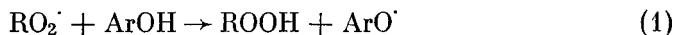


УДК 678.01:54+678.742

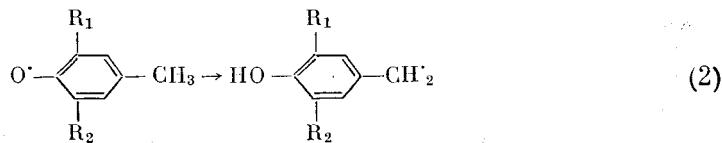
**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА,  
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 4-МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ  
АЛКИЛФЕНОЛАМИ**

**Л. Л. Ясина, Б. А. Громов, В. Б. Миллер,  
Ю. А. Шляпников**

Фенольные антиоксиданты тормозят процесс окисления углеводородов, обрывая цепи по схеме [1]:



Радикалы типа  $\text{ArO}^{\cdot}$  («феноксильные» радикалы) образуются также при окислении фенолов молекулярным кислородом и гидроперекисями. Если исходный фенол имел метильную группу в положении 4 (или 2), то соответствующие ему феноксильные радикалы легко изомеризуются в оксибензильные по схеме [2]:



В дальнейшем оксибензильные радикалы могут либо рекомбинировать между собой с образованием бисфенолов (диоксидифенилэтанов) [3, 4], либо окисляться в хиноидные соединения. Эти продукты, особенно бисфенолы, являются в свою очередь эффективными антиоксидантами: образование таких продуктов не может не отразиться на течении процесса окисления.

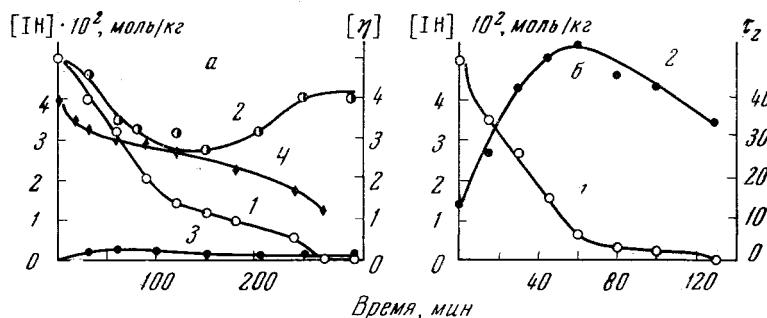
В настоящей работе исследовалось окисление изотактического полипропилена в присутствии двух алкилфенолов, содержащих метильные группы в положении 4: 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола (I) и 2,6-дизоборнил-4-метилфенола,  $\text{HO}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$  (II). Методика очистки полипропилена, измерения периодов индукции и анализа антиоксидантов описаны в работах [5, 6]. Образцы полипропилена, содержащие более летучий антиоксидант I, окисляли в запаянных ампулах, а содержащие менее летучий антиоксидант II — в обычных реакционных сосудах. Для отделения антиоксиданта I от бисфенолов, образующихся в результате димеризации соответствующих I оксибензильных радикалов, антиоксидант отгоняли из образцов полимера при относительно низкой температуре ( $100^{\circ}$ ), при которой бисфенолы практически не улетучиваются из образца.

Оба исследуемых антиоксиданта значительно уступают по эффективности исследованным ранее антиоксидантам — бифенолам [6]: при  $[\text{IH}]_0 = 0,05$  моль/кг и давлении кислорода 300 мм рт. ст. период индукции

окисления полипропилена равен в случае I (200°, ампулы) 285 мин., а в случае II (170°) — 128 мин.

Кривая изменения концентрации I в периоде индукции окисления полипропилена приведена на рисунке, а. На кривой расходования I имеется довольно четкий изгиб, после которого расходование I замедляется. На кривой расходования 4-трет.бутил- и 4-фенилзамещенных аналогов I такие изгибы не наблюдались [7].

Для выяснения природы этих изгибов мы исследовали окисление полипропилена в присутствии I, меченного радиоактивным углеродом C<sup>14</sup> в



Изменение концентрации: а — антиоксиданта I (1), а также летучих в вакууме (2) и химически связанных с полимером (3) продуктов превращения I в периоде индукции окисления полипропилена (200°, кислород, 300 мм рт. ст.); 4 — изменение характеристической вязкости полипропилена в периоде индукции; б — антиоксиданта II (1) и величины «повторного» периода индукции ( $t_2$ ) (2) во время окисления полипропилена (170°, кислород, 300 мм рт. ст.)

