

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1967

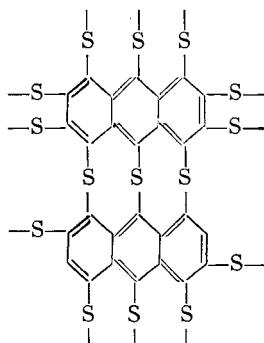
УДК 678.01:54+678.674

### ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭФИРОВ ПАРАМАГНИТНЫМИ ПРОДУКТАМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНТРАЦЕНА С СЕРОЙ

**[С. И. Басс], И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк,  
Б. М. Коварская, А. А. Берлин**

Ранее было установлено, что парамагнитные продукты термической обработки антрацена являются эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции полиэтилентерефталата [1]. Согласно существующим представлениям [2, 3], высокие стабилизирующие эффекты, вызываемые этими продуктами, обусловлены, с одной стороны, наличием в них диамагнитных соединений с большим числом конденсированных ядер, характеризующихся сравнительной легкостью возбуждения в триплетное состояние. С другой стороны, присутствие в этих продуктах парамагнитных частиц (ПМЧ) активирует  $S \rightarrow T$  переходы в комплексующихся с ними диамагнитных молекулах указанного выше строения, увеличивая тем самым реакционную способность последних по отношению к радикалам, ответственным за развитие окислительных процессов.

Исходя из этих представлений, казалось интересным исследовать продукты термической обработки смесей антрацена с серой. Известно, что взаимодействие антрацена с серой при  $300^\circ$  в отсутствие воздуха приводит к образованию парамагнитных полимеров с полупроводниковыми свойствами, обладающих, предположительно, структурой [4]:



Наличие в этих продуктах более развитой (по сравнению с антраценом) системы сопряжения, включающей неподеленные электронные пары атомов серы, должно приводить к их более высокой ингибирующей активности. Кроме того, эти соединения представляют интерес и с точки зрения возможности проявления синергических эффектов, как это наблюдалось ранее при ингибиции окисления полиэтилена аценами в сочетании с сульфидами [5] или парафиновых углеводородов продуктами термообработки антрацена также в сочетании с сульфидами [6].

Мы исследовали продукты взаимодействия антрацена с серой (AS) в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции различных полимеров. AS получали термообработкой смесей антрацена с серой в аргоне при 300°. В зависимости от длительности термообработки получали парамагнитные продукты темного цвета, характеризующиеся сигналом

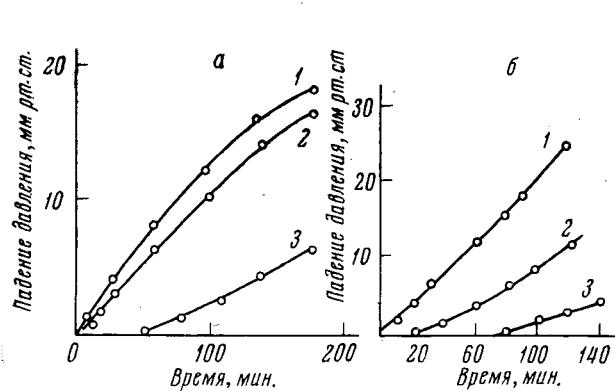


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика окисления: а — ПЭТФ ( $260^{\circ}$ ,  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст., б — ПТГФ ( $120^{\circ}$ ,  $P_{O_2} = 220$  мм рт. ст.):

1 — без ингибитора; 2 — с 2% AS-3; 3 — с 2% AS-9

Рис. 2. Кинетика накопления ПМЧ в продуктах взаимодействия антрацена с серой (исходное мольное соотношение 1 : 2) при прогреве в аргоне при  $300^{\circ}$  (1) и эффективность этих продуктов в качестве стабилизаторов окисления ПК при  $270^{\circ}$  и  $P_{O_2} = 650$  мм рт. ст. (2)

