

УДК 678.01:54

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ
В ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПРИ ИНГИБИРОВАНИИ
ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

А. А. Берлин, А. А. Иванов

Впервые показано [1], а затем подтверждено рядом работ [2—7], что полимеры с системой сопряжения (ПСС) являются эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции многих видов полимеров. Особенно перспективно их использование в качестве высокотемпературных антиоксидантов [4, 5, 8], сохраняющих ингибирующую активность вплоть до 300—400°. Специфика действия ПСС объясняется их способностью при сравнительно небольших энергетических воздействиях переходить в возбужденное состояние, отличающееся повышенной радикальной реакционной способностью, а также образовывать достаточно прочные комплексы с переносом заряда с перекисными радикалами, продолжающими окислительную цепь. Дальнейшие превращения комплексов приводят к появлению неактивных продуктов. Установлено, что в этих процессах активирующую роль играют парамагнитные центры (ПМЦ) (эффект «локальной активации») [9—11].

Однако до последнего времени, несмотря на всю важность проблемы высокотемпературной стабилизации, имеется весьма ограниченное число работ, посвященных механизму действия полисопряженных антиоксидантов. Предложенный ранее механизм ингибирирования ПСС [2] требует дальнейших исследований и доказательств. Особенно актуален в этом плане вопрос об участии ПМЦ в процессе ингибирированного термоокисления, об изменении их концентрации в ходе индукционного периода и на начальных стадиях окисления. Этот вопрос практически не исследовался и почти не нашел отражения в литературе, за исключением лишь некоторых отрывочных и противоречивых данных. Сообщалось, например, о неизменности концентрации ПМЦ в ходе периода индукции при окислении парафиновых углеводородов [2]. С другой стороны, имеются данные об уменьшении концентрации ПМЦ до весьма низкого уровня в индукционном периоде при инициированном окислении дифенилметана [12], что авторы объясняют прямым взаимодействием ПМЦ с перекисными радикалами.

В связи с этим представляло интерес более детально изучить изменение парамагнетизма в ПСС в ходе термоокислительной деструкции полимеров при повышенной температуре.

Методика работы

В качестве объекта исследования использовали тщательно очищенный церезин—узкую фракцию парафинов нормального строения с $M_n = 400$ и средним числом звеньев в молекуле, равным 28—29. Ингибирированное окисление церезина проводили в присутствии добавок двух фракций продукта, полученного путем термической обработки в аргоне (1,5 часа при 460°) антрацена.

В продуктах термообработки (ТА), согласно данным работы [13], имеются растворимые в бензоле ПСС, включающие фрагменты полиантрильной структуры. Кроме того, в ТА содержатся низкомолекулярные мономерные вещества, такие, как биантрил, дигидроантрацен, непрореагировавший антрацен.

Из ТА экстрагировали растворимую в метаноле фракцию ТА-1 ($M_n = 210$, содержание ПМЦ — $9,3 \cdot 10^{16}$ спин/г), затем фракцию ТА-2, растворимую в бензоле ($M_n = 260$, содержание ПМЦ $2,3 \cdot 10^{17}$ спин/г). Методом вакуумной сублимации при 130° из фракции ТА-2 удаляли значительную часть непревратившегося антрацена и низкомолекулярных продуктов термолиза. Фракция ТА-3, оставшаяся после сублимации, имела $M_n = 440$ и содержала $2 \cdot 10^{18}$ спин/г.

Ингибиторы вводили в церезин из бензольных растворов. Основную часть растворителя удаляли выпариванием при $40-50^\circ$ в токе азота, затем образцы сушили под вакуумом до постоянного веса. Окисление проводили на манометрической установке при температуре 180° и давлении кислорода 760 мм.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2. Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А.

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости индукционных периодов при окислении церезина при 180° от концентрации ТА-2 и ТА-3 (кривые 1 и 2 соответственно). Из рис. 1 видно, что при одной и той же весовой концентрации период индукции (τ_i) при использовании ТА-3 существенно превышает τ_i в присутствии ТА-2, т. е. ингибирующая активность ТА-3 в ходе термоокисления церезина превышает ингибирующую активность ТА-2. Как указывалось выше, концентрация ПМЦ в ТА-3 была значительно больше, чем в ТА-3 ($2 \cdot 10^{18}$ и $2,3 \cdot 10^{17}$ спин/г соответственно).

Для изучения изменения концентрации ПМЦ в смесях ТА-2 и ТА-3 с церезином в ходе окисления был проведен ряд опытов при температуре 180° и начальных весовых концентрациях ингибиторов 3 вес. %. Окисление прерывали в различные моменты времени, после чего снимали спектры ЭПР полученных образцов.

