературного пиролиза химически чистый антрацен претерпевает превращения, обуславливающие значительное увеличение содержания в нем п.м.ч. Препараты термолизованного антрацена проявляют стабилизирующую активность в процессах термического окисления углеводородов, сложных эфиров и ряда полимеров [2—5]. Поэтому представляло интерес выяснить влияние условий термической обработки антрацена на термо- и фотоокислительную деструкцию ПВХ.

Экспериментальная часть

Пиролиз антрацена (А) марки «Синтетический для специальных работ» (ТУ 1202-56) производили в вакууме при остаточном давлении $6 \cdot 10^{-5}$ мм и $450 \pm 2^\circ$. В отличие от работы [6], ампулы перед откачиванием дважды промывали очищенным азотом.

Измерение числа парамагнитных частиц проводили на приборе ЭПА-1. Во всех случаях образцы давали узкий синглет с *g*-фактором свободного электрона, характерный для полимеров с системой сопряжения.

Для испытаний был взят суспензионный ПВХ, имеющий абсолютную вязкость 1%-ного раствора в дихлорэтане 2,15 *спуз*. Стабилизирующую действие антрацена до и после УФ-облучения оценивали по термостабильности при 155 , 175 и 195° (T_t) и по количеству хлористого водорода, выделявшегося из ПВХ при температуре опыта за 180 мин. (v_t мг HCl / 1 г ПВХ). Определение T_t и v_t производили по методикам, описанным в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Выяснение механизма действия п.м.ч. на ингибирующую активность полимеров с системой сопряжения находится на начальной стадии исследования. Однако уже имеющиеся экспериментальные данные указывают на специфический механизм ингибирования такими системами термоокислительных процессов.

Так, например, установлено, что при окислении парафиновых углеводородов и сложных эфиров препаратами антрацена, содержащими п.м.ч., не наблюдается гибели ингибитора в период индукции, а имеет место связывание им образующихся перекисных радикалов («прилипание») с образованием устойчивых комплексов с переносом заряда, подобно тому, как это имеет место при окислении *n*-бутана в растворе в бензоле [8].

На рис. 1 представлена зависимость числа п.м.ч. в термообработанном антрацене от времени обработки (кривая 1). На этом же рисунке представлены кривые 2 и 3, характеризующие относительное количество HCl (в процентах от v_{175} для ПВХ без добавки), выделяющегося из полимера при 175° до и после УФ-облучения при добавке 2,5% антрацена с различным содержанием п.м.ч.

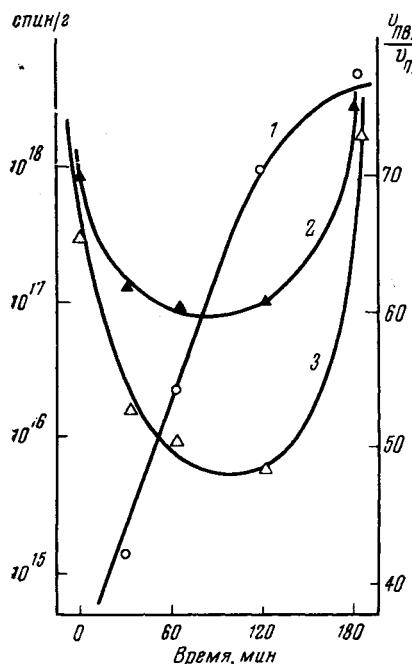


Рис. 1

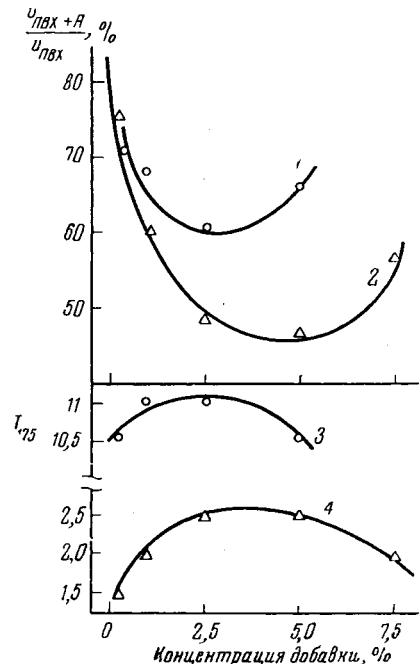


Рис. 2

Рис. 1. Относительное количество HCl, выделяющееся из ПВХ за 180 мин. при 175° до и после УФ-облучения ($v_{175, \text{ПВХ+А}} / v_{175, \text{ПВХ}} \cdot 100\%$) в зависимости от числа п.м.ч. в добавках препаратов антрацена, подвергнутых различному времени термообработки: 1 — число п.м.ч. в препаратах антрацена, 2 — ($v_{175, \text{ПВХ+А}} / v_{175, \text{ПВХ}} \cdot 100\%$) до УФ-облучения, 3 — то же после УФ-облучения

Рис. 2. Количество HCl, выделяющееся из полимера за 180 мин. ($v_{175, \text{ПВХ+А}} / v_{175, \text{ПВХ}}$), % и индукционный период (T_{175}) до и после УФ-облучения в зависимости от концентрации добавок препаратов антрацена, подвергнутого термообработке в течение 120 мин.:

1, 3 — до УФ-облучения, 2, 4 — после УФ-облучения

На рис. 2 представлены кривые зависимости v_{175} и T_{175} до и после УФ-облучения от концентрации вводимого антрацена. Добавлялись препараты антрацена, подвергнутого термообработке в течение 120 мин.

