Том (А) XI ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1969 № 10

УДК 678.01:54:678.55

ОСОБЕННОСТИ ТОРМОЖЕНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ

Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников

Полиоксиметилены (ПОМ) относятся к такого типа полимерам, которые нельзя перерабатывать в изделия без дополнительной стабилизации. Температурный интервал переработки 190—220° характерен быстрым протеканием окислительно-деструктивных процессов и деполимеризации ПОМ. Наложение этих процессов приводит к разложению полимера, сводящемуся к падению веса образца и обильному выделению формальдегида. Такое разложение [1] в равной мере характерно и для блокированного ацетилированием гомополимера формальдегида (ПФА) и для сополимера триоксана с диоксоланом (СТД) — полимеров формальдегида, имеющих основное практическое применение.

В настоящее время известно, что практически все ингибиторы, используемые для подавления термоокислительной деструкции каучуков и пластиков, применимы для стабилизации ПОМ. Об этом свидетельствует большое количество патентных данных, охватывающих фенолы [2], амины [3], серусодержащие соединения [4], соли металлов переменной валентности [5] и ряд других соединений, и ограниченное число публикаций [6—8]. В большинстве случаев эти данные посвящены исследованию влияния стабилизирующих добавок на скорость термоокислительного разложения ПОМ, приводятся соображения о применимости добавок для практических целей. Лишь в отдельных работах [9] делается попытка раскрыть механизм действия антиоксидантов в термоокислительной деструкции ПОМ. Поэтому вполне естественной была постановка настоящего исследования, имевшего целью выяснить направление действия антиоксидантов разных классов и особенностей их поведения в условиях окисления ПОМ, осложненного деполимеризацией. Настоящая работа является продолжением [1], где исследовано окисление ПОМ и рассмотрены отдельные примеры подавления этого процесса.

Было исследовано ингибированное окисление ПФА, полученного полимеризацией газообразного формальдегида и имевшего молекулярный вес ~80 000, а также СТД, полученного сополимеризацией триоксана с 2,5% диоксолана. В качестве ингибиторов использованы нафтолы, некоторые моно- и бифенолы, различные амины, меркаптаны, сульфенамиды и сульфиды. Исследовано влияние соединений на скорость разложения ПОМ в процессе ингибированного окисления, на скорость падения молекулярного веса, характер образующихся осколков макромолекул и их термическую стойкость. Исследовано расходование ингибиторов по ходу процесса и в ряде случаев — продукты их превращения.

Использованы методы, принятые в работе [1]. Специфические методы исследования мы будем характеризовать по мере изложения. Для решения отдельных задач прибегали к инициированному окислению. В качестве инициатора использовали азодиизобутиронитрил (АДБН). Температурный интервал 160—220° для обычного окисления, 80—100° — для инициированного. В зависимости от задачи исследования изменяли давление кислорода в системе от 5 до 760 *мм* рт. ст.

Общая картина разложения при окислении ингибированного ПОМ представлена на рис. 1, где рассмотрен пример разложения СТД на воздухе при 220° в присутствии различных концентраций N-фенил-β-нафтиламина. Для ПОМ, имеющих частично незащищенные концевые группы, в начале окислительного разложения наблюдается быстрое разложение до величины S — происходит деполимеризация макромолекул с гидроксильными концевыми группами. По этой величине обычно судят о полноте блокирования ПОМ. Для полностью блокированных полимеров $S = 0$. Однако на практике величина S составляет 0,2—2% от веса полимера. Затем наблюдается медленное разложение ПОМ со скоростью W, которое по истечении периода индукции τ автоускоряется. Величина периода индукции τ зависит, главным образом, от эффективности ингибитора, его концентрации, температуры и давления кислорода. Скорость разложения W изменяется с природой антиоксиданта, его концентрацией, температурой и резко зависит от характера концевой группы ПОМ. На рис. 2 для ПФА и СТД такая зависимость продемонстрирована на примере 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-трет.бутил)фенола (22-46). Отчетливо

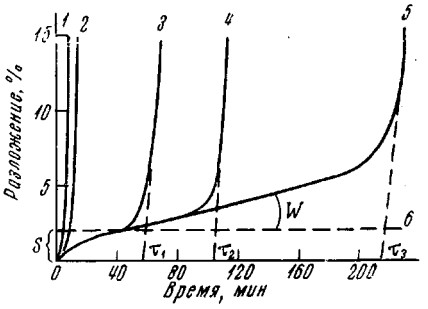


Рис. 1. Разложение СТД на воздухе при 220° в присутствии различных концентраций N-фенил-β-нафтиламина:

1 — 0; *2* — 0,001; *3* — 0,005; *4* — 0,01; *5* — 0,05 *моль/кГ*; *6* — разложение полимера без ингибитора при 220° в вакууме