Экспериментальные результаты по кинетике поглощения кислорода и изменению содержания ПМЦ в окисляемых смесях представлены на рис. 2, а и б. Видно, что концентрация ПМЦ меняется сложным образом. Уже в первые минуты индукционного периода интенсивность сигнала ЭПР резко увеличивается (в 2—3 раза) при использовании как ТА-2, так и ТА-3, затем скорость возрастания содержания ПМЦ постепенно уменьшается. За период времени, приблизительно соответствующий индукционному периоду, концентрация ПМЦ достигает максимального значения, превышающего исходное в 4—6 раз, и далее по мере поглощения кислорода начинает уменьшаться. По выходе из индукционного периода даже при значительном количестве поглощенного кислорода концентрация ПМЦ все еще остается на достаточно высоком уровне, примерно в 2 раза выше исходного.

Полученные результаты находятся в прямой связи с существующими представлениями об эффекте «локальной активации» [9—11], сущность которого сводится к активации переходов в возбужденное состояние комплексующихся с ПМЦ диамагнитных молекул ПСС.

Быстрый рост парамагнетизма в начале периода индукции обусловлен, по всей видимости, протеканием процесса окислительной дегидрополиконденсации под влиянием ПМЦ и участвующих в окислении перекисных радикалов. Этот процесс ведет к увеличению степени сопряжения диамагнитных молекул и к возрастанию парамагнетизма.

Окислительная дегидрополиконденсация антиоксидантов типа ароматических аминов в стадии ингибирования, а также при непосредственном их термоокислении наблюдалась ранее [14]. Указанный процесс приводил к образованию олигомеров с более развитой системой сопряжения, характе-

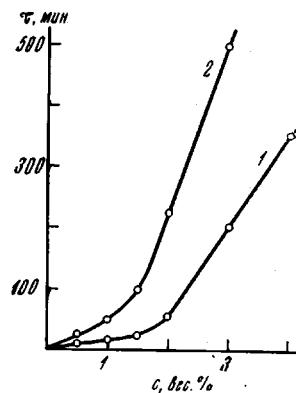


Рис. 1. Зависимость периода индукции при окислении церезина при 180° от концентрации ингибитора (c): 1 — ТА-2, 2 — ТА-3

ризующихся достаточно высоким содержанием ПМЦ и повышенной ингибирующей активностью по сравнению с исходными продуктами. Аналогичные эффекты образования полимеров с системой сопряжения имели место при ингибионном окислении церезина в присутствии комплекса тетрацианэтилен — антрацен [15], причем авторы указывали на активирующую роль перекисных радикалов в этом процессе.

Не исключена возможность увеличения концентрации ПМЦ на начальных стадиях окисления и посредством термовозбуждения диамагнитных молекул, облегченного их комплексованием с ПМЦ.

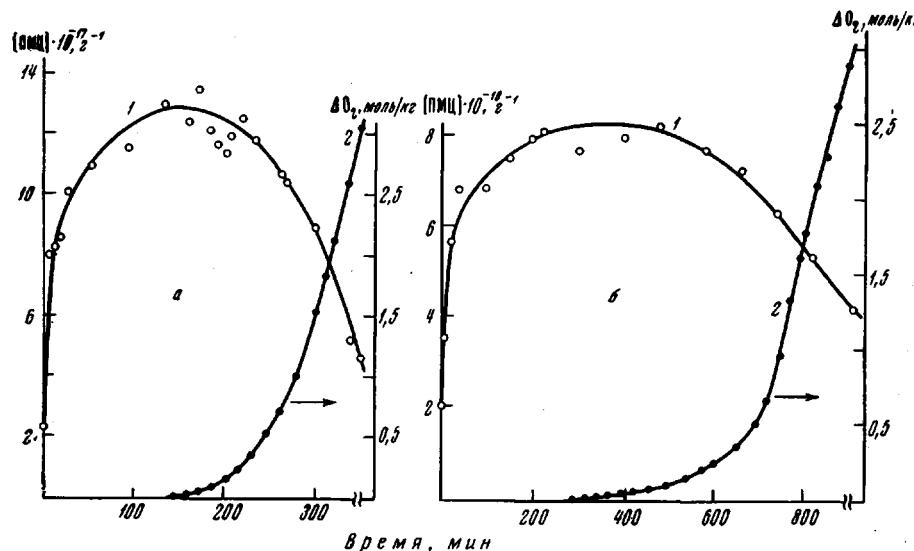


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации парамагнитных центров (1) и поглощения кислорода (2) в присутствии ТА-2 (а) и ТА-3 (б)

Конкурирующей реакцией, приводящей к уменьшению концентрации ПМЦ, является реакция гибели ПМЦ при их непосредственном взаимодействии с перекисными радикалами. Однако основную роль в реакции ингибирования играют, по-видимому, находящиеся на поверхности ассоциатов диамагнитные молекулы, активированные ПМЦ.

