

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XI

1969

№ 1

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.742:678.01:54

ИНГИБИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ДОБАВКАМИ АНТРАЦЕНА

Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников

Торможение реакций окисления органических веществ добавками антрацена было обнаружено еще в работах Муро и Дюфressа [1] и исследовано Бекстремом [2]. Однако вопрос о механизме этого торможения до настоящего времени остается открытым. В последние годы Берлин с сотр. [3] обнаружили резкое увеличение эффективности антрацена как антиоксиданта при его термообработке.

В настоящей работе исследовано окисление полиэтилена (ПЭ) высокого давления в присутствии антрацена, а также смесей его с дилаурилтиодипропионатом и другими антиоксидантами. Основной целью работы было выяснение механизма торможения процесса окисления добавками антрацена.

Исходные вещества. В работе использовали полиэтилен высокого давления с мол. весом 53 000. Для очистки ПЭ переосаждали из толуола этиловым спиртом. Антрацен был перекристаллизован из бензола и возгонян при 180°; т. пл. 214,0—214,5°. Дилаурилтиодипропионат (ДЛТП) был перекристаллизован из бензола; антиоксиданты — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) с т. пл. 127—127,5°, фенил-β-нафтиламин с т. пл. 108—108,5° и 2,4,6-три-трет.бутилфенол с т. пл. 129,5—130° — перегоняли в вакууме.

Периоды индукции окисления определяли по обычной методике [4].

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена при 200° от концентрации антрацена

$P_O_2 = 300 \text{ мм рт. ст.}$, навеска — 50 мг

концентрации антрацена отсутствуют четкие изгибы, характерные для обычных сильных антиоксидантов.

Период индукции окисления ПЭ при 200° в присутствии смеси антрацена и ДЛТП (по 0,05 моль/кг) выше, чем в присутствии одного антрацена или одного ДЛТП (268, 20 и 200 мин., соответственно).

Антрацен не оказывает заметного влияния на период индукции окисления ПЭ, содержащего сильный антиоксидант — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), но заметно удлиняет период индукции в присутствии слабого антиоксиданта (2,4,6-три-трет.бутилфенола), а в случае

«среднего» антиоксиданта (фенил- β -нафтиламина) замедляет окисление только при низких (докритических) концентрациях этого антиоксиданта (рис. 2).

Опыты показали, что возможный продукт окисления антрацена — антрахинон, не оказывает заметного влияния на длительность периода индукции окисления ПЭ (чистого и содержащего ДЛТП).

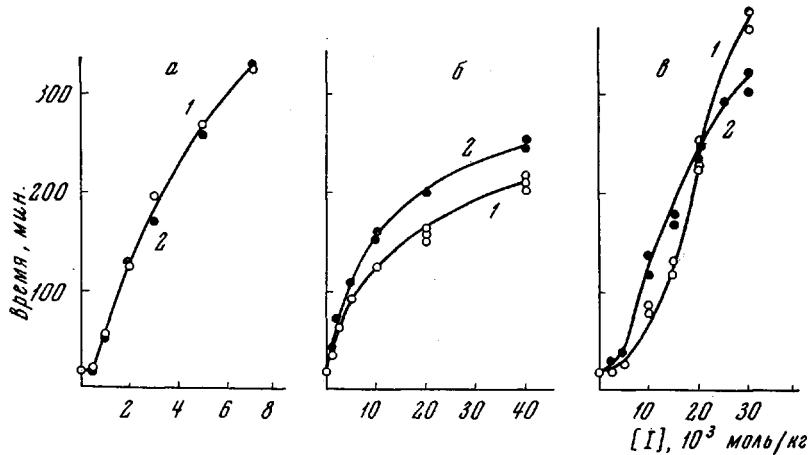
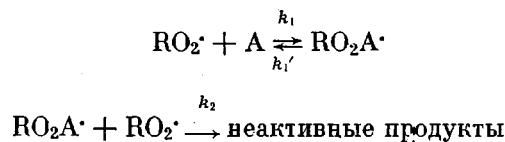


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена от концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (а); 2,4,6-три-трет.бутилфенола (б) и фенил- β -нафтиламина (в) без антрацена (1) и с антраценом в количестве 0,05 моль/кг (2)

а, в — 200; б — 180°; P_{O_2} — 300 мм рт. ст., навеска — 50 мг

Проведенные нами эксперименты показывают, что добавки антрацена замедляют процесс окисления только в тех случаях, когда концентрация свободных радикалов достаточно велика (без антиоксиданта, в присутствии слабого антиоксиданта и при низких концентрациях антиоксиданта средней силы). По-видимому, в присутствии антрацена возрастает скорость квадратичного обрыва цепи по схеме (А-антрацен):



При этом скорость гибели радикалов, катализируемой антраценом, будет равна:

$$w_g = 2k_2[RO_2A][RO_2] = 2 \frac{k_1 k_2 [RO_2]^2 [A]}{k_1' + k_2 [RO_2]}$$

и при $k_1' \gg k_2 [RO_2]$ будет пропорциональна квадрату концентрации свободных радикалов.

Согласно приведенной выше схеме в результате первого акта взаимодействия радикала $RO_2 \cdot$ с молекулой антрацена образуется промежуточное соединение $RO_2A \cdot$, не способное к продолжению цепи, но способное к рекомбинации со вторым радикалом $RO_2 \cdot$. Мы попытались заменить $RO_2A \cdot$ на продукт взаимодействия антрацена и малоактивного свободного радикала — карбоната 2,2',6,6'-тетраметилпиперидол-4-окиси. Оказалось, что в присутствии антрацена критическая концентрация карбоната 2,2',6,6'-тетраметилпиперидол-4-окиси заметно уменьшается (рис. 3).

