

**ТЕРМОЛИЗОВАННЫЙ АНТРАЦЕН
КАК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ИНГИБИТОР
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

A. A. Берлин, A. A. Иванов, A. P. Фирсов

Отрицательной стороной многих известных антиоксидантов, в частности 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола), является заметное уменьшение их ингибирующей способности при достаточно высоких температурах ($\sim 200^\circ$ и выше).

Высказано предположение [1], что в присутствии ингибиторов, содержащих слабо связанные атомы водорода, основной инициирующей реакцией процесса окисления может стать прямое взаимодействие антиоксиданта с кислородом. Оставляя открытым вопрос относительно того, сколь велик вклад указанной реакции в скорость образования радикалов, можно ожидать, что с возрастанием температуры окисления и концентрации ингибитора инициирующая роль антиоксидантов, содержащих подвижные атомы водорода, будет становиться заметнее. Это обстоятельство, по-видимому, обусловливает потерю ингибирующей активности указанными антиоксидантами при повышенных температурах.

В ряде работ [2–6] показано, что полисопряженные соединения являются ингибиторами процессов термоокислительной деструкции полимеров. Постулированный для них механизм ингибирования окислительных процессов [4] существенно отличен от механизма, предложенного для ингибиторов, содержащих подвижные атомы водорода.

Исходя из особенностей строения полисопряженных соединений (ПСС), можно предположить, что для них отмеченная выше реакция инициирования не должна быть заметно выражена даже при достаточно высоких температурах. Отсюда становится весьма вероятным то, что по крайней мере некоторые полисопряженные соединения могут быть эффективными ингибиторами в области высоких температур. Для проверки этого предположения нами было предпринято сравнительное исследование ингибирующей активности антрацена (А) и продуктов его термолиза, с одной стороны, а с другой — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) в процессе термоокислительной деструкции низкомолекулярного полипропилена при различных температурах.

Методика работы

Полипропилен представлял собой растворимую в холодном гептане фракцию технического полимера, полученного полимеризацией пропилена на катализаторе $\alpha\text{-TiCl}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Фракцию очищали многократным переосаждением метанолом и сушили в вакууме. Очищенный полимер имел $M_n = 2250$.

2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) очищали возгонкой в вакууме, т. пл. 128° . Антрацен — синтетический, высшей очистки. Термолиз антрацена проводили в запаянных пирексовых ампулах в атмосфере аргона при 460° в течение 1,5 час. Продукты термолиза обрабатывали в экстракторе Сокслета. Выделяли сначала фракцию, растворимую в метаноле (ТАМ), затем — фракцию, растворимую в бензоле (ТАБ). После экстрагирования оставался черный нерастворимый продукт (ТАН). Растворители отгоняли в вакууме. Часть ТАБ подвергали сублимации в вакууме при 130° и разделяли ТАБ на две фракции — возгоненный продукт желтого цвета и остаток после сублимации (ТАБС).

Некоторые характеристики полученных продуктов термолиза антрацена приведены в табл. 1. Видно, что углубление окраски сопровождается увеличением молекулярного веса и концентрации парамагнитных частиц (ПМЧ). При термолизе антрацена, как известно, образуются полимерные полисопряженные соединения, представляющие собой полимерные антрилы. Они находятся в комплексе с низкомолекулярными диамагнитными продуктами термолиза, главным образом, непрореагировавшим антраценом и биантрилом [7]. Вследствие этого среднечисленные молекулярные веса оказываются существенно заниженными, о чем свидетельствуют данные в табл. 1.

Ингибиторы смешивали с полимером в бензольных растворах, и растворитель удаляли в вакууме. Окисление образцов полипропилена весом по 0,1 г проводили статическим манометрическим методом [8] при давлении кислорода 760 мм рт. ст. За индукционный период принимали время от момента погружения реакционных сосудов в термостат до момента, соответствующего падению давления кислорода в системе на 5 мм.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены данные зависимости индукционного периода τ_i при термоокислении полипропилена при 180° от концентрации А и фракций, выделенных из продуктов термолиза антрацена. Приведенные

