

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 12

УДК 678.55:678.01:54

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ ПРИ ПОДАВЛЕНИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОВ

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

Использование смесей антиоксидантов для стабилизации полимерных материалов получило широкое распространение, поскольку во многих случаях наблюдается значительный выигрыш в ингибирующей эффективности по сравнению с использованием индивидуальных соединений.

Явление синергизма сравнительно хорошо исследовано на процессах ингибиционного окисления жидких углеводородов [1, 2] и полиолефинов [3—5] и к настоящему времени для ряда систем выявлен механизм этого явления. Для радикальноцепных разветвленных (с вырожденными разветвлениями) процессов окисления наибольшие эффекты при использовании смесей наблюдаются в случаях, когда один из компонентов смеси ингибирует радикалы, а другой — разлагает перекиси. В связи с этим широкое применение получили смеси ингибиторов радикальных реакций (фенолы, ароматические амины) с органическими сульфидами, способными восстанавливать гидроперекисные группы в спиртовые.

В смесях ингибиторов, имеющих в функциональной группе подвижный атом водорода, в ряде случаев наблюдается увеличение времени жизни наиболее эффективного из них. В этом случае имеет место химическое взаимодействие компонент смеси, приводящее к регенерации сильного ингибитора из радикальных продуктов его превращения [2].

Аналогичная реакция была показана в [6] на примере окисления полипропиленов. В зависимости от химической природы в ряде случаев химическое взаимодействие компонент смеси антиоксидантов приводит к образованию нового соединения, обладающего более высокими ингибирующими свойствами, чем исходные соединения. Так, в работе [7] при ингибиционном смесями алифатических или циклоалифатических аминов и некоторых ароматических меркаптанов окислении полипропиленов было обнаружено образование сульфенамидов. Последние — более сильные ингибиторы, нежели исходные амины и меркаптаны. Образование нового соединения происходит с участием гидроперекисей, образующихся при окислении полимера.

При подавлении окисления полиолефинов смеси антиоксидантов, осуществляющих ингибицию по одному из приведенных механизмов, проявляют высокую эффективность.

Можно было предположить, что такие смеси могут быть эффективными и при подавлении окисления полиоксиметиленов (ПОМ).

Однако окисление ПОМ отличается рядом характерных особенностей, которые могут изменить характер действия смесевой системы и в ряде случаев сделать ее неэффективной.

Окисление ПОМ [8] вызывает деполимеризацию полимера с выделением большого количества мономерного формальдегида, обладающего высокой реакционной способностью. В отличие от процессов окисления карбокепенных полимеров автоускорение окислительного разложения ПОМ обусловлено не разветвлениями на перекисных соединениях, а ацидолитическим разрывом макромолекулы ПОМ под действием муравьиной кислоты.

В настоящей работе рассмотрено торможение окисления некоторых ПОМ смесями ингибиторов, проявляющими высокую эффективность при подавлении окисления полиолефинов.

Были использованы промышленные образцы ацетилированного полиформальдегида и сopolимера триоксана с диоксоланом (СТД). Дополнительная очистка полимеров производилась переосаждением из раствора в диметилформамиде (ДМФА). Использованные антиоксиданты перед употреблением очищали перекристаллизацией.

По ходу ингибиированного окисления исследовали изменение молекулярного веса (по характеристической вязкости в растворе в ДМФА), разложение ПОМ (гравиметрическим методом), изменение термической стойкости и кинетику образования основных продуктов окисления (гидроперекиси, муравьиная кислота). В некоторых опытах исследовано расходование антиоксидантов. Большинство опытов было проведено в температурном интервале 180—220° (расплав полимеров). В ряде случаев прибегали к инициированному динитрилом азоизомасляной кислоты низкотемпературному окислению (100°). Было исследовано влияние смесей, в которых при

окислении полиолефинов наблюдалась регенерация ингибитора из радикальных продуктов превращения [3, 6]. С этой целью в ПОМ вводили смеси α-нафтола с неозо-