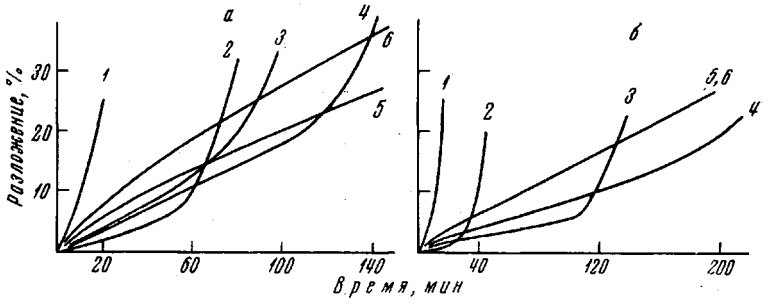


Рис. 2. Разложение ПФА (*а*) и СТД (*б*) на воздухе при 220° в присутствии различных концентраций 22-46:

а: *1* — 0; *2* — 0,01; *3* — 0,03; *4* — 0,05; *5* — 0,1; *6* — 0,3 *моль/кГ*; *б*: *1* — 0; 0,001; *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,3; *6* — 0,5 *моль/кГ*

видно, что для ПФА величина W сильно изменяется с концентрацией антиоксиданта. Аналогичная картина наблюдается и для других антиоксидантов.

Как видно из рисунка, кинетическая картина разложения ингибированного ПОМ при окислении характерна рядом особенностей и, в первую очередь, заметной скоростью разложения в течение периода индукции.

Ниже мы рассмотрим отдельные реакции, осуществляемые антиоксидантами в процессе термоокислительной деструкции ПОМ.

Взаимодействие антиоксидантов со сложноэфирными и гидроксильными группами ПОМ. Многие антиоксиданты являются химически активными по отношению к сложноэфирной концевой группе ПФА [10]. В связи с этим в работе было исследовано влияние ряда антиоксидантов на термическое разложение СТД, ПФА, ПОМ-ОН (ПОМ с гидроксильными концевыми группами) и ПОМ с метоксильными концевыми группами.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что все исследованные антиоксиданты вызывают разложение полимера с ацетатными и ускоряют деполимеризацию ПОМ с гидроксильными концевыми группами. Глубина и скорость разложения ПФА возрастают с ростом концен-

трации ингибитора и температуры. Характерно, что при этом не происходит изменения молекулярного веса полимера.

Как видно, ни в одном из исследованных случаев не было зафиксировано разложения СТД, имеющего концевую группу с полуацетальной связью, или ПОМ, имеющего концевую $\sim OCH_3$-группу. При окислении ПОМ происходит разрыв макромолекулы с образованием осколков с фор-

Влияние ингибиторов на концевые группы ПОМ

Ингибитор	Концентрация ингибитора, *моль/кг*	Термическая стойкость, %; условия опыта				
		ацетилированный ПФА, 220°, гелий	ПФА с метоксильными концевыми группами, 220°, гелий	ПФА с гидроксильными концевыми группами, 170°, гелий	СТД, 220°, гелий	окисленный при 160° СТД, 220°, гелий
Полимер без ингибитора	—	2,5	26,5	31,2	1,8	13,8
α-Нафтол	0,10	26,1	26,8	49,8	1,9	—
	0,01	13,8	—	—	—	—
	0,001	6,5	—	—	—	—
β-Нафтол	0,10	34,6	26,3	73,0	1,8	—
	0,01	14,2	—	—	—	—
бис-(Оксинафтил)метан	0,10	32,1	26,7	71,2	1,8	21,1
	0,01	20,0	—	—	—	—
22-46	0,10	21,7	26,7	54,4	1,8	21,1
	0,05	15,8	—	45,4	—	—
	0,01	—	—	45,1	—	19,3
2-Ацето-1-нафтол	0,10	9,2	—	61,2	1,8	—
α-Нафтиламин	0,10	7,0	27,1	59,6	1,8	—
	0,01	6,2	—	—	—	—
Дифениламин	0,10	5,8	26,7	48,8	1,8	—
	0,01	3,7	—	—	—	—
N-(Бензимидазолил-2-метилмеркапто)пиперидин	0,05	2,5	—	52,7	1,8	42,7
2-Меркаптобензимидазол	0,05	2,5	—	43,6	1,3	26,0
4,4′-Метилен-*бис*-(2,6-дитрет.бутил)фенол	0,10	11,3	—	—	—	—
	0,05	6,8	—	—	—	—
	0,025	6,0	—	—	—	—
1,3,5-Триметил-2,4,6-(4′-окси-3′,5′-дитрет.бутилбензил)бензол	0,06	7,8	—	—	—	—
	0,03	3,6	—	—	—	—
	0,015	2,5	—	—	—	—
Полный эфир β-(4-окси-3,5-дитрет.бутилфенил)пропионовой кислоты и пентаэритрита	0,1	5,3	—	—	—	—
	0,05	4,8	—	—	—	—
	0,025	4,7	—	—	—	—

миатными и гидроксильными концевыми группами. По отношению к этим группам антиоксиданты являются реакционноспособными. В работе показано, что после непродолжительного окисления СТД, когда несколько падают его молекулярный вес и термическая стойкость, антиоксиданты приводят к увеличению скорости и глубины разложения осколков.