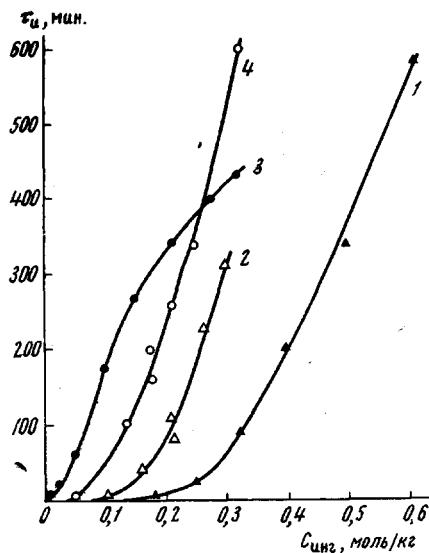


Рис. 1

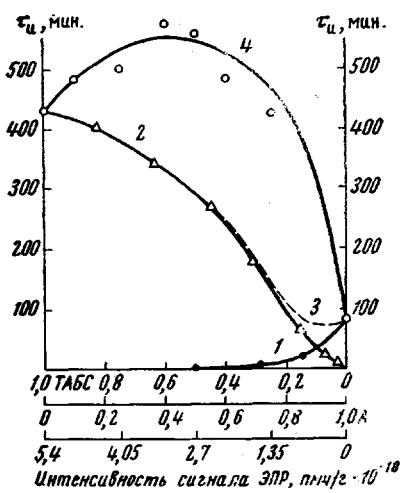


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена при 180° от концентрации антиоксиданта: 1 — антрацен; 2 — ТАМ, 3 — ТАБС, 4 — ТАБ

Рис. 2. Зависимость периода индукции от состава ингибирующей смеси антрацен (A) — ТАБС и от содержания парамагнитных частиц в смеси при 180° и суммарной концентрации антиоксидантов 0,33 моль/кг: 1 — антрацен, 2 — ТАБС; 3 — гипотетическая аддитивная кривая, 4 — смесь антрацен — ТАБС

кривые характеризуются изломами, свидетельствующими о наличии критических концентраций. Видно, что термолиз антрацена приводит к значительному увеличению его ингибирующей активности, возрастающей в

Таблица 1

Характеристика фракций, выделенных из продуктов термолиза антрацена

Продукт	Окраска	Растворимость		Отношение С/Н по элементарному составу	Мол. вес, M_n	Интенсивность сигнала ЭПР, ПМЧ/г
		в метаноле	в бензоле			
Антрацен	Белая	+	+	16,8	178	—
ТАМ	Светло-коричневая	+	+	17,02	210	$9,3 \cdot 10^{16}$
ТАБ	Коричневая	—	+	17,24	260	$2,3 \cdot 10^{17}$
ТАБС	Темно-коричневая	—	+	17,88	440	$5,4 \cdot 10^{18}$
ТАН	Черная	—	—	20,19	—	$1,4 \cdot 10^{20}$

ряду $A < TAB < TABC$. При этом в исследованных интервалах концентраций лишь при использовании TABC наблюдается тенденция к достижению предельного значения τ_i . Это связано, по-видимому, с инициирующим влиянием парамагнитных центров, лишенных при сублимации TAB части комплексовавшихся с ними диамагнитных молекул.