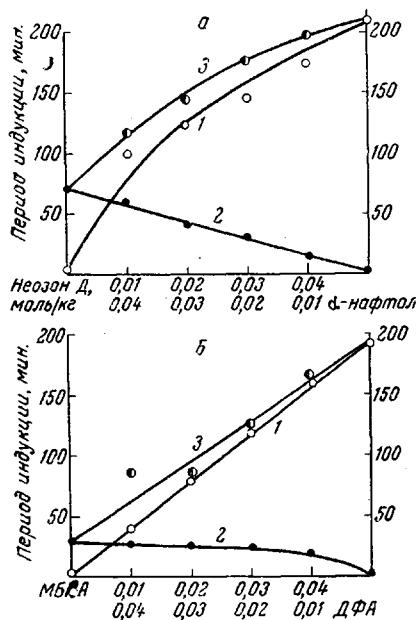


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость периода индукции окислительного разложения сополимера триоксана с диоксоланом (СТД) от мольного состава смесей антиоксидантов:

а: 1 — N-фенил-β-нафтиламин, 2 — α-нафтол, 3 — смесь этих соединений; б: 1 — 2-меркапто-бензимидазол (МБИА), 2 — дифениламин (ДФА), 3 — их смесь. 220°, воздух

Рис. 2. Зависимость периода индукции окислительного разложения СТД от концентрации антиоксидантов и мольного состава их смесей:

а: 1 — β-нафтол, 2 — β-нафтиламин, 3 — их смесь; б: 1 — β-нафтол, 2 — α-нафтиламин, 3 — их смесь. 220°, воздух

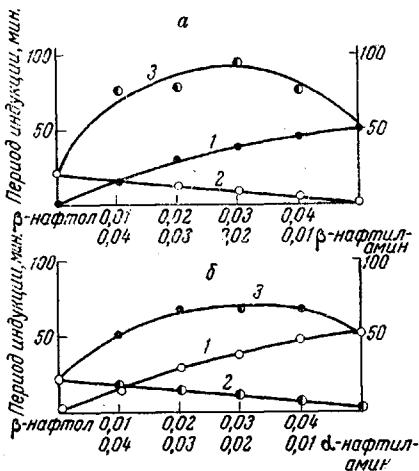


Рис. 2

ном Д и дифениламина с меркаптобензимидазолом. Каждое из этих соединений, как видно из рис. 1, обладает сравнительно высокой ингибирующей эффективностью. Однако в отличие от полиолефинов, где при подавлении окисления указанные смеси обладают высокой эффективностью, в случае ПОМ такого эффекта не наблюдается.

Причину этого явления мы объясняем тем, что формальдегид, образующийся при окислении ПОМ, вступает в химическое взаимодействие с α-нафтолом [9] или аминами [10] и образует новые соединения, обладающие ингибирующими свойствами. Однако они, по-видимому, не склонны ни к осуществлению регенерации, ни к проявлению эффекта синергизма со вторым компонентом. Протекание химического взаимодействия фенолов и аминов с формальдегидом — продуктом деструкции ПОМ — навело нас на мысль использовать для составления смесевых композиций стабилизаторы, которые бы могли осуществлять реакцию конденсации через формальдегид (реакция Манниха) с образованием соединений, обладающих ингибирующими свойствами.

Для проверки такого предположения мы использовали смеси β -нафто-ла с α -нафтиламином или с β -нафтиламином. Известно [11], что такие соединения активно вступают в реакции аминометилирования. На рис. 2 представлены данные об изменении периода индукции окислительного разложения ПОМ при использовании таких смесей. Отчетливо видно, что смесевые композиции обладают неаддитивной эффективностью.

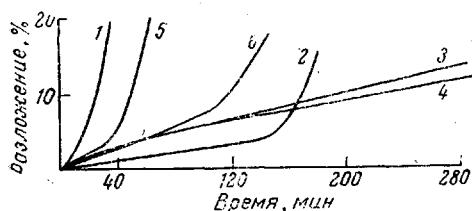
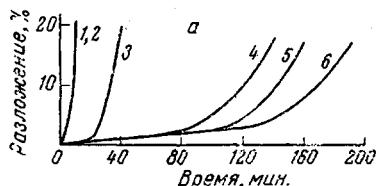