В общем случае скорость изменения концентрации ПМЦ можно выразить как

$$\frac{d[\text{ПМЦ}]}{dt} = \sum_{i=1}^{i=n} k_1^i [\text{ПМЦ}] [\text{ПСС}]_i [\text{RO}_2^{\cdot}] - k_2 [\text{ПМЦ}] [\text{RO}_2^{\cdot}] = \\ = [\text{ПМЦ}] [\text{RO}_2^{\cdot}] \left(\sum_{i=1}^{i=n} k_1^i [\text{ПСС}]_i - k_2 \right), \quad (1)$$

где $[\text{ПСС}]_i$ — концентрация полисопряженных молекул с энергией возбуждения E_i ; k_1^i — константа скорости реакции дегидрополиконденсации с участием молекулы, имеющей энергию возбуждения E_i .

Как видно из уравнения (1), изменение концентрации ПМЦ определяется двумя конкурирующими тенденциями. Если $\sum_{i=1}^{i=n} [\text{ПСС}]_i > k_2$, то

$[\text{ПМЦ}]$ возрастает; если $\sum_{i=1}^{i=n} k_1^i [\text{ПСС}]_i < k_2$, то $\frac{d[\text{ПМЦ}]}{dt} < 0$, и кон-

центрация ПМЦ уменьшается. В предельном случае, когда существенно затрудняется протекание окислительной дегидрополиконденсации и возбуждение диамагнитных полисопряженных молекул (низкие температуры, слабо ассоциированное состояние ПСС), а скорость инициирования велика и имеет постоянное значение, концентрация ПМЦ линейно уменьшается

$$-\frac{d[\text{ПМЦ}]}{dt} = k_2[\text{ПМЦ}][\text{RO}_2^{\cdot}]_{\text{ст}} \sim w_i, \quad (2)$$

где $[\text{RO}_2^{\cdot}]_{\text{ст}}$ — стационарная концентрация перекисных радикалов, w_i — скорость инициирования.

Указанная зависимость может иметь место при сравнительно низких температурах в растворителях, препятствующих ассоциации полисопряженных молекул. Действительно, по данным работы [12], в ходе инициированного азо-бис-изобутиронитрилом окисления дифенилметана при 80° в присутствии ПСС концентрация ПМЦ линейно уменьшается до очень низкого значения.

Данные рис. 2, а и б свидетельствуют о том, что при термоокислении церезина, ингибиранном ТА-2 и ТА-3, в начале периода индукции преобладает процесс накопления ПМЦ, $d[\text{ПМЦ}]/dt > 0$. Сравнивая количество ПМЦ, генерированных в ТА-2 и в ТА-3 в течение первых 10 мин. окисления, нетрудно заметить, что в последнем случае оно значительно выше ($3 \cdot 10^{18}$ спин/г по сравнению с $0,52 \cdot 10^{18}$ спин/г). Это позволяет считать, что ПМЦ играют в процессе окислительной дегидрополиконденсации и генерирования новых ПМЦ активирующую роль (эффект «локальной активации»).

Как уже отмечалось выше, на достаточно глубоких стадиях окисления наблюдается остаточный парамагнетизм. Наличие его объясняется, по всей видимости, микрогетерогенным характером реакции ингибирования ПСС, вследствие чего указанная реакция идет главным образом на поверхности ассоциатов, и значительная часть ПМЦ, находящихся внутри крупных ассоциатов, не способна вступать в реакции с RO_2^{\cdot} .

Исходя из представлений о важной роли ПМЦ в реакциях ингибирования, можно предположить, что в реакциях ингибирования расходуется незначительная доля от общего количества ингибитора. Это предположение подтверждается данными рис. 3, на котором представлен характер изменения электронных спектров поглощения ТА-2 в области 400—700 мкм в ходе окисления. Как видно, в течение периода индукции не наблюдается заметных изменений в спектрах. Очевидно, за это время расходуются главным образом диамагнитные молекулы с достаточно высокой степенью сопряжения, находящиеся на поверхности ассоциатов, а также ПМЦ. Вклад этих молекул в спектры поглощения в рассматривавшейся области весьма мал. Лишь по окончании периода индукции начинают исчезать полосы