Из рисунков видно, что имеется оптимальная концентрация п.м.ч., равная $\sim 10^{18}$ спин/г, а также оптимальная концентрация добавки препарата антрацена, содержащего одинаковое количество п.м.ч., при котором эффект термо- и светостабилизирующего действия проявляется в наибольшей степени. Обращает на себя внимание то, что относительная эффективность действия указанных добавок на фотоокислительную деструкцию ПВХ значительно больше, чем на термодеструкцию.

Наблюдающиеся экспериментальные зависимости v_t при термоокислительной деструкции от количества п.м.ч. в ингибиторе и влияние дозировки препаратов термолизованного антрацена на количество выделяющегося HCl и индукционный период, по-видимому, связаны с тем, что наиболее благоприятные условия связывания радикалов RO_2^{\cdot} с ингибитором реализуются при определенных концентрациях п.м.ч. Недостаточное

количество п.м.ч. или превышение их оптимальной концентрации в системе приводит к тому, что в первом случае несвязанные в комплекс радикалы RO_2 , а во втором — п.м.ч. активируют деструктивные процессы. Относительно большая эффективность действия препаратов при фотоокислительной деструкции обусловлена уменьшением под воздействием УФ-облучения энергии перехода молекул антрацена под влиянием п.м.ч. в бирадикальное состояние и соответствующим уменьшением энергетических затрат, необходимых для осуществления их взаимодействия с радикалами RO_2 .

Подтверждением связи высокой ингибирующей активности препаратов термолизованного антрацена при фотоокислительной деструкции ПВХ с их ингибирующим, а не фотофильтрующим действием служит экстремальная зависимость периодов индукции и количества выделяющегося HCl (v_{175}) при введении добавки в различных концентрациях.

В таблице представлены количества HCl , выделяющегося за 180 мин. (в процентах от v_t для ПВХ без добавок) при различных температурах дегидрохлорирования полимера. Вводилось по 2,5% препаратов антрацена, подвергнутого различному времени пиролиза.

Относительные количества HCl , выделяющегося из полимера при разных температурах в токе воздуха при введении 2,5% препаратов антрацена различной парамагнитной активности
(в процентах от v_t для ПВХ без добавок)

Добавка к ПВХ	$v_{\text{ПВХ}} + A/v_{\text{ПВХ}}$ при температуре опыта, °C			Добавка к ПВХ	$v_{\text{ПВХ}} + A/v_{\text{ПВХ}}$ при температуре опыта, °C		
	155	175	195		155	175	195
Без добавки	100	100	100	A ₆₀	46	60	64
A ₀	68	69	69	A ₁₂₀	41	60	74
A ₃₀	52	61	63	A ₁₈₀	70	74	79

Из таблицы видно, что стабилизирующее действие A₀ (исходного антрацена, не подвергнутого термообработке, в котором число п.м.ч. не превышает 10^{10} спин/г) в интервале температур 155—195° практически одинаково. При добавке к ПВХ препаратов пиролизованного антрацена их ингибирующая активность значительно уменьшается с повышением температуры. Это явление объясняется тем, что в процессе пиролиза антрацена наряду с парамагнитным полиантраценом образуется ряд многоядерных ароматических углеводородов [9], которые характеризуются значительно более низкой энергией синглет-триплетного перехода, чем антрацен. Принимая во внимание возможную связь энергии возбуждения и ингибирующей активности соединений с системой сопряжения, можно утверждать, что температурный предел эффективной работы ингибитора будет тем ниже, чем ниже его энергия возбуждения.

Проявление такой зависимости наблюдалось на примерах стабилизации термоокислительной деструкции ПВХ различного типа полимерами с циклической и ациклической системой сопряжения [10], а также при сравнении ингибирующей активности ряда ацепов при термоокислении парафиновых углеводородов [11].

Выходы

- Изучено влияние препаратов термолизированного антрацена на термо- и светоокислительную деструкцию поливинилхлорида.
- Установлено наличие экстремальной зависимости термо- и светостабилизирующего действия препаратов антрацена от содержания в них парамагнитных частиц.

3. Показано, что относительная эффективность действия препаратов термолизованного антрацена выше при фотодеструкции, чем при стабилизации термораспада ПВХ. При термоокислительной деструкции в интервале 155—195° эффективность стабилизирующего действия выше при более низких температурах.

4. Показана взаимосвязь ингибирующей активности препаратов антрацена при термо- и светоокислительной деструкции ПВХ с их энергией синглет-триплетного перехода.

Институт хлорорганических
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
28 IV 65

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, З. В. Попова, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 4, 1173, 1962.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
3. С. И. Басс, А. М. Зильбербрандт, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 37, 682, 1963.
4. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 23.
5. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 6, 6.
6. А. А. Берлин, В. А. Григоровская и др., Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
7. З. В. Попова, Д. М. Яновский, Ж. прикл. химии, 33, 186, 1960.
8. В. М. Малиевский и др., Нефтехимия, 4, 473, 1964.
9. К. F. Lang, H. Buffel, Chem. Ber., 94, 1075, 1961.
10. Старение и стабилизация полимеров. Изд. «Наука», 1964, стр. 154.
11. С. И. Басс, Диссертация, 1964.

EFFECT OF THE SAMPLES OF THERMOLIZED ANTRACENE ON THERMO- AND PHOTOOXIDATIVE POLYVINYLCHLORIDE DEGRADATION

V. K. Afonskii, A. A. Berlin, D. M. Yanovskii

Summary

It was studied the effect of the products of low temperature antracene pyrolysis on thermo- and photooxidative PVC degradation. The addition of antracene treated at 450° C has stabilizing role in PVC degradation. The dependance of the amounts of hydrogen chloride liberated at the polymer degradation on the additive concentration and on the amount of paramagnetic particles is of the extremal nature. The stabilization effect is decreased with the temperature. It was demonstrated the relation between the inhibiting behaviour of the antracene pyrolysis products and the energy of singlet-triplet transition.