Рис. 3



а

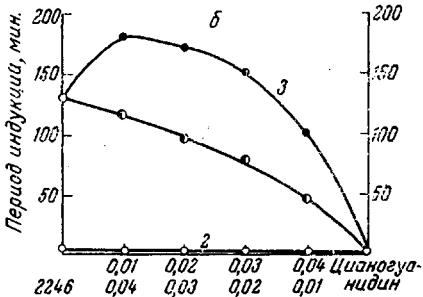


Рис. 4

Рис. 3. Торможение окислительного разложения СТД 1,1'-(2-оксинафтил)-(2-аминонафтил)метаном:

1 — СТД без добавок, 2—4 — 1,1'-(2-оксинафтил)-(2-аминонафтил)метан в концентрациях 0,01; 0,05 и 0,1 моль/кг соответственно; 5, 6 — антиоксидант 2246 в концентрациях 0,01 и 0,05 моль/кг

Рис. 4. Влияние добавок цианогуанидина на термоокислительную стойкость СТД, ингибированного бисфенолом:

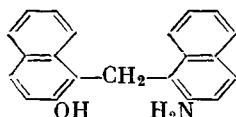
а: 1, 2 — СТД без добавок и с добавкой 0,5% цианогуанидина, 3 — 0,25% ионокс-330, 4, 5, 6 — 0,25% ионокс-330 и 0,1, 0,25 и 0,5% цианогуанидина соответственно; б — зависимость периода индукции окислительного разложения от мольного состава смеси фенол — цианогуанидин:

1 — цианогуанидин, 2 — антиоксидант 2246, 3 — их смесь. 220°, воздух

Рис. 5. Ингибирующий эффект цианогуанидина при окислении СТД

Изменение молекулярного веса: 1 — без добавок, 2—4 — цианогуанидин в концентрациях 0,2, 0,5, 1,0 моль/кг. Образование муравьиной кислоты: 5 — без добавок, 6—8 — с добавками цианогуанидина 0,2, 0,5 и 1,0 моль/кг соответственно. 160°, кислород (500 мм рт. ст.)

Чтобы доказать, что в этих случаях имеет место образование нового химического соединения, был осуществлен синтез 1,1'-(2-оксинафтил)(2-аминонафтил) метана *



конденсацией β -нафтола и β -нафтиламина с формальдегидом и показана заметная ингибирующая эффективность этого соединения (рис. 3), превышающая эффективность антиоксиданта 2246. К сожалению, такое соединение оказалось термически малостойким, вследствие чего не удалось проследить процесс его образования и дальнейшего превращения в процессе окисления ПОМ.

Таким образом, подбирая двойные смеси соединений, склонных к реакции аминометилирования, в принципе можно создать эффективную стаби-

* Синтез осуществлен Ю. Г. Мамедовой, за что авторы выражают ей благодарность.

лизирующую систему для ПОМ. При этом эффективность будет определяться соединением, образующимся непосредственно в ходе деструкции ПОМ с участием продукта деструкции — формальдегида. Этот случай аналогичен констатированному в [7], где синтез ингибитора осуществлялся в процессе окисления полипропилена в результате реакции окислительной конденсации. Далее в работе была исследована хорошо известная синергическая смесь на основе экранированного фенола и органического сульфида. Такие смеси обладают очень высокими эффективностями и применяются в практике стабилизации полиолефинов. В [10] было показано, что бисфенолы, в частности ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил)метан (антиоксидант 2246) и дилаурилтиодипропионат являются сами по себе сравнительно эффективными ингибиторами для ПОМ. Они тормозят падение молекулярного веса и окислительное разложение. Поскольку разрыв макромолекулы при окислении ПОМ идет через образования перекисного радикала и соответствующей гидроперекиси, а автоускорение осуществляется в результате действия муравьиной кислоты, образующейся при взаимодействии гидроперекисных групп с формальдегидом [8], можно, казалось бы, ожидать, что сочетание ингибитора радикальных реакций с разрушителем перекисей, как и в случае полиолефинов, приведет к заметно более высокой эффективности смеси по сравнению с индивидуальными компонентами.