На сложноэфирные и гидроксильные концевые группы ПОМ в ряде случаев оказывают влияние также продукты окисления антиоксидантов. Так, например, сульфенамид-N-(бензимидазолил-2-метилмеркапто)пиперидин и 2-меркаптометилбензимидазол сами непосредственно не оказывают влияния на сложноэфирную группу. Однако продукты их окисления вызывают резкое разрушение ацетатной группы ПФА. При проведении этих опытов сульфенамид окислялся гидроперекисью (полученной при окислении полипропилена), а меркаптан — молекулярным кислородом.

Мы не исследовали продукты реакции антиоксидантов со сложноэфирными группами ПОМ. Однако по аналогии с известными из литературы данными можем предположить, что амины будут вызывать аммонолиз сложноэфирной группы аналогично тому, как это происходит под действием аммиака [11]. При этом на конце макромолекулы может образоваться гидроксильная группа, которая приведет к деполимеризации.

Что же касается фенолов, то они, очевидно, будут вызывать реакцию переэтерификации, в результате которой ПОМ также приобретет гидроксильную концевую группу.

Характерно, что реакционная способность фенолов по отношению к сложноэфирной группе ПОМ падает с увеличением степени экранирования гидроксила фенола. Это отчетливо видно из данных по действию нафтолов и экранированных фенолов (см. таблицу). Такое свойство фенолов наряду с их эффективностью следует учитывать при решении вопросов практической стабилизации, особенно ПФА, несмотря на то, что заметный эффект воздействия антиоксидантов наблюдается при значительных концентрациях и высоких температурах.

Взаимодействие антиоксидантов с формальдегидом. Образование осколков макромолекулы с гидроксильными концевыми группами в результате окислительной деструкции цепи ПОМ приводит при температурах выше 160° к деполимеризации с обильным выделением газообразного формальдегида. Естественно, образование такого реакционноспособного продукта не проходит бесследно для антиоксидантов, и многие из них вступают с формальдегидом в химическое взаимодействие. В одной из наших работ [12] было показано, что основным путем расходования α-нафтола в ингибированном процессе окисления СТД является его реакция с формальдегидом. Торможение же процесса окисления при этом осуществляется не α-нафтолом, а продуктом его взаимодействия с формальдегидом.

В настоящей работе эти выводы были подтверждены на примере окисления ПФА, ингибированного α-нафтолом. Однако α-нафтол, реагируя с формальдегидом, образует смолообразные продукты, структуру и состав которых установить не удалось. Вероятно, присоединение формальдегида к α-нафтолу осуществляется в β-положение, поскольку замещение атома водорода в этом положении «запрещает» протекание реакции с формальдегидом. Так, 2-ацето-1-нафтол, обладающий сравнительно высокими ингибирующими свойствами, в окислительной деструкции СТД и ПФА постепенно расходуется в течение периода индукции и не вступает во взаимодействие с CH_2O. Последнее было подтверждено исследованием его УФ-спектров по ходу протекания процесса. Помимо того, его реакцию с формальдегидом в модельных условиях осуществить не удалось.

В ингибированном окислении СТД и ПФА было подробно исследовано поведение β-нафтола, для которого известно, что реакция с формальдегидом приводит к образованию *бис*-(оксинафтил)метана [13]:

$$CH_2O + 2C_{10}H_7OH \rightarrow CH_2\begin{matrix} \diagup C_{10}H_6OH \\ \diagdown C_{10}H_6OH \end{matrix}$$

При торможении окислительного разложения ПОМ β-нафтол проявляет себя как ингибитор средней силы. При введении в полимер он обеспечивает значительный период индукции, задерживает падение молекулярного веса. Однако, как и в случае α-нафтола, β-нафтол расходуется в первый момент времени, реагируя с формальдегидом и образуя при этом *бис*-(оксинафтил)метан. Основные данные описываемых опытов приведены на рис. 3. Анализ на содержание β-нафтола проводили люминесцентным методом после извлечения его из полимера возгонкой в вакууме. Соответствующие данные для *бис*-(оксинафтил)метана получены спектрофотометрически после экстракции из полимера диметилформамидом. В работе была

проведена идентификация продукта взаимодействия β-нафтола с формальдегидом; продукт был получен встречным синтезом. Сопоставление продуктов производили по физико-химическим константам и по хроматографической и спектральной идентичности.

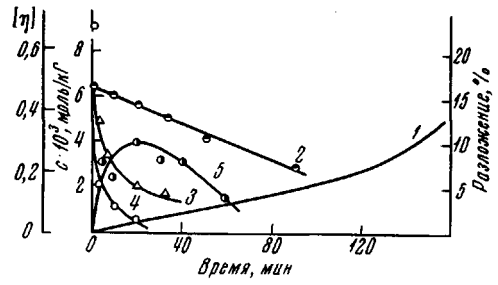


Рис. 3

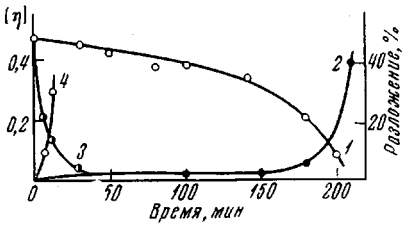


Рис. 4

Рис. 3. Термоокислительная деструкция СТД при 220°, давлении O_2 500 *мм* рт. ст., ингибированного 0,1 *моль/кГ* β-нафтола:

1 — разложение; изменение характеристической вязкости полимера: *2* — с ингибитором, *3* — без ингибитора; *4* — расход β-нафтола; *5* — накопление и расход *бис*-(оксинафтил)метана

Рис. 4. Термоокислительная деструкция СТД при 200° и давлении O_2 500 *мм* рт. ст. в присутствии 0,05% продукта взаимодействия α-нафтиламина с формальдегидом

Изменение характеристической вязкости: *1* — ингибированного и *3* — неингибированного полимеров; выделение формальдегида: *2* — в присутствии ингибитора; *4* — без ингибитора. Здесь и на рис. 5, 6, 10 *c* — концентрация ингибитора

Подобно нафтолам в реакцию взаимодействия с формальдегидом в процессе окисления ПОМ вступают амины. В работе было проведено подробное исследование превращения α-нафтиламина и дифениламина. Для обоих антиоксидантов по кинетике их расходования при разложении ПОМ в отсутствие кислорода зафиксировано образование смолообразных продуктов. Такие продукты были выделены, исследована их ингибирующая эффективность. Продукт взаимодействия α-нафтиламина с формальдеги-

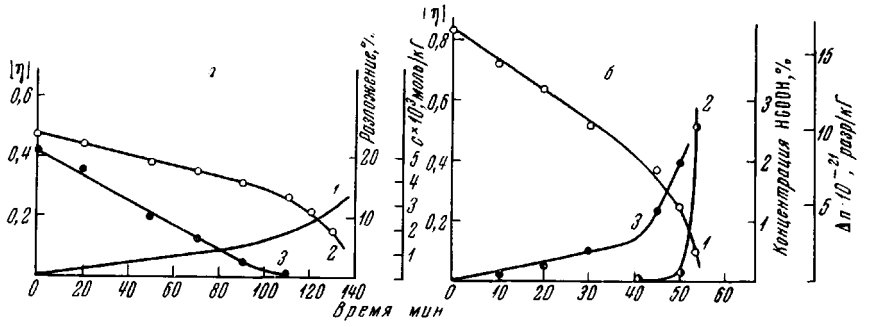


Рис. 5. Термоокислительная деструкция СТД (*а*) и ПФА (*б*) при 220° в присутствии 0,052 *моль/кГ* 22-46

а: *1* — разложение; *2* — изменение характеристической вязкости; *3* — расход 22-46; *б*: *1* — изменение характеристической вязкости; *2* — накопление муравьиной кислоты; *3* — изменение числа разрывов макромолекулы. Δ*n* — число разрывов

дом, как видно из рис. 4, проявляет высокую ингибирующую эффективность. Эффективность продукта конденсации дифениламина с формальдегидом выражена менее ярко. Исходный дифениламин в этом случае эффективней продукта его реакции.

Таким образом, взаимодействие антиоксидантов с формальдегидом в процессе окисления ПОМ играет существенную роль, поскольку может приводить как к образованию соединений, обладающих более высокой эффективностью, так и к снижению эффективности исходного соединения.

Торможение окисления ПОМ. Как мы видели, антиоксиданты фенольного и аминного типа тормозят окислительное разложение ПОМ. Такие соединения являются ингибиторами радикально цепных процессов окисления. Поскольку термоокислительная деструкция сопряжена с образованием большого количества газообразного формальдегида, процессы непосредственного окисления в обычных условиях выделить бывает трудно.

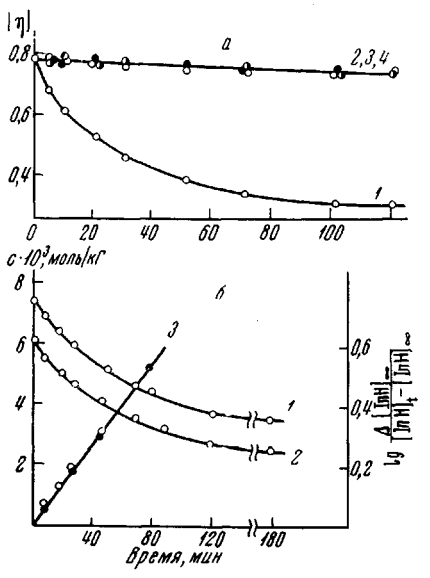


Рис. 6. Изменение характеристической вязкости ПФА (*а*) и расход ингибитора (*б*) в инициированном АДБН (0,1 *моль/кГ* при 80° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст.) окислении в присутствии α-нафтола:

а — изменение характеристической вязкости полимера: *1* — без ингибитора; *2* — с 0,073; *3* — 0,061 *моль/кГ*; *4* — в вакууме без ингибитора; *б*: *1*, *2* — расход α-нафтола; *3* — спрямление кривых в координатах $\lg \frac{\Delta[InH]_\infty}{[InH]_t[InH]_\infty}$