трет.бутильной группе. После окисления из образцов отгонкой при 200° извлекали неизрасходованный антиоксидант и летучие продукты его превращения, а полимер переосаждали из *m*-ксилола для очистки от растворимых продуктов превращения I. Летучие продукты смешивали с чистым полипропиленом и после прогрева в запаянных ампулах измеряли активность приготовленных таким образом образцов, а также образцов переосажденного полипропилена. Кривые изменения концентрации летучих и химически связанных с полимером продуктов превращения антиоксиданта, вычисленной из активности отдельных фракций, приведены на рисунке, а.

Из этого рисунка видно, что изгибу на кривой расходования I соответствует минимум на кривой суммарной активности летучих продуктов и, следовательно, максимум концентрации нелетучих продуктов превращения I. Видно также, что лишь незначительная часть исходной активности содержится в полипропилене после переосаждения: не более 3% исходного антиоксиданта после окисления оказывается «пришитой» к полимерным цепям.

Из-за очень большого объема промывных жидкостей измерить радиоактивность растворимой части нелетучих продуктов превращения I и свести баланс по радиоактивности нам не удалось.

За время периода индукции характеристическая вязкость полипропилена (тетралин, 135°) падает приблизительно в 3 раза, особенно быстро в начале и в конце периода индукции.

Антиоксидант II в периоде индукции окисления полипропилена расходуется аналогично I (рисунок, б). На кривой расходования II также имеется четкий изгиб, после которого скорость расходования II уменьшается в 10—12 раз. Точка изгиба соответствует максимуму на кривой зависимости «повторного» периода индукции \* от времени окисления, т. е. максимуму концентрации нелетучих продуктов превращения II [8].

\* «Повторный» период индукции — период индукции окисления образца, содержащего нелетучие продукты превращения антиоксиданта.

## Обсуждение результатов

Исследованные в настоящей работе антиоксиданты I и II, подобно другим изученным ранее антиоксидантам — монофенолам, в условиях наших опытов являются слабыми антиоксидантами, т. е. окисление полипропилена в их присутствии протекает нестационарно [7]. В работе показано, что в некоторый момент после израсходования значительной части антиоксиданта скорость его расходования резко уменьшается. В случае антиоксиданта I момент снижения скорости совпадает с максимумом на кривой зависимости концентрации нелетучих продуктов превращения I от времени, в случае II — с максимумом концентрации продуктов превращения II, являющихся антиоксидантами.

По-видимому, вследствие убыли исходного антиоксиданта —монофенола и накопления продуктов его превращения, способных обрывать кинетические цепи, процесс окисления из нестационарного переходит в стационарный, из-за чего скорость окисления полипропилена резко снижается. Такое явление наблюдается во всех случаях, когда в качестве антиоксидантов используются одноатомные фенолы, содержащие в ядре в положении 4 группу —  $\text{CH}_3$ , и не наблюдается в тех случаях, когда в качестве антиоксидантов используются их 4-фенил- или 4-трет.бутилзамещенные аналоги.

Первые стабильные продукты превращения 4-метилфенолов в своей основной массе состоят, по-видимому, из полимерных хинонов; они нелетучи в вакууме при высокой ( $200^\circ$ ) температуре, окрашены в интенсивно-коричневый цвет, а при дальнейшем окислении дают летучие в вакууме низкомолекулярные продукты.

## Выводы

1. Изучено окисление полипропилена в присутствии 4-метилзамещенных одноатомных фенолов: 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенола и 2,6-диизоборнил-4-метилфенола.

2. Показано, что под влиянием продуктов превращения изученных антиоксидантов процесс окисления полипропилена, в начале реакции самоскоряющийся, на некоторое время становится стационарным.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. L. Bolland, P. Ten Have, Trans. Faraday Soc., **43**, 201, 1947; Disc. Faraday Soc., **2**, 252, 1947.
2. E. J. Land, G. Porter, Trans. Faraday Soc., **59**, 2016, 1963.
3. R. F. Moore, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1954, 243.
4. C. D. Cook, N. C. Nash, H. R. Flanagan, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 1783, 1955.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., **2**, 1409, 1960.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., **4**, 1228, 1962.
7. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **6**, 1895, 1964.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., **5**, 1507, 1963.

## STUDY OF OXIDATION OF POLYPROPYLENE STABILIZED WITH 4-METHYLSUBSTITUTED ALKYLPHENOLS

*L. L. Yasina, B. A. Gromov, V. B. Miller, Yu. A. Shlyapnikov*  
Summary

The oxidation of polypropylene in presence of antioxidants 2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol and 2,6-diisobornyl-4-methylphenol was studied. At a certain moment during the induction period the rate of the phenols consumption is sharply decreased. The moment corresponds to maximum concentration of nonvolatile products of antioxidant conversion. It is suggested that due to accumulation of these products inhibiting oxidation the selfaccelerating oxidation process becomes stationary for some time.