Однако наши опыты показали, что эффективность смеси антиоксиданта 2246 с дилаурилтиодипропионатом в пределах суммарной концентрации 0,05 моль/кг практически не превышала эффективности одного бисфенола, взятого в той же концентрации. Объяснение низкой эффективности такой смеси мы находим в том, что сульфид, как показано в работах [8, 10], превращает концевые гидроперекисные группы осколков макромолекулы ПОМ в термически нестойкие гидроксильные. Это сильно увеличивает концентрацию осколков, склонных к деполимеризации.

Таким образом, осуществляя торможение разрыва макромолекулы при окислении и уменьшая выход муравьиной кислоты, вызывающей ацидотический разрыв макромолекулы, смесь фенола и органического сульфида не обеспечивает термической стойкости осколков, которые образуются в ингибиранном процессе.

Как выяснилось далее в нашей работе, задача торможения разложения ПОМ при окислении с помощью системы ингибитор радикальных реакций — разрушитель перекисей вполне разрешима. Из сказанного выше следует, что разрушение перекисной концевой группы нужно проводить таким образом, чтобы образовалась не гидроксильная группа, а какая-либо другая, обеспечивающая термическую стойкость осколков макромолекулы. Оказалось, что такую задачу можно решить, если использовать в качестве компоненты, ответственной за разрушение перекисных групп, цианогуанидин, используемый для стабилизации ПОМ [12]. Это соединение, как видно из рис. 4, при сочетании его с фенолом значительно увеличивает период индукции окислительного разложения ПОМ; ингибирующая эффективность индивидуального цианогуанидина при таких же условиях очень низка. При более низких температурах (например, 160°) ингибирующий эффект цианогуанидина сказывается более отчетливо. Он задерживает падение молекулярного веса ПОМ, сильно тормозит образование муравьиной кислоты. На рис. 5, где представлены соответствующие данные, видно, что выход муравьиной кислоты понижается по мере увеличения концентрации цианогуанидина. При больших концентрациях этого соединения (1,0 моль/кг) не наблюдается автоускорения в падении молекулярного веса (рис. 5, кривая I), а образование муравьиной кислоты вообще не было обнаружено.

В инициированном динитрилом азоизомасляной кислоты окислении ПОМ при 100° образование муравьиной кислоты не было обнаружено даже при низких (0,2 моль/кг) концентрациях цианогуанидина.

Понижение выхода муравьиной кислоты под влиянием цианогуанидина, как было выяснено, объясняется взаимодействием этого соединения с гидроперекисными группами, образующимися при окислении осколков макромолекулы. На рис. 6, а приведена кинетика разложения таких групп в чистом ПОМ и в полимере, содержащем цианогуанидин. Накопление перекисных групп в этих опытах проводилось при инициированном окислении ПОМ при 100°.

Выяснилось далее, что в процессе окисления ПОМ, ингибиранного цианогуанидином, образуются осколки макромолекул, термически более стойкие, чем образующиеся в процессе неингибиранного окисления. На

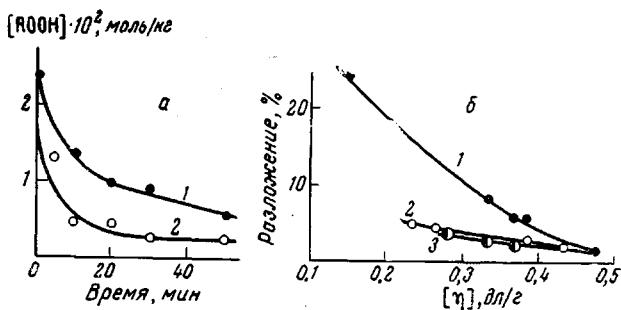


Рис. 6, а — Влияние цианогуанидина на разложение гидроперекисных групп в СТД: 1 — без добавок, 2 — 0,1 моль/кг цианогуанидина; 100°, вакуум; б — термическая стойкость осколков макромолекулы, образующихся при окислении СТД при 160° и 500 мм рт. ст. кислорода: 1 — СТД без добавок, 2 — 0,1 моль/кг цианогуанидина, 3 — 0,1 моль/кг мочевины