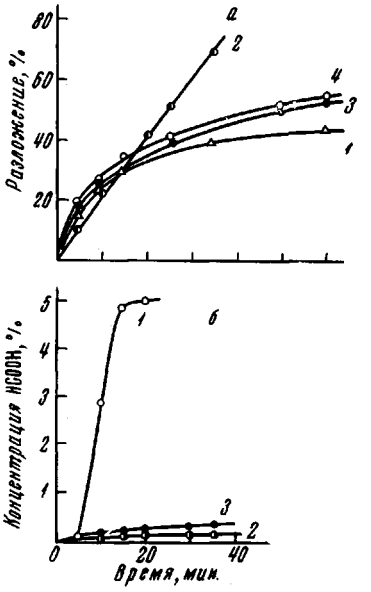


Рис. 7. Ингибированная 22-46 и ДЛТДП термоокислительная деструкция ПФА с гидроксильными концевыми группами при 178°:

а — разложение ПФА-ОН в атмосфере: *1* — He; *2* — O_2; *3* — O_2 с 0,1 *моль/кГ* ДЛТДП; *4* — O_2 с 0,005 *моль/кГ* 22-46; *б* — накопление муравьиной кислоты: *1* — в неингибированном окислении; *2* — 0,1 *моль/кГ* ДЛТДП; *3* — 0,005 *моль/кГ* 22-46

Поэтому для установления направления действия антиоксидантов в некоторых случаях мы выбирали такие условия проведения процесса, когда окисление не сопровождалось деполимеризацией. Такие условия, как показано в работе [1], могут быть достигнуты при малых давлениях кислорода (не более 25 *мм* рт. ст.) и температурах 180—190° и в инициированном окислении при температурах не более 100°. В работе исследовано влияние антиоксидантов различных классов на скорость и глубину снижения молекулярного веса при окислении ПОМ. Обращает на себя внимание некоторое различие в последствиях, которые вызывают антиоксиданты, имеющие подвижный атом водорода в функциональной группе и антиоксиданты, не имеющие подвижного атома водорода.

Фенолы, нафтолы, амины, меркаптаны имеют функциональную группу с подвижным атомом водорода. Такие соединения в обычных условиях окисления на длительное время задерживают падение молекулярного веса полимера и тем более, чем выше концентрация ингибитора.

Как правило, автоускорение разложения начинается с началом ускорения деструкции цепи макромолекулы. Именно с этого момента наблюдается заметное образование муравьиной кислоты. Отметим, что к этому

периоду развития процесса антиоксидант практически полностью расходуется. Для примера на рис. 5 приведены данные для ингибированного антиоксидантом 22-46 СТД и ПФА.

В инициированном АДБН окислении ПФА при 80° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст. было показано, что при значительных концентрациях ингибитора (0,05—0,1 *моль/кГ*) разрыв цепи практически отсутствует. Соответствующие экспериментальные данные представлены на рис. 6, *а*. В процессе ингибирования антиоксидант расходуется. Из кинетической кривой расходования ингибитора (рис. 6, *б*), используя разработанный в [14] вариант метода ингибиторов для жидкофазных реакций применительно к твердым полимерам, найдена константа скорости инициирования ($k_и = \sim 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$), вычисленная по начальной скорости расхода ингибитора, в предположении, что на одной молекуле ингибитора гибнут два радикала. По кинетике расходования ингибиторов (In) (при проведении опыта до полного израсходования инициатора) может быть найдена константа распада инициатора $k_р$ из графика зависимости величины

$$\lg \frac{[\Delta \mathrm{InH}]_\infty}{[\mathrm{InH}]_t - [\mathrm{InH}]_\infty} \quad \text{от} \quad t.$$

Из соотношения $k_и$ и $k_р$ была определена вероятность выхода радикалов в объем, оказавшаяся равной $\beta = \sim 0{,}04$.

Величина β также близка к соответствующим значениям, найденным в работе [14] для инициированного АДБН окислении полистирола в присутствии α-нафтола. В условиях инициированного окисления ПФА при 80° мы исследовали изменение числа разрывов цепи макромолекулы по ходу окисления в неингибированном процессе и расход α-нафтола в ингибированном процессе, когда разрыв цепи практически не происходит.

Изменение числа разрывов цепи макромолекулы и расходование ингибитора в инициированном окислении ПФА при 80° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст. приведены ниже.

Время отбора пробы, мин.	10	20	30	50	70	120
Число разрывов цепи в неингибированном процессе (число разрывов/*кГ*)	$12{,}2 \cdot 10^{21}$	$23{,}5 \cdot 10^{21}$	$33{,}5 \cdot 10^{21}$	$56{,}3 \cdot 10^{21}$	$83{,}0 \cdot 10^{21}$	$94{,}0 \cdot 10^{21}$
Расход α-нафтола в ингибированном процессе (число молекул/*кГ*)	$3{,}0 \cdot 10^{20}$	$6{,}02 \cdot 10^{20}$	$7{,}2 \cdot 10^{20}$	$13{,}2 \cdot 10^{20}$	$15{,}6 \cdot 10^{20}$	$21{,}0 \cdot 10^{20}$

Если принять, что практически все радикалы погибают на молекулах ингибитора и на одной молекуле ингибитора гибнут два радикала, то

$$[\mathrm{InH}]_t = 2\beta [\text{И}]_t,$$

где $[\mathrm{InH}]_t$ и $[\text{И}]_t$ — концентрации инициатора и ингибитора в момент времени t соответственно. Сопоставление числа разрывов макромолекул ПФА по ходу ингибированного окисления и расхода α-нафтола в ингибированном процессе свидетельствует о том, что один радикал инициатора вызывает около 20 разрывов макромолекулы.