Если реакция окисления развивается по закону

$$\frac{dx}{dt} = w_0 + \varphi x - k_i x$$

(x — концентрация ингибитора, i — малоактивный радикал, φ — фактор самоускорения), то критическая концентрация ингибитора равна [5]:

$$i_{kp} = \frac{\varphi}{k}.$$

Следовательно, уменьшение i_{kp} означает, что эффективная константа скорости обрыва цепи k в присутствии антрацена возрастает, т. е. часть ингибитора превращается в более активное соединение.

Кратковременное облучение УФ-светом ПЭ, содержащего смесь антрацена с малоактивным радикалом, приводит к дальнейшему уменьшению критической концентрации этого радикала (рис. 3, б). И наоборот, если антрацен в смеси отсутствует, кажущаяся критическая концентрация радикала возрастает, по-видимому, из-за разрушения радикала карбоната 2,2',6,6'-тетраметилпиперидол-4-окиси под влиянием света. Следовательно, возбуждение антрацена значительно облегчает его взаимодействие со свободным малоактивным радикалом и, можно думать, что $>\text{NOA}^\cdot$ и $\text{RC}_2\text{A}^\cdot$ не комплексы, а соединения с обычными химическими связями, например:

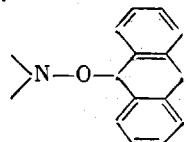


Рис. 3. Зависимость периода индукции окисления полизтилена при 200° от концентрации карбоната 2,2',6,6'-тетраметилпиперидол-4-окиси без антрацена (а) и в присутствии 0,05 моль/кг антрацена (б)

1 — без облучения, 2 — после облучения УФ-светом; $\text{P}_\text{O}_2 = 300 \text{ мм рт. ст.}$, навеска — 50 мг

В 1954 г. аналогичный механизм был предложен Бузером и Хаммондом [6] для объяснения действия таких антиоксидантов, как ароматические амины и фенолы. Однако представления о том, что, реагируя с радикалом RO_2^\cdot , молекула ингибитора обратимо образует комплекс, который далее взаимодействует со вторым радикалом RO_2^\cdot , давая стабильные продукты, не применимы как было убедительно показано в [7, 8], для антиоксидантов класса аминов и фенолов. Но, по-видимому, эти представления применимы для некоторых слабых антиоксидантов, таких как сажа [9] и исследованный в настоящей работе антрацен.

Выводы

- Изучено явление торможения окисления полизтилена добавками антрацена.
- Предложен механизм обрыва цепи молекулами антрацена, согласно которому антрацен образует промежуточное соединение со свободными радикалами, рекомбинирующее при взаимодействии с другими свободными радикалами.

Институт химии и химической технологии
АН ЛитССР
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Mougeau, C. Dufraisse, Chem. Rev., 3, 413, 1927.
2. H. Bäckström, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1460, 1927.
3. А. А. Берлин, С. И. Басс, Б. М. Коварская, Г. В. Королев, Б. И. Литонский, Д. М. Яновский, Тезисы докладов на конференции по старению и стабилизации полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 5.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
5. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Е. А. Торсунова, Докл. АН СССР, 136, 647, 1961.
6. C. E. Boozeg, G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3861, 1954.
7. A. F. Bickel, E. C. Koouman, J. Chem. Soc., 1957, 2415.
8. J. R. Shelton, E. T. McDonel, J. Grano, J. Polymer Sci., 42, 289, 1960.
9. Я. П. Капачаускене, Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 8, 212, 1967.

УДК 678.01:53:678,56

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ШЕРСТИ МЕТОДОМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

*С. Ф. Садова, А. Ф. Смирнов, А. А. Конкин,
В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель*

Известно, что на свойства привитых сополимеров оказывает влияние не только количество привитого сополимера, но и молекулярный вес привитых цепей. Определение молекулярновесового распределения (МВР) привитых цепей представляет существенный интерес для более детальной характеристики продуктов привитой сополимеризации и для получения информации о механизме привитой сополимеризации.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись продукты привитой сополимеризации полиметилметакрилата (ПММА) на шерсти. Синтез привитых сополимеров осуществляли с использованием соединений пятвалентного ванадия как окислителя [1] в кислом растворе мономера (1 вес.% ММА) при 50°, модуле 50 в течение 1 часа. Привитые цепи ПММА выделяли путем гидролиза белковой части в 3%-ном растворе щелочи. Установлено, что при этих условиях не происходит изменения молекулярного веса и элементарного состава ПММА. Характеристика полученных образцов приведена в табл. 1 (образцы 1–6). Для сравнения проводили реакцию полимеризации MMA на системах модельная аминокислота — HVO₃. Оказалось, что только цистеин и триптофан могут в указанных условиях вызвать полимеризацию MMA. Поэтому МВР ПММА, полученного на триптофане (образец 7) и цистеине (образец 8), сравнивались с МВР ПММА, привитого на шерсть. Количество триптофана брали эквивалентным содержанию его в шерсти.

МВР определяли скоростной седиментацией в ультрацентрифуге Г-110, снабженной оптической системой Фильпота — Свенсона с фазо-контрастной пластинкой. Опыты проводили в 0-системе метилэтилкетон — изопропиловый спирт (7 : 1 вес. ч.) при 20° и концентрации полимера 0,3%. Скорость ротора — 35 000–50 000 об/мин, колебания температуры во время опытов не превышали 0,2°.

Седиментационные диаграммы $q_w(X)$ преобразовывали в функцию распределения $q_w(S)$ по приближенному методу [2], диффузию исключали экстраполяцией к бесконечному времени по методу Гостицкого [2]. Переход к $q_w(M)$ от распределений $q_w(S)$, найденных при конечных концентрациях, осуществляли методом линейных