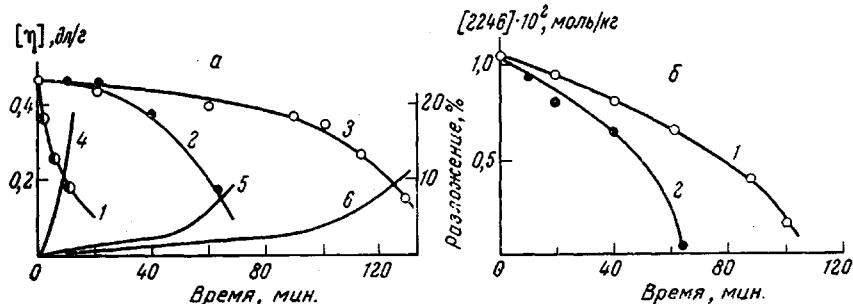


Рис. 7. а — Влияние цианогуанидина на изменение молекулярного веса и окислительное разложение СТД с ингибиранным антиоксидантом 2246. Характеристическая вязкость: 1 — без добавок, 2 — 0,5% фенола, 3 — 0,1% цианогуанидина; падение веса образца: 4—6 — соответственно 1—3; б — расходование антиоксиданта 2246 в процессе окисления СТД: 1 — 0,5% 2246 и 0,1% цианогуанидина; 2 — 0,5% 2246. 220°, воздух

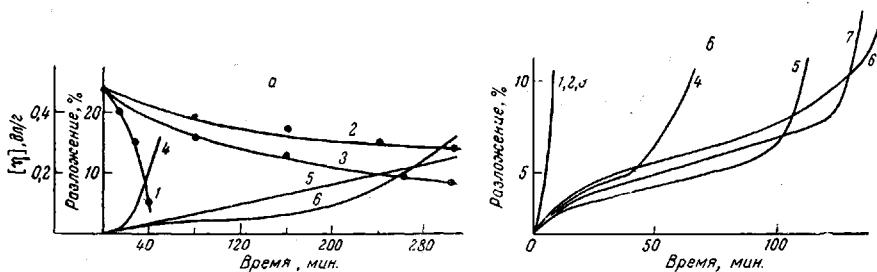


Рис. 8. а — Влияние цианогуанидина и мочевины на изменение вязкости и разложение СТД при окислении. 160°, воздух. Вязкость: 1 — без добавок, 2 — 0,5 моль/кг цианогуанидина, 3 — 0,5 моль/кг мочевины. Разложение: 4—6 — соответствуют 1—3; б — окислительное разложение СТД: 1—3 — без добавок и с добавками цианогуанидина и мочевины по 0,5%, 4 — 0,5% антиоксиданта 2246, 5 — смесь 0,5% 2246 и 0,5% мочевины; 6 — смесь 0,5% 2246 и 0,5% цианогуанидина; 7 — смесь 0,5% 2246, 0,25% цианогуанидина и 0,25% мочевины

рис. 6, б приведено изменение термической стойкости ПОМ по мере падения молекулярного веса в обоих этих процессах. Таким образом, цианогуанидин, реагируя с концевыми гидроперекисными группами осколков макромолекулы, предотвращает образование муравьиной кислоты, с одной стороны, и приводит к образованию термически стойкой концевой группы — с другой. Характер образующейся при этом концевой группы установить пока не удалось.

В результате указанных особенностей в реакциях цианогуанидина в присутствии ингибитора радикальных процессов, как это видно из рис. 7, а, сильно увеличивается период индукции деструкции макромолекулы и окислительного разложения ПОМ.