Это свидетельствует о радикально-цепном характере процессов, приводящих к разрыву макромолекулы. Подавление одного радикала, способного образовать новые активные центры, приводит к обрыву всей цепи превращений.

Процесс цепного разрыва макромолекул является неразветвленным процессом, о чем свидетельствует линейный ход изменения числа разрывов как в инициированном, так и в неинициированном при 200° процессах окисления.

Как видно из рис. 5, после израсходования ингибитора накопление разрывов цепи происходит с ускорением. Однако в этом случае деструкция цепи ПФА протекает главным образом под влиянием муравьиной кислоты (ацидолитически).

Таким образом, основная роль ингибиторов типа InH сводится к подавлению цепной реакции, приводящей к разрыву макромолекул ПОМ. Однако при малой концентрации ингибитора или по мере его расходования возрастает удельный вес процессов окисления осколков макромолекулы, имеющих $\sim OCH_2$ или $\sim OCH_2OH$ концевые группы. Осколок с группой $\sim OCH_2$ является источником накопления гидроперекисных групп, а окисление по $\sim OCH_2OH$ группе приводит к повышенному выходу муравьиной кислоты.

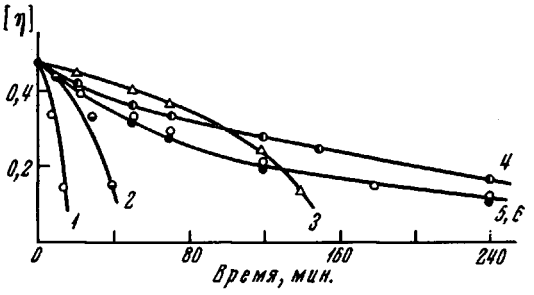


Рис. 8. Изменение характеристической вязкости СТД при 220° на воздухе в присутствии различных добавок 22-46: *1* — 0,001; *2* — 0,01; *3* — 0,05; *4* — 0,1; *5* — 0,3 и *6* — 0,5 *моль/кГ*

Характерно, что осколки, образующиеся при разрыве цепи макромолекулы ПФА в ингибированном InH процессе, имеют такую же термическую стойкость, как и осколки, образующиеся в неингибированном процессе. В работе сравнивалась термическая стойкость образцов ингибированного и неингибированного ПОМ, в которых при окислении достигалось одинаковое число разрывов. Это означает, что ингибитор вступая во взаимодействие с концевым перекисным радикалом, не изменяет характера образующейся концевой группы.

При торможении окисления осколков с концевой $\sim OCH_2OH$ группой ингибитор InH приводит к резкому сокращению выхода муравьиной кислоты. Так в опытах по окислению ПОМ-ОН антиоксидант 22-46 снижал выход HCOOH в 50—80 раз. При этом, как это видно из рис. 7, ингибитор подавляет процесс окисления и не влияет на скорость деполимеризации ПОМ-ОН. При достаточно высокой концентрации InH муравьиная кислота — продукт окисления — на протяжении некоторого времени практически совсем не образуется, а скорость деполимеризации ПОМ-ОН равна соответствующей скорости в отсутствие кислорода. Ингибиторы типа InH, как это видно из рис. 1, полностью не подавляют окислительное разложение ПОМ. Особенно сильно это проявляется при высоких (выше 200°) температурах. Некоторые ингибиторы, например, антиоксидант 22-46 (рис. 8), при больших концентрациях в течение периода индукции приводят даже к некоторому увеличению скорости снижения молекулярного веса и тем самым к возрастанию скорости разложения полимера.

При больших концентрациях InH, как это видно на рис. 8, автоускорения в разрыве цепи ПОМ не наблюдается до очень больших глубин разложения полимера (40—50%). Это является дополнительным доказательством того, что автоускорение разрывов цепи не происходит за счет вырожденных разветвлений при радикальном распаде перекисных соединений, как это предполагалось в работах [9, 15].

В химических реакциях, приводящих к подавлению окислительных процессов и вызывающих разрыв макромолекулы, для ингибиторов типа InH основную роль играет подвижный атом водорода функциональной группы. Свидетельством этого является резкое снижение ингибирующей

эффективности 2-меркаптобензимидазола при замещении атомов водорода в группах NH и SH этого соединения на метильный радикал. Данные опытов представлены на рис. 9. Аналогичное влияние для этих соединений наблюдалось при подавлении окисления полипропилена [16].

