

УДК 541.64:542.952/.954

СОВМЕСТНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ
И ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ПРИ
ТЕРМООКИСЛЕНИИ

А. А. Берлин, А. А. Иванов, В. И. Поповкина

При повышенных температурах многие виды полимеров окисляются по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением на гидроперекисных группах. В начале процесса термоокисление развивается с автоускорением [1], а на более глубоких стадиях процесса, когда важную роль помимо гидроперекисей начинают играть и другие продукты окисления (спирты, альдегиды, сложные эфиры, кислоты и т. п.), характер кинетических кривых поглощения кислорода существенно изменяется, и скорость окисления замедляется до весьма малых величин. Задолго до полного израсходования окисляемого полимера наблюдаются эффекты самоторможения или «самостабилизации». Явление это в ряде случаев связывают с существенным изменением структуры полимеров, с образованием в них блоков сопряжения и парамагнитных центров, способных эффективно тормозить окислительный процесс [2].

Как в практическом, так и в теоретическом плане несомненный интерес представляет выделение и идентификация продуктов, тормозящих окисление. Весьма интересным является также вопрос о влиянии добавок полисопряженных антиоксидантов на образование такого рода продуктов.

В данной работе было изучено влияние антрацена, представляющего собой соединение с системой сопряжения и проявляющего сравнительно невысокую ингибирующую активность, на характер превращений, протекающих при окислении атактического полипропилена.

Экспериментальная часть

Полипропилен, использованный в работе, представлял собой растворимую в холодном гептане фракцию аморфного полимера с $\bar{M}_n = 2250$, которую очищали многостадийным переосаждением метанолом. Церезин — узкая фракция парафиновых углеводородов нормального строения с $\bar{M}_n = 400$; очистка церезина описана в [3]. Антрацен — синтетический продукт высшей очистки. В ряде опытов использовали также 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), очищенный возгонкой под вакуумом; т. пл. 128°. Окисление образцов полимера весом 0,1 г проводили на манометрической установке. За период индукции принимали время, соответствующее перепаду давления в системе на 5 мм.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре СФ-4А; ИК-спектры — на спектрометре Perkin-Elmer.

Результаты и их обсуждение

Была изучена ингибирующая активность антрацена и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) при окислении полипропилена и церезина при 160—200°.

Из рис. 1 видно, что ингибирующая способность бисфенола в полипропилене в изученном интервале температур уступает активности этого антиоксиданта в церезине. В последнем случае критические концентрации ингибитора имеют меньшую величину.

При использовании антрацена в качестве ингибитора переход от церезина к полипропилену сопровождался заметным увеличением индукцион-

ных периодов, достигнутых при одних и тех же концентрациях ингибитора. Так, концентрации антрацена 0,3 моль/кг при 160° соответствует период индукции τ_i 95 мин. в церезине и 1000 мин. в полипропилене. При ингибировании термоокисления полипропилена на концентрационных зависимостях индукционных периодов появились изломы, указывающие на наличие критических концентраций, в области которых наблюдалось значительное увеличение τ_i .

Это может быть отчасти связано с тем, что в полипропилене, как было показано в [4], величина фактора разветвления δ значительно меньше пре-

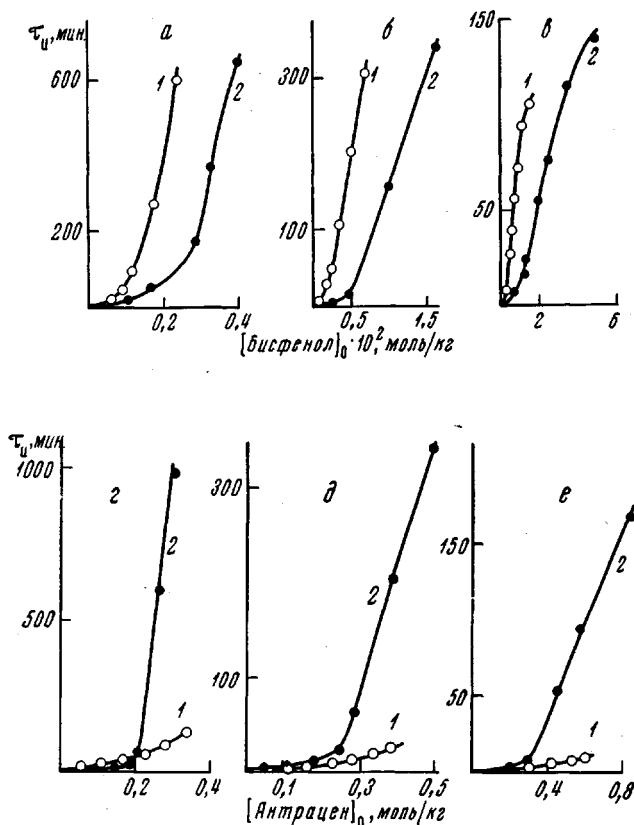


Рис. 1. Зависимость индукционного периода от концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (a — e) и антрацена (g — e) при окислении церезина (1) и полипропилена (2)