Образование осколка макромолекулы с гидроксильной концевой группой обусловливает начало окисления этого осколка с конца цепи [8]. Образование термически стойкой концевой группы у такого осколка под действием цианогуанидина препятствует протеканию этого процесса. В процессе окисления ПОМ ингибитор радикальных процессов расходуется в двух направлениях — при обрыве цепей окисления, приводящих к разрыву макромолекулы, и при подавлении окисления с концов осколков макромолекулы, способных к окислению. Поскольку в присутствии цианогуанидина последней составляющей процесса окисления не будет, ингибитор будет расходоваться преимущественно на подавление окисления, связанного с разрывом макромолекулы. Это приведет к уменьшению общей скорости расходования ингибитора. Именно такое замедление расходования антиоксиданта 2246 в присутствии цианогуанидина мы наблюдали в экспериментах, данные которых представлены на рис. 7, б. В работе было установлено, что цианогуанидин вызывает сильный синергический эффект при сочетании его также и с ароматическими аминами. Так, например, добавка 0,1 вес. % цианогуанидина в ПОМ, ингибирированный 0,5 вес. % N-фенил-β-нафтиламина, при 220° на воздухе увеличивала период индукции окислительного разложения с 160 до 320 мин. При этих условиях 0,1 % цианогуанидина не проявляют ингибирующего эффекта.

Близким к цианогуанидину действием в смесях с алкилированными фенолами обладает также мочевина. При ингибирировании сополимера триоксана с диоксоланом добавки мочевины к бисфенолу заметно увеличивают величину периода индукции окислительного разложения. Однако синергический эффект при этом менее резко выражен, нежели в случае цианогуанидина.

Ниже приведено влияние добавок мочевины на окислительное разложение сополимера триоксана с диоксоланом, содержащего 0,5 вес. % антиоксиданта 2246 (220°, воздух).

Концентрация мочевины, вес. %*	0	0,1	0,25	0,5	1,0
Период индукции, мин.	55	67	75	80	85
Разложение за 40 мин., %	4,5	2,5	2,5	3,5	5,0

В присутствии мочевины, как это видно из рис. 6, б, осколки, образующиеся при разрыве макромолекулы, обладают значительно более высокой термической стойкостью по сравнению с образующимися при неингибирированном процессе. Отметим, что заметный ингибирующий эффект при введении в ПОМ одной мочевины наблюдался лишь при низких температурах. На рис. 8, а показано, как мочевина тормозит падение молекулярного веса. Эффект от ее действия, как видно, ниже, чем от действия цианогуанидина. При 200—220° мочевина, как и цианогуанидин, практически не проявляет ингибирующего действия.

В отличие от цианогуанидина, в присутствии мочевины наблюдаются значительно меньшие начальные скорости разложения ПОМ в период стационарного окисления (до наступления автоускорения). Из рис. 8, а вид-

* При концентрации мочевины 1% в отсутствие фенола период индукции составлял 3—5 мин.

но, что даже при значительно большей скорости падения молекулярного веса (ср. кривые 3 и 4) скорость газовыделения в присутствии мочевины (кривая 1) меньше, чем в присутствии цианогуанидина (кривая 2). Такое различие мы объясняем тем, что мочевина связывает мономерный формальдегид в нелетучие продукты, предотвращая его выделение в газовую фазу. Мочевина при этом выступает в качестве эффективного акцептора формальдегида. Различие в начальных скоростях разложения ПОМ в рассматриваемом на рис. 8 случае можно было бы объяснить также различной термической стойкостью осколков, образующихся при окислительной деструкции макромолекулы в присутствии цианогуанидина и мочевины. Однако данные, приведенные на рис. 6, б, свидетельствуют о практически одинаковой стойкости осколков ПОМ в обоих случаях.

Действие мочевины как акцептора формальдегида проявляется и при повышенных температурах ($200-220^\circ$) в смесях с антиоксидантами. Однако, как видно из данных, приведенных выше, увеличение содержания мочевины в смеси (выше 0,25 вес. %) приводит, наряду с увеличением периода индукции, к увеличению начальной скорости разложения. Такое же влияние оказывает и цианогуанидин. Это явление мы объясняем установленным ранее фактом [10] взаимодействия ингибиторов со сложноэфирными концевыми группами полимера, образующимися в результате разрыва цепи макромолекулы при окислительной деструкции.

Для переработки ПОМ в изделия большое значение имеет именно начальная скорость разложения. Поэтому, как указывалось в литературе [13], целесообразно использование акцепторов формальдегида. В связи с этим мы исследовали ингибирующую эффективность тройной смеси, состоящей из бисфенола, цианогуанидина и мочевины. Из рис. 8, б следует, что в этом случае, наряду со значительным увеличением периода индукции, наблюдается также и понижение начальной скорости газовыделения.