Ингибиторы, не имеющие подвижного атома водорода. Органические сульфиды и сульфенамиды также обладают сравни-

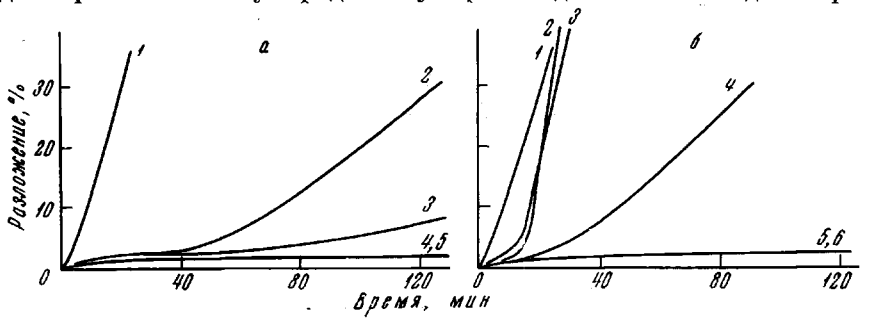
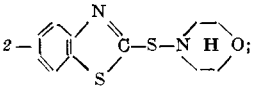
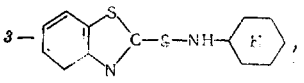
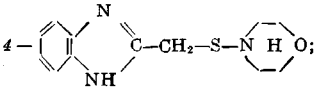
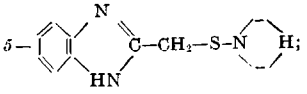
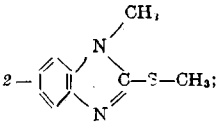
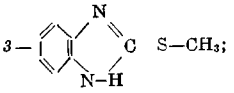
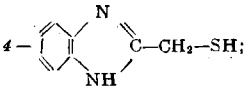
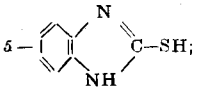
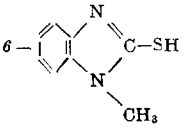


Рис. 9. Разложение СТД при 200° на воздухе в присутствии сульфенамидов (*а*) и меркаптанов (*б*):

а: *1*—чистый полимер; 2—  3— 

4—  5— 

б: *1*—чистый полимер; 2—  3— 

4—  5—  6— 

тельно высокой ингибирующей эффективностью. На рис. 9 и 10 показано, как отдельные представители таких соединений тормозят разложение и падение молекулярного веса ПОМ при окислении.

Характерной особенностью сульфидов является их способность восстанавливать гидроперекиси до соответствующих спиртов. Торможение деструкции цепи макромолекулы ПОМ органическими сульфидами, как предполагается в работе [1], сопряжено именно с разрушением гидроперекисных групп $\sim\overset{\overset{\displaystyle OOH}{|}}{O}CHO\sim$, термическое разложение которых вызывает разрыв цепи макромолекул.

В работе [1] мы отмечали, что при торможении падения молекулярного веса сульфидом по концентрации последнего существует верхний предел — при достижении определенной концентрации сульфида дальнейшего торможении цепи ПОМ не наблюдается. Роль сульфидов не ограничивается лишь торможением разрыва цепи макромолекулы. Они активно воздействуют также на гидроперекисную группу, образующуюся при окислении осколков макромолекулы с концевыми $\sim OCH_2$ и $\sim OCH_2OH$-группами. В первом случае они, разрушая $\sim OCH_2OOH$, образуют концевую гидроксильную группу, вследствие чего осколок частично теряет термическую стойкость. Из-за этого термическая стойкость ПОМ в ингибированном дилаурилтиодипропионатом (ДЛТДП) процессе окисления падает значительно быстрее, чем в неингибированном [1]. И, наконец, при тор-

можении окисления осколков с концевой $\sim OCH_2OH$-группой сульфиды приводят к резкому снижению выхода муравьиной кислоты (рис. 7).

Очевидно, по близкому механизму осуществляют ингибирование и сульфенамиды. Некоторые из них, в частности N-(бензимидазолил-2-меркапто)пиперидин (БМП), как видно из рис. 10, являются сильными антиоксидантами. Особенно сильно ингибирующий эффект сказывается на ПФА. Для сульфенамидов характерно полное израсходование к концу периода индукции.

Мы считаем, что сульфенамиды вступают во взаимодействие с гидроперекисными группами, образующимися в процессе окисления ПОМ. Это подтверждается торможением снижения молекулярного веса ПОМ и наличием верхнего предела по концентрации сульфенамида при торможении инициированного окисления.

Кроме того, в работе было установлено, что продукты окисления сульфенамида БМП спектроскопически идентичны с продуктами окисления БМП гидроперекисями полипропилена и отличны от продуктов окисления кислородом. Однако известно, что в условиях окисления под влиянием перекисных соединений сульфенамиды могут диссоциировать по S—N-связи и образовывать при этом меркаптан и амин, образование которых было доказано в [17]. Образующиеся продукты могут далее осуществлять торможение окисления ПОМ по механизму ингибиторов типа InH.