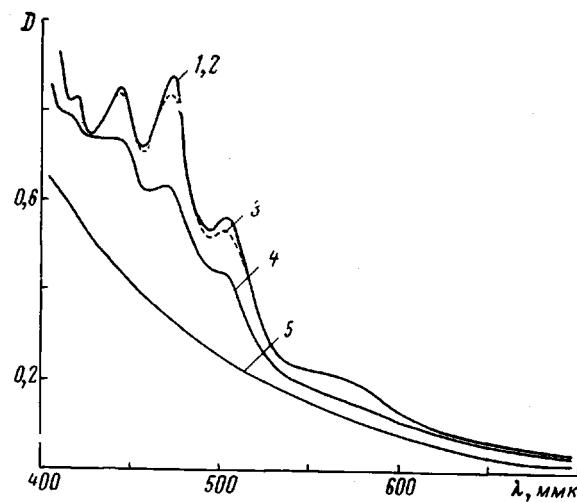


Рис. 3. Электронные спектры поглощения смеси ТА-2 с церезином после окисления в течение различных отрезков времени:
1 — 0; 2 — 12; 3 — 135; 4 — 195; 5 — 335 мин.

в спектрах, характерные для ТА-2, т. е. быстро расходуется основная масса ингибитора.

Таким образом, в ходе ингибионного термоокисления полимеров в присутствии ПСС концентрация ПМЦ в последних резко возрастает в начале периода индукции. Это связано главным образом с протеканием процесса окислительной дегидрополиконденсации диамагнитных молекул ПСС, приводящего к увеличению в них степени сопряжения и созданию более плотной упаковки молекул в ассоциатах, что в свою очередь способствует возбуждению диамагнитных молекул в бирадикальное состояние под влиянием ПМЦ, находящихся в исходном антиоксиданте. В дальнейшем конкурирующая реакция гибели ПМЦ по реакции ингибиония приводит к достижению максимальной концентрации ПМЦ, а затем к ее уменьшению. Одновременно начинает расходоваться основная масса ингибитора.

Выводы

1. Исследовано изменение содержания парамагнитных центров (ПМЦ) в полисопряженных антиоксидантах в ходе ингибионного термоокисления церезина при 180°. Показано, что концентрация ПМЦ быстро возрастает в начале индукционного периода, постепенно достигает максимального значения, а затем по выходе из индукционного периода уменьшается.

2. Абсолютное увеличение концентрации ПМЦ значительно выше при использовании ингибитора с более высоким исходным содержанием ПМЦ. Относительное изменение концентрации ПМЦ приближительно одинаково.

3. Предложено объяснение наблюдавшемуся явлению, основанное на конкуренции двух основных процессов: окислительной дегидрополиконденсации диамагнитных молекул ПСС под влиянием перекисных радикалов и ПМЦ, приводящей к увеличению концентрации ПМЦ, и гибели ПМЦ по реакции ингибиония.

4. Основная часть диамагнитных молекул антиоксиданта начинает расходоваться после окончания индукционного периода.

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

Поступила в редакцию
12 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 1492.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
3. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 133.
4. С. И. Басс, И. И. Левантовская, Г. В. Дралюк, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 556, 1967.
5. А. А. Берлин, И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, Р. М. Асеева, Г. В. Дралюк, А. М. Омельченко, О. В. Смирнова, Б. И. Лиогонький, А. В. Гуров, Пласт. массы, 1967, № 4, 21.
6. Б. И. Лиогонький, Г. В. Дралюк, А. В. Гуров, И. И. Левантовская, Э. Абдулла-заде, Б. М. Коварская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 2488, 1968.
7. И. И. Левантовская, Б. М. Коварская, И. А. Новоселова, А. А. Берлин, С. И. Басс, О. А. Клаповская, Б. С. Грачева, Н. В. Андрианова, Пласт. массы, 1965, № 2, 15.
8. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А12, 80, 1970.
9. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
10. А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 281.
11. А. А. Берлин, Macromolecular chemistry — 4, Butterworth. Publ. London, 1969.

12. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, В. В. Яркина, В. М. Кобринский, Кинетика и катализ, 11, 241, 1970.
 13. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, М. Я. Кушнерев, В. К. Скачкова, Высокомолек. соед., А10, 2310, 1968.
 14. А. А. Иванов, Диссертация, 1969.
 15. А. А. Берлин, С. И. Басс, Докл. АН СССР, 160, 106, 1965.
-

**CHANGES OF CONCENTRATION OF PARAMAGNETIC CENTERS
IN POLYCONJUGATED SYSTEMS AT INHIBITION
OF THERMOOXIDATION OF POLYMERS**

A. A. Berlin, A. A. Ivanov

S u m m a r y

Changes in the content of paramagnetic centers (PMC) in polyconjugated antioxidants in course of inhibited thermooxidation of ceresin have been studied. PMC concentration quickly grows in the beginning of the induction period and begins to decrease after the induction period. The results are interpreted in terms of two competitive processes such as oxidative decyclopolycondensation of diamagnetic molecules of the polyconjugated compound and decay of PMC in the inhibition reaction.