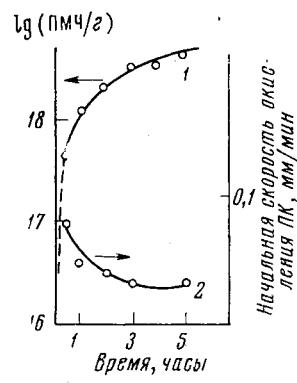


Рис. 2

ЭПР в виде узкого синглета с  $g$ -фактором свободного электрона, т. е. аналогичным наблюдавшемуся для большинства соединений с системой сопряжений и, в частности, для термообработанного в отсутствие воздуха антрацена [7] (табл. 1).

В качестве объектов исследования были выбраны политетрагидрофuran (ПТГФ) с молекулярным весом 1600, полиэтилентерефталат (ПЭТФ) с молекулярным весом 20 000, поликарбонат (ПК) на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана с молекулярным весом 36 000.

Окисление проводили в установке для опытов в статических условиях. Об эффективности стабилизаторов судили по падению давления в системе. Стабилизаторы вводили из раствора в бензоле.

Для поглощения летучих, выделяющихся при термоокислении, в холодной части реакционного сосуда помещали NaOH.

На рис. 1, а и б приведены кинетические кривые поглощения кислорода при окислении ПЭТФ и ПТГФ в присутствии продуктов AS-3 и AS-9 (время прогрева антрацена с серой в обоих случаях одинаково). Как видно из рисунков, эти продукты обладают различной ингибирующей активностью. Продукт AS-9, полученный при мольном соотношении антрацена : сера, равном 1 : 2, оказался более эффективным, поэтому в дальнейшем работали с продуктами, полученными при этом соотношении.

Таблица 1

Характеристика продуктов взаимодействия антрацена с серой

Продукт	Мольное соотношение антрацен : сера	Время нагревания в аргоне при $300^{\circ}$ , часы	Содержание ПМЧ в 1 г продукта
AS-3	1: 4	2	$2,5 \cdot 10^{18}$
AS-10	1: 2	0,5	$5 \cdot 10^{17}$
AS-12	1: 2	1	$1,3 \cdot 10^{18}$
AS-9	1: 2	2	$2 \cdot 10^{18}$
AS-8	1: 2	3	$3 \cdot 10^{18}$
AS-11	1: 2	4	$3 \cdot 10^{18}$
AS-1	1: 2	5	$4 \cdot 10^{18}$

Поскольку ранее было показано [7], что ингибирующая активность продуктов термообработки антрацена в существенной степени определяется содержанием ПМЧ, представлялось интересным установить зависи-

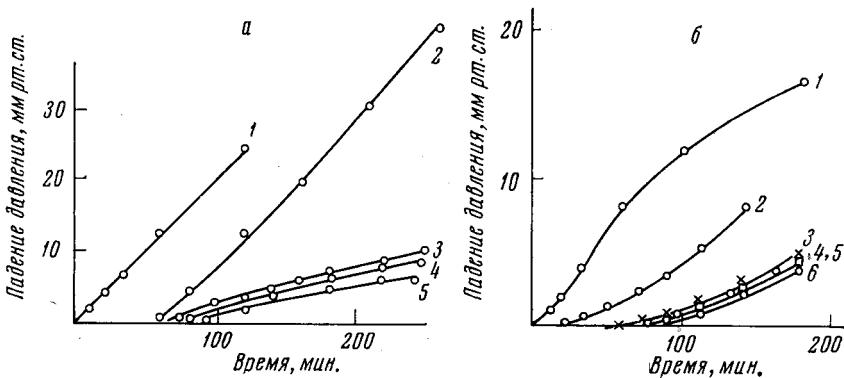


Рис. 3. Кинетика окисления: а — ПТГФ; б — ПЭТФ:

а: 1 — без ингибитора; 2 — с AS-10 (0,5 вес.%); 3 — с AS-9 (0,5 вес.%); 4 — с AS-12 (0,5 вес.%); 5 — с AS-8 (0,5 вес.%); 120°,  $P_{O_2} = 200$  мм рт. ст.; б: 1 — без ингибитора; 2 — с AS-10 (1 вес.%); 3 — с AS-12 (1 вес.%); 4 — с AS-9 (1 вес.%); 5 — с AS-8 (1 вес.%); 6 — с AS-1 (1 вес.%); 260°,  $P_{O_2} = 400$  мм рт. ст.