Температура: a, g — 160; b, d — 180; e, e — 200°

дельного значения этого параметра в отличие от церезина, где при 160° значение δ достигало предела уже при давлении кислорода 400 мм рт. ст. Из уравнения для критической концентрации $[In H]_{kp} = \delta k_1 [RH] / k_2$ [1], где k_1 и k_2 — константы скорости взаимодействия перекисного радикала соответственно с углеводородом и ингибитором — следует, что уменьшение δ должно приводить к понижению $[In H]_{kp}$. Следовательно, изменение δ влияет на эффективность ингибирования. Необходимо также иметь в виду, что при окислении различных по химическому строению субстратов величина критической концентрации зависит от константы скорости продолжения окислительной цепи k_1 . Известно, что величина k_1 в полипропилене больше, чем в церезине, не имеющем атомов водорода, связанных с третичными углеродными атомами. Это должно способствовать увеличению

$[In H]_{kp}$ в полипропилене по сравнению с церезином. Если конкуренция двух указанных тенденций приводит в итоге к уменьшению $[In H]_{kp}$ в полипропилене, то должно было бы происходить увеличение эффективности ингибирующего действия не только антрацена, но и бисфенола, чего в действительности не наблюдалось.

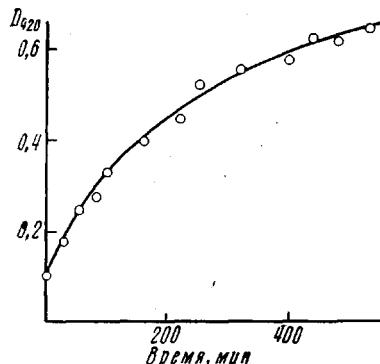


Рис. 2. Изменение оптической плотности D при $\lambda = 420 \text{ мкм}$ растворов в бензоле полипропилена, содержащего 0,4 моль/кг антрацена, в ходе термоокисления при 180°

жить, что наблюдавшееся поглощение в видимой области связано с образованием в данных условиях из антрацена некоторого количества антрахинона. Однако контрольный опыт показал, что если даже весь исходный антрацен заменить на антрахинон, то оптическая плотность будет меньше оптической плотности окисляемой смеси полипропилена с антраценом.

Для объяснения полученных результатов было выдвинуто предположение о том, что при окислении полипропилена, ингибированного антраценом, последний, взаимодействуя с полимером на ранних стадиях окисления, способствует образованию в нем участков полисопряжения. Эти блоки сопряжения в совокупности с антраценом и продуктами его превращения проявляют значительную ингибирующую активность и предотвращают дальнейшее развитие окислительного процесса.

В отсутствие ингибиторов полипропилен окисляется с высокой скоростью, уменьшающейся на глубоких стадиях превращения. Понижение скорости сопровождается потемнением полимера. После длительного окисления при $160-230^\circ$ полипропилен приобретает интенсивную темно-коричневую окраску, в заметной степени теряет растворимость и характеризуется появлением узких синглетов ЭПР без сверхтонкой структуры, что характерно для полимеров с системой сопряжения. Это позволяет сделать вывод о том, что в процессе термоокисления атактического полипропилена при достаточно высоких температурах в макромолекулах образуются термодинамически более устойчивые полиеновые участки сопряжения. Блоки сопряжения способны реагировать с активными радикалами (перекисными) и тем самым ингибировать окислительный процесс.

О легкости образования в полипропилене полиеновых участков сопряжения достаточно больших размеров свидетельствуют данные работы [5], в которой был сделан вывод о том, что гидроперекисные группы в окисляющемся полипропилене располагаются главным образом в соседних звеньях макромолекулы, а не изолированно. Дальнейшее превращение гидроперекисей в спирты, способные достаточно легко дегидратироваться при повышенных температурах, способствует созданию полиенового блока сопряжения.

Увеличение цепи сопряжения способствует торможению окислительного процесса благодаря взаимодействию перекисных радикалов с полисопряженной системой. С другой стороны, возрастает подвижность атомов водорода, связанных с углеродными атомами, примыкающими к участкам сопряжения. Облегчается их отрыв перекисными радикалами, что должно увеличивать скорость окисления. Имеются также данные о том, что при взаимодействии кислорода с полиеновыми блоками сопряже-

Экспериментальные результаты позволяют предположить, что в случае ингибиции термоокисления полипропилена антраценом уменьшение $[In H]_{kp}$ связано с увеличением константы ингибиции k_2 по сравнению с ее величиной в церезине. Вместе с тем было обнаружено, что при присутствии антрацена уже на начальных стадиях индукционного периода полипропилен приобретает желтоватую окраску, которая со временем углубляется. При этом происходит весьма незначительное поглощение кислорода.