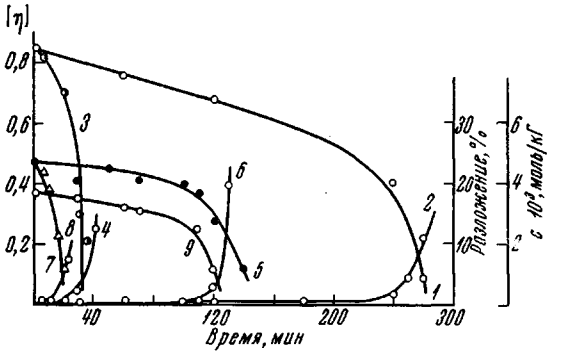


Рис. 10. Изменение характеристической вязкости и разложение ПФА и СТД при 160° и давлении кислорода 500 *мм* рт. ст. в присутствии 0,0037 *моль/кГ* БМП:

1 — изменение [η] ПФА с ингибитором и *3* — без ингибитора; *2* — разложение ПФА с ингибитором и *4* — без ингибитора; *5* — изменение [η] СТД с ингибитором и *7* — без ингибитора; *6* — разложение СТД с ингибитором и *8* — без ингибитора; *9* — расход ингибитора в СТД

Таким образом, известные классы антиоксидантов, исследованные в нашей работе, способны тормозить радикально-цепную деструкцию макромолекул ПОМ или путем подавления перекисных радикалов, образующихся по «закону случая», или путем восстановления соответствующих гидроперекисей. Подавление перекисных радикалов при этом вызывает более сильный эффект, нежели подавление гидроперекисей.

Уменьшение числа разрывов цепи ПОМ сильно снижает концентрацию осколков с гидроксильной концевой группой, способных деполимеризоваться и окисляться с образованием муравьиной кислоты. Уменьшение концентрации последней снижает вероятность автоускоренного разрыва цепей ПОМ за счет ацидолиза. В итоге резко сокращается число осколков макромолекул с концевыми гидроксильными группами, что приводит к увеличению периода индукции окислительного разложения ПОМ.

Выводы

1. Известные антиоксиданты (фенолы, амины, серусодержащие соединения и др.) осуществляют торможение окислительного разложения полиоксиметиленов (ПОМ) путем подавления радикального-цепного процесса окисления, протекающего через перекисные радикалы и гидроперекиси и приводящего к деструкции макромолекул.

2. Антиоксиданты — амины и фенолы — вызывают химическое разложение сложноэфирных концевых групп ПОМ, приводя к заметному сни-

жению термической стойкости полимера. Для фенолов такое химическое взаимодействие ослабляется по мере экранирования гидроксильной группы.

3. Некоторые амины и фенолы способны вступать в химическое взаимодействие с образующимся при разложении ПОМ формальдегидом. При этом могут образовываться продукты, обладающие сильными ингибирующими свойствами.

Филиал Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию 8 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Сухов, Л. А. Никитина, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A11, 808, 1969.
2. Пат. США, 2 871 220, 1959; Япон. пат. 5439, 1959.
3. Пат. США, 2 920 059, 1960; 3 133 896, 1964; Пат. ФРГ, 1 153 896, 1964.
4. Франц. пат., 1 281 557, 1961; Пат. США, 3 204 014, 1965.
5. Пат. ФРГ, 1 098 713, 1961.
6. J. Meizlik, J. Pac, L. Yanečova, Chem. Průmysl., 13, 658, 1963.
7. Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, Н. Н. Павлов, И. Я. Файдель, О. Д. Зисман, С. Д. Митина, Пласт. массы, 1967, № 1, 43.
8. Е. Г. Склярова, Е. С. Арутюнян, В. В. Едемская, А. Г. Лисина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 1, 40.
9. В. В. Гурьянова, Б. М. Коварская, М. Б. Нейман, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Г. В. Кузнецова, Высокомолек. соед., 7, 2175, 1965.
10. В. А. Сухов, Е. М. Ершова, Г. А. Туфлина, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 12, 11.
11. Л. Физер, М. Физер, Органическая химия, т. I, изд-во «Химия», 1966.
12. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1967, № 12, 11.
13. J. Abel, Ber., 25, 3477, 1892.
14. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A11, 946, 1969.
15. А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Высокомолек. соед., 8, 1990, 1966.
16. А. Ф. Луковников, Б. П. Федоров, А. Г. Васильева, Э. А. Краснянская, П. И. Левин, Я. Л. Гольдфарб, Высокомолек. соед., 5, 1785, 1963.
17. Б. А. Догадкин, В. А. Шершнев, Успехи химии, 30, 1013, 1961.

RETARDATION OF POLYOXIMETHYLENE OXIDATION

L. A. Nikitina, V. A. Sukhov, A. A. Baturina, A. F. Lukovnikov

Summary

Inhibition of polyoximethylene oxidation with different types of antioxidants has been studied. The main role of the antioxidants is reduced to suppression of radical-chain oxidation resulting in the chain scission. One radical is shown to cause some 20 scissions in the macromolecules. The reactions bringing about degradation of the macromolecules and the ways of their inhibition have been discussed. Some of practically important inhibitors react with end ester groups of the chains causing depolymerization. Some of the phenoles, naphtoles and amines can react with formaldehyde rising degradation in course of oxidative. In case of high inhibiting activity of the condensation product it actsas an inhibitor of polyoximethylene oxidation.