смость эффективности продуктов AS от длительности термообработки, приводящей к образованию продуктов с различным содержанием ПМЧ.

На рис. 2 показана зависимость содержания ПМЧ от времени прогрева антрацена с серой (исходное мольное соотношение 1 : 2) при 300°

в атмосфере аргона. Очевидно, основное количество парамагнитных центров накапливается в продуктах в течение первого часа. Дальнейшее нагревание мало сказывается на содержании ПМЧ.

Продукты с различным содержанием ПМЧ исследовали в качестве ингибиторов окисления ПТГФ, ПЭТФ и ПК (рис. 3 и 4). Как следует из этих рисунков, увеличение содержания ПМЧ от  $10^{17}$  г до  $10^{18}$  г значительно повышает эффективность продуктов AS, что особенно заметно при сравнительно низких температурах (120°) при ингибировании термоокисления ПТГФ. Дальнейшее увеличение содержания ПМЧ (в изученных пределах) практически не сказывается на ингибирующей активности продуктов.

Таким образом, существует известная корреляция между содержанием парамагнитных центров, определяемым длительностью прогрева смеси антрацена с серой, и эффективностью полученных продуктов в качестве ингибиторов окисления (рис. 2).

Приведенные на рис. 4 кривые показывают, что при стабилизации ПК продукты взаимодействия антрацена с серой, содержащие  $\sim 10^{18}$  ПМЧ/г, значительно более эффективны, чем используемые на практике

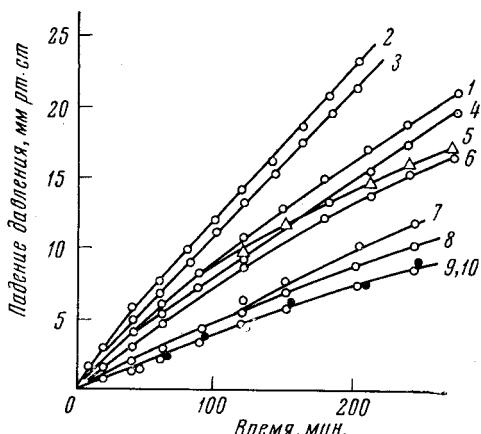


Рис. 4. Кинетика окисления ПК:

1 — без ингибитора; 2 — с серой (0,5 вес.%); 3 — с неозоном Д (2 вес.%); 4 — с 22-46 (2 вес.%); 5 — с 2 вес.% смеси антрацена с серой (мольное отношение 1 : 2); 6 — с AS-10 (2 вес.%); 7 — с AS-12 (2 вес.%); 8 — с AS-9 (2 вес.%); 9 — с AS-8 (2 вес.%); 10 — с AS-1 (2 вес.%); 270°,  $P_{O_2} = 650$  мм рт. ст.

содержанием парамагнитных центров, определяемым длительностью прогрева смеси антрацена с серой, и эффективностью полученных продуктов в качестве ингибиторов окисления (рис. 2).

Приведенные на рис. 4 кривые показывают, что при стабилизации ПК продукты взаимодействия антрацена с серой, содержащие  $\sim 10^{18}$  ПМЧ/г, значительно более эффективны, чем используемые на практике

Таблица 2

## Характеристика фракций продукта AS-8.

Продукт	Содержание ПМЧ в 1 г	Элементарный состав, %			Цвет	Растворимость в	
		C	H	S		бензоле	метаноле
AS - 8A	$0,2 \cdot 10^{17}$	83,78	4,23	11,6	Оранжевый	+	+
AS - 8B	$10^{17}$	76,45	3,45	20,53	Темно-красный	+	-
AS - 8C	$4 \cdot 10^{18}$	69,85	2,79	26,42	Черный	-	-

стабилизаторы: фенил-β-нафтиламин (неозон Д) и 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.-бутилфенол) (стабилизатор 22—46).