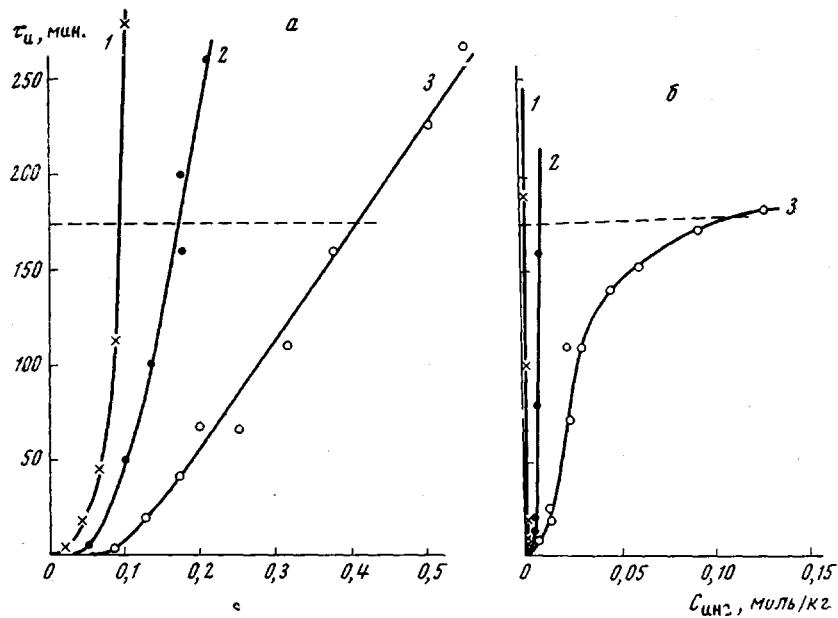


Рис. 3. Зависимость периода индукции от концентрации ингибитора при различных температурах: 1 — 160, 2 — 180, 3 — 200°:
а — ингибитор — TAB, б — ингибитор — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол)

Согласно представлениям об «эффекте локальной активации», ПМЧ в полисопряженных соединениях, комплексуясь с диамагнитными молекулами, повышают их радикальную реакционноспособность. Следовательно, можно ожидать увеличения ингибирующей активности А не только путем

Таблица 2

Сравнение эффективности ингибирования 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) и термолизованным антраценом при различных температурах

Ингибитор	Температура, °C	$\frac{c_{\text{инг}} \text{ для }}{\tau_i = 175 \text{ мин.}}$	$\frac{\text{ТАБ}}{c_{175}} / \frac{\text{БФ}}{c_{175}}$
TAB	160	0,094 0,003	31,3
БФ	180	0,175 0,011	15,9
TAB	200	0,405 0,11	3,7
БФ			

термолиза последнего, но и посредством активации добавками фракций термолизованного антрацена, обладающих высоким содержанием ПМЧ. Как видно из рис. 2, такая активация действительно имеет место. При постоянной суммарной концентрации смеси А — TABC, равной 0,33 моль/кг, наблюдаются значительные синергические эффекты, причем наиболее существенное превышение экспериментальных значений τ_i

над аддитивной величиной соответствует небольшим добавкам ТАБС и содержанию ПМЧ $1-2 \cdot 10^{18}$ спин / г.

Для сравнения ингибирующей активности термолизованного антрацена и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (БФ) при различных температурах был выбран ТАБ, который, в отличие от ТАБС, сохраняет высокую активность вплоть до значительных концентраций (рис. 1). На рис. 3, а и б представлены зависимости τ_i от концентрации соответственно ТАБ и БФ при различных температурах ($160, 180$ и 200°). Для обоих ингибиторов с ростом температуры наблюдается увеличение концентрации, соответствующее какому-либо определенному значению индукционного периода. Относительную эффективность двух антиоксидантов при данной температуре можно определить как отношение их концентраций, при которых достигается одно и то же значение τ_i . Представляло интерес проследить, меняется ли это отношение при различных температурах. Результаты таких расчетов сведены в табл. 2, составленной на основании данных рис. 3, а и б. В качестве меры ингибирующей активности была принята концентрация ингибитора, при которой достигается $\tau_i = 175$ мин. Оказалось, что величина $c_{\text{ТАБ}}^{\text{БФ}} / c_{175}^{\text{БФ}}$ уменьшается с 31,3 при 160° до 3,7 при 200° , т. е. в 8,5 раза. Следовательно, относительная эффективность ингибирования ТАБ при повышении температуры на 40° увеличилась в 8,5 раза.

Рис. 4 является еще одним свидетельством того, что ТАБ имеет тенденцию к ингибированию при более высоких температурах по сравнению с БФ. На рис. 4 приведены концентрационные зависимости τ_i для БФ и ТАБ, полученные при 200° . Следует отметить экстремальный характер зависимости τ_i от $c_{\text{БФ}}$, что само по себе представляет определенный интерес. По всей видимости, такой характер кривой обусловлен возрастанием вклада реакции ингибитора с кислородом в скорость инициирования при увеличении концентрации БФ. При определенных концентрациях этого ингибитора τ_i достигает предельного значения, и дальнейшее увеличение $c_{\text{БФ}}$ приводит лишь к понижению τ_i .