Таким образом, синергические смеси типа ингибитор радикальных реакций — разрушитель перекисных соединений будут эффективны в том случае, если разрушитель перекисей обеспечивает образование термических стойких концевых групп осколков макромолекулы. Эффективность таких смесей может быть повышена добавками акцептора формальдегида.

Выходы

1. Ряд бинарных синергических смесей, таких как фенол — амин, фенол — сульфицид, амин — меркаптан и др., используемых для стабилизации полиолефинов, не пригоден для стабилизации полиоксиметиленов (ПОМ). Объясняется это тем, что некоторые амины и фенолы взаимодействуют с формальдегидом и утрачивают способность к проявлению синергизма, а органические сульфиды вызывают образование термически нестойких концевых групп осколков макромолекул.

2. Показана принципиальная возможность использования таких синергических смесей антиоксидантов, при конденсации которых с формальдегидом (реакция Манниха) образуются новые соединения, обладающие высокими ингибирующими свойствами.

3. Синергические смеси типа ингибитор радикальных реакций (фенолы, амины) — разрушитель перекисных соединений будут эффективны для ПОМ в том случае, когда разрушитель перекисей обеспечивает образование термически стойких концевых групп осколков макромолекулы. Одним из таких соединений является цианогуанидин.

4. При сочетании с алкилированными фенолами заметный синергический эффект в торможении окислительной деструкции макромолекулы ПОМ вызывает мочевина. Одновременно мочевина, связывая выделяющийся формальдегид, понижает скорость газовыделения в период стационарного протекания окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ингольд, Успехи химии, 33, 1107, 1964.
2. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 152, 410, 1963.
3. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хлопляникина, Высокомолек. соед., 3, 1243, 1961; М. С. Хлопляникина, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Высокомолек. соед., 5, 195, 1963; П. И. Левин, П. А. Кирпичников, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., 5, 1152, 1963.
4. П. И. Левин, Диссертация, 1964.
5. Ю. А. Шляпников, Диссертация, 1966.
6. В. А. Сухов, Н. С. Ляунова, А. Ф. Луковников, Труды по химии и химич. технологии, Горький, вып. 1 (19), 212, 1968.
7. Е. П. Федоров, А. Ф. Луковников, Р. М. Мамедов, В. В. Едемская, В. А. Сухов, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 268; В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Труды по химии и химич. технологии, Горький, вып. 1 (19), 215, 1968.
8. В. А. Сухов, Л. А. Никитина, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 824, 1969.
9. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. Ф. Луковников, Пласт. массы, 1966, № 12, 41.
10. Л. А. Никитина, В. А. Сухов, А. А. Батурина, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., А11, 2150, 1969.
11. H. Hellman, G. Opitz, *α-Aminoalkylierung*, 1960, Verlag Chemie, D.M.B.H. Weinheim.
12. Нидерландский пат. 65112692, 1966; Chem. Abstrs, 65, 9109, 1966.
13. В. В. Гурьянова, Диссертация, 1967.

USING OF MIXTURE OF INHIBITORS FOR SUPPRESSION OF OXIDATION OF POLYOXIMETHYLENES

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

Summary

Application of synergistic mixture of antioxidants differing on the mechanism for retardation of oxidation of polyoximethylenes has been proposed. The first example is mixture of naphtholes with amines where the components interact chemically and also react with formaldehyde (the product of oxidative depolymerization). Reaction of the mixture components with formaldehyde does not allow regeneration of the inhibitor from its reaction products when reacting with the second component of the mixture that can be achieved at retardation of oxidation of hydrocarbons and polyolefines. Synergistic mixtures consisting of radical inhibitor and the decomposer of peroxides can be effective for POM protection if the compound responsible for decomposition of the hydroperoxide groups can form thermally stable and group in the macromolecule. It could be achieved by using guanidine und urea. Besides this urea acts as formaldehyde acceptor. Usefulness of the synergistic mixtures such as radical inhibitor-peroxides decomposer in combination with formaldehyde acceptor has been shown.