Характерно, что элементарная сера не только не ингибирует окисление поликарбоната, но даже ускоряет его. Весьма незначительным

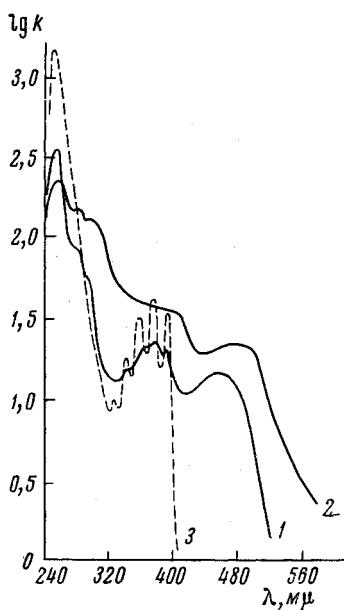


Рис. 5

Рис. 5. УФ-спектры раствора в  $\text{CHCl}_3$ :

1 — AS-8A; 2 — AS-8B; 3 — антрацен

Рис. 6. Кинетика окисления ПК:

1 — без ингибитора; 2 — с AS-8C (2 вес.%); 3 — с AS-8A (2 вес.%); 4 — с AS-8B (2 вес.%)

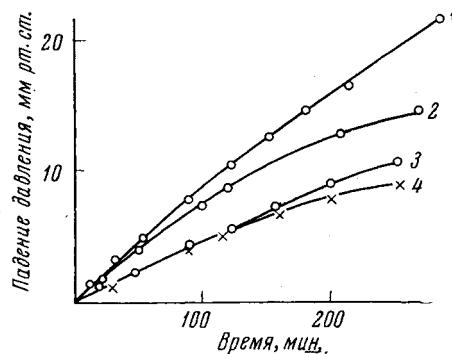


Рис. 6

ингибирующим действием обладают и не подвергнутые термической обработке антрацен и его смеси с серой. Это свидетельствует о том, что ответственными за наблюдаемые эффекты являются, по-видимому, серу-содержащие высококонденсированные ароматические соединения с развитой системой сопряжения, активированные присутствующими в них ПМЧ.

Поскольку наиболее эффективным оказался продукт AS-8, интересно было попытаться установить в первом приближении основные факторы, определяющие его ингибирующую активность. С этой целью мы исследовали в качестве антиоксидантов отдельные растворимые фракции, выделенные из продукта AS-8.

Фракционирование проводили следующим образом: суммарный продукт AS-8 подвергали сублимации в вакууме при нагревании до  $150^\circ$  с целью

удаления непрореагированного антрацена. Затем из остатка извлекали часть растворимую в бензоле (нерасторимый остаток — фракция AS-8C). Бензольный раствор обрабатывали металлической ртутью для связывания элементарной серы. Затем этот раствор обрабатывали метанолом, выпадающий осадок отделяли и экстрагировали метанолом, получая после высушивания фракцию AS-8B. Остаток после испарения маточной жидкости (бензольно-метанольного раствора) составлял фракцию AS-8A (табл. 2).

УФ-спектры растворимых фракций AS-8A и AS-8B (рис. 5) свидетельствуют о появлении в них (по сравнению с антраценом) нового длинноволнового максимума при одновременном исчезновении полос, характерных для самого антрацена. С увеличением содержания связанной серы интенсивность этой полосы поглощения возрастает. Это, по-видимому, указывает на то, что в этих продуктах действительно присутствуют спицые серными мостиками антраценовые ядра, т. е. структуры с более развитой, по сравнению с исходным антраценом, системой сопряженных связей.