Из рис. 4 видно также, что при использовании в качестве ингибитора ТАБ можно достичнуть значений τ_i , существенно превышающих максимальный τ_i для БФ. Так, $\tau_{\text{БФ}}^{\text{макс}} = 180$ мин., а при использовании в качестве ингибитора ТАБ τ_i может достигать 320 мин. и более. Следует отметить, что столь высокие значения τ_i были достигнуты при $c_{\text{ТАБ}}$ заметно больших, чем концентрация бисфенола, соответствующая τ_i . При использовании в качестве ингибитора ТАБ вплоть до высоких его концентраций не наблюдалось появления максимума на концентрационной зависимости индукционного периода. Такой характер указанной зависимости, по всей видимости, свидетельствует об отсутствии заметной инициирующей роли полисопряженного ингибитора при термоокислении полимеров.

Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что относительная эффективность ингибирования ТАБ по сравне-

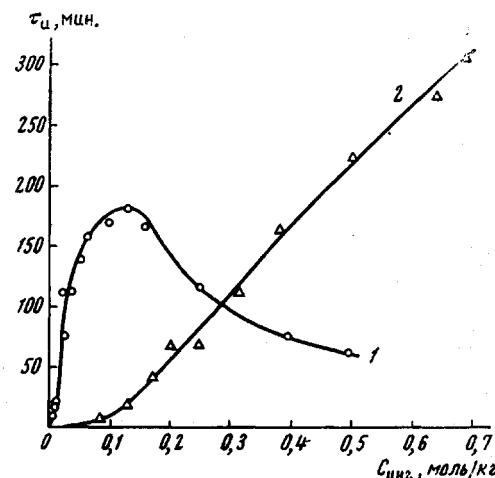


Рис. 4. Концентрационная зависимость индукционного периода при 200° для: 1 — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола), 2 — ТАБ

нию с БФ значительно возрастает при повышении температуры, что, вероятно, связано с гораздо меньшим инициирующим действием ингибитора при использовании в качестве антиоксидантов полисопряженных соединений.

Выводы

1. Проведено сравнительное исследование эффективности ингибирования термоокислительной деструкции полипропилена термолизованным антраценом и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) при различных температурах от 160 до 200°. Показано, что при повышении температуры эффективность ингибирования термолизованным антраценом относительно бисфенола увеличивается в 8,5 раза.

2. Показано, что при повышенных температурах (~200°) концентрационная зависимость индукционного периода для бисфенола описывается кривой, проходящей через максимум. Для термолизованного антрацена аналогичная зависимость не имела экстремума. Дано объяснение полученным фактам.

3. Сделан вывод об эффективности ингибирования термолизованным антраценом термоокислительной деструкции полиолефинов при достаточно высоких температурах.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
26 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 150, 795, 1963; Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1652.
3. W. L. Hawkins, Mrs. M. A. Worthington, J. Polymer Sci., A1, 3489, 1963.
4. С. И. Басс, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 39, 2281, 1965.
5. С. И. Басс, И. И. Левантовская, Г. В. Драгун, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 556, 1967.
6. В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 8, 699, 1966; Пласт. массы, 1968, № 9, 8.
7. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
8. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

УДК 541.64:678.664

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ «БЛОКИРОВАННЫХ» ИЗОЦИАНАТОВ

*А. М. Тармаковская, А. А. Благонравова,
Ю. А. Стрепихеев*

Полимеры, образующиеся в результате взаимодействия изоцианатов с различными олигомерами, содержащими гидроксильные группы, за последнее время приобретают все большее и большее значение для получения защитных покрытий. Однако некоторые специфические условия, в которых осуществляется процесс нанесения пленкообразующего материала на поверхность и дальнейшее образование защитного покрытия, обусловливают технологические трудности при работе с такими реакционноспособными соединениями, как изоцианаты. Вследствие этого большое внимание уделяется исследованиям в области «блокированных» или «скрытых» изоцианатов, диссоциирующих при нагревании с выделением свободных изоцианатов. Существенным фактором при использовании блокированных изоцианатов является температура их диссоциации.

В ранее опубликованных работах [1, 2] определены температуры диссоциации блокированных изоцианатов, полученных при взаимодействии фенилизоцианата со