Таблица 3

**Изменение удельной вязкости 0,5%-ного раствора ПК в метиленхлориде при термоокислительной деструкции ингибионного и неингибионного ПК**

(270°,  $P_{O_2} = 500 \text{ мм рт. ст.}$ )

Время нагревания, мин.	Неингибионный ПК	ПК в присутствии 2 вес.% продукта AS-8B
0	0,32	0,32
30	0,18	0,28
45	0,16	0,27

нитных центров в исследованных фракциях не является фактором, однозначно определяющим их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Существенными факторами, по-видимому, являются также природа и соотношение различных продуктов сульфидирования антрацена, присущих отдельным фракциям и в нефракционированном продукте, а также их совместимость в изученных условиях с полимерами. Эти вопросы, тесно связанные с выяснением детального механизма действия данных систем, требуют специального дополнительного исследования.

Наряду с оценкой эффективности продуктов AS по торможению окисления в работе проводилось исследование их влияния на изменение молекулярного веса ПК при его термоокислительной деструкции.

Как следует из приведенных данных (табл. 3), вязкость ПК, подвергнутого нагреванию при 270° и давлении кислорода 500 мм рт. ст., за 45 мин. падает на 50 %. За это же время вязкость ПК, ингибионного продуктом AS-8B, падает только на 15 %. Полученные данные свидетельствуют о том, что продукты, получаемые при термической обработке смесей антрацена с серой, являются эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции полиэфиров и, в частности, ПК. Дальнейшие исследования, очевидно, позволят рассмотреть механизм ингибионного действия этих соединений, исходя из представлений, изложенных в начале настоящей работы.

### Выводы

1. Продукты взаимодействия антрацена с серой исследовались в качестве ингибиторов термоокислительной деструкции политетрагидрофурана, полиэтилентерефталата, поликарбоната.

2. Увеличение содержания парамагнитных частиц в продуктах повышает их ингибионную активность.

3. При термоокислительной деструкции поликарбонатов продукты взаимодействия антрацена с серой являются более эффективными ингибиторами, чем фенил-β-нафтиламин и 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет.бутил-фенол.

4. Исследование ингибирующей активности различных фракций продуктов взаимодействия антрацена с серой показало, что существенными факторами, определяющими их эффективность, являются соотношения различных продуктов сульфирования антрацена, а также их совместимость с полимером.

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
17 XII 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, И. А. Новоселова, А. А. Берлин, С. И. Басс и др., Пласт. массы, 1965, № 2, 45.
2. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962; № 12, 881; Изв. АН СССР, серия химич. 1965, 59.
3. С. И. Басс, Диссертация, 1964.
4. М. Вогненго, Materie Plast. ed. Elastomeni, 29, 43, 1963.
5. W. F. Hawkins et al., J. Polymer Sci., 28, 439, 1958; Chem. Ind., 1960, 1022; Chem. Engng. News, 38, 50, 1960; J. Polymer Sci., A1, 3489, 1963.
6. С. И. Басс, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 39, 2565, 1965.
7. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.

---

#### INHIBITION OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYESTERS BY PARAMAGNETIC PRODUCTS OF ANTHRACENE INTERACTION WITH SULPHUR

**S. I. Bass, I. I. Levantovskaya, G. V. Dralyuk, B. M. Kovarskaya,  
A. A. Berlin**

#### Summary

The products of anthracene interaction with sulphur (AS) are studied as inhibitors of thermooxidative degradation of polytetrahydrofuran, polyethyleneterephthalate, polycarbonate. The increase of paramagnetic particles (PMP) in AS enhances their inhibiting activity. AS is more effective inhibitor of thermooxidation than phenyl- $\beta$ -naphthylamine and 2,2'-methylene-bis-4 methyl-6-tert-butylphenol. Among the factors determining the efficiency of different fractions of AS together with PMP content is also the ratio of different products of anthracene sulphonation and their compatibility with polymer.