Из рис. 2 видно, что в начале периода индукции оптическая плотность заметно возрастает, после чего скорость ее увеличения понижается. Можно было предполо-

ния достаточно легко могут образовываться 1,4-перекиси (по аналогии с трансаннулярными перекисями в ароматических углеводородах) [6]. Образование перекисей уменьшает длину цепи сопряжения. В ходе термоокисления указанные перекиси могут распадаться, превращаясь в дальнейшем в продукты, содержащие ароматические блоки сопряжения. При этом появляются участки разветвленной и сетчатой структуры. Необходимо, однако, отметить, что процесс образования полисопряженных систем при термоокислении полипропилена при высоких температурах развивается, как и в других полимерах, на глубоких стадиях окисления, когда исходный полимерный материал претерпевает весьма значительные изменения и утрачивает первоначальные свойства.

В присутствии антиоксидантов также происходят, хотя и с низкими скоростями, определенные изменения структуры полимера в стадии индукционного периода, подобные превращениям при пирогибированном окислении. Уменьшается молекулярный вес, появляются кислородсодержащие группы и т. п.; в то же время наличие антиоксиданта, так же как и его природа, несомненно, влияют на преимущественное направление указанных превращений.

Чтобы выявить природу изменений, происходящих при окислении полипропилена в присутствии антрацена, был накоплен продукт окисления полимера в присутствии 0,8 моль/кг антрацена при 225° в течение 100 мин. Окисленную смесь разделяли на две фракции — растворимую и нерастворимую в холодном гептане. Растворимую фракцию многократно переосаждали метанолом и сушили под вакуумом. ИК-спектры исходного и окисленного полипропилена отличались только появлением в спектре окисленного продукта полос поглощения в области 1720—1780 см^{-1} , отвечающих поглощению карбонильных групп, образовавшихся в полимере при окислении. Светло-коричневая окраска полимера связана, очевидно, с образованием участков полисопряжения. На ранних стадиях окисления в ИК-спектрах отсутствуют полосы при 700—800 см^{-1} , характерные для поглощения ароматических колец.

Нерастворимую в гептане фракцию продуктов совместного окисления полипропилена и антрацена (ППА) многократно промывали гептаном. ИК-спектр ППА мало отличается от спектра антрацена. ППА затем подвергли дополнительному фракционированию. Путем вакуумной отгонки всех низкомолекулярных продуктов при 130—150° и давлении 10⁻⁴ мм из ППА выделили фракцию желтого цвета (ППА-1), составляющую ~80% от веса ППА.

Сравнивая ИК-спектры антрацена, антрахинона и ППА-1 (рис. 3), можно сделать вывод, что фракция ППА-1 состоит практически полностью из антрацена и антрахинона. В ее спектре отчетливо обнаруживаются как полосы антрахинона — 1679, 1594, 1334, 1286, 695 см^{-1} [7], так и полосы антрацена — 1622, 1451, 1319, 1273, 1150, 1000, 959, 885, 778 см^{-1} и др. Не исключена возможность, что в ППА-1 содержится также незначительное количество биантрила и некоторых других низкомолекулярных продуктов превращения антрацена.

Продукт, оставшийся после отгонки ППА-1, обрабатывали бензolem и выделяли растворимую в нем фракцию коричневого цвета (ППА-2). ИК-спектры ППА-2 и оставшегося нерастворимого продукта (ППА-3) представлены на рис. 3, г, д. Как видно, в спектре ППА-2 имеются полосы поглощения в области 2840—2960 и 1460 см^{-1} , отвечающие поглощению CH_3 - и CH_2 -групп. Кроме того, содержится ряд полос, соответствующих антрацену (1625, 1450, 1385, 949, 888 и 727 см^{-1}), однако полос антрахинона не обнаружено. Спектры обеих фракций имеют значительный фон поглощения, характерный для полисопряженных систем, причем наиболее интенсивное фоновое поглощение наблюдается у нерастворимой фракции ППА-3. В спектре ППА-3 полосы поглощения размыты, без узких максимумов. Тем не менее можно с достаточным основанием говорить о присутствии ароматических полисопряженных структур (поглощение в области 750, 900, 1600 см^{-1}), кислородсодержащих групп (1650—1800 см^{-1}), а также полиеновых блоков сопряжения, образовавшихся из полипропилена и содержащих боковые CH_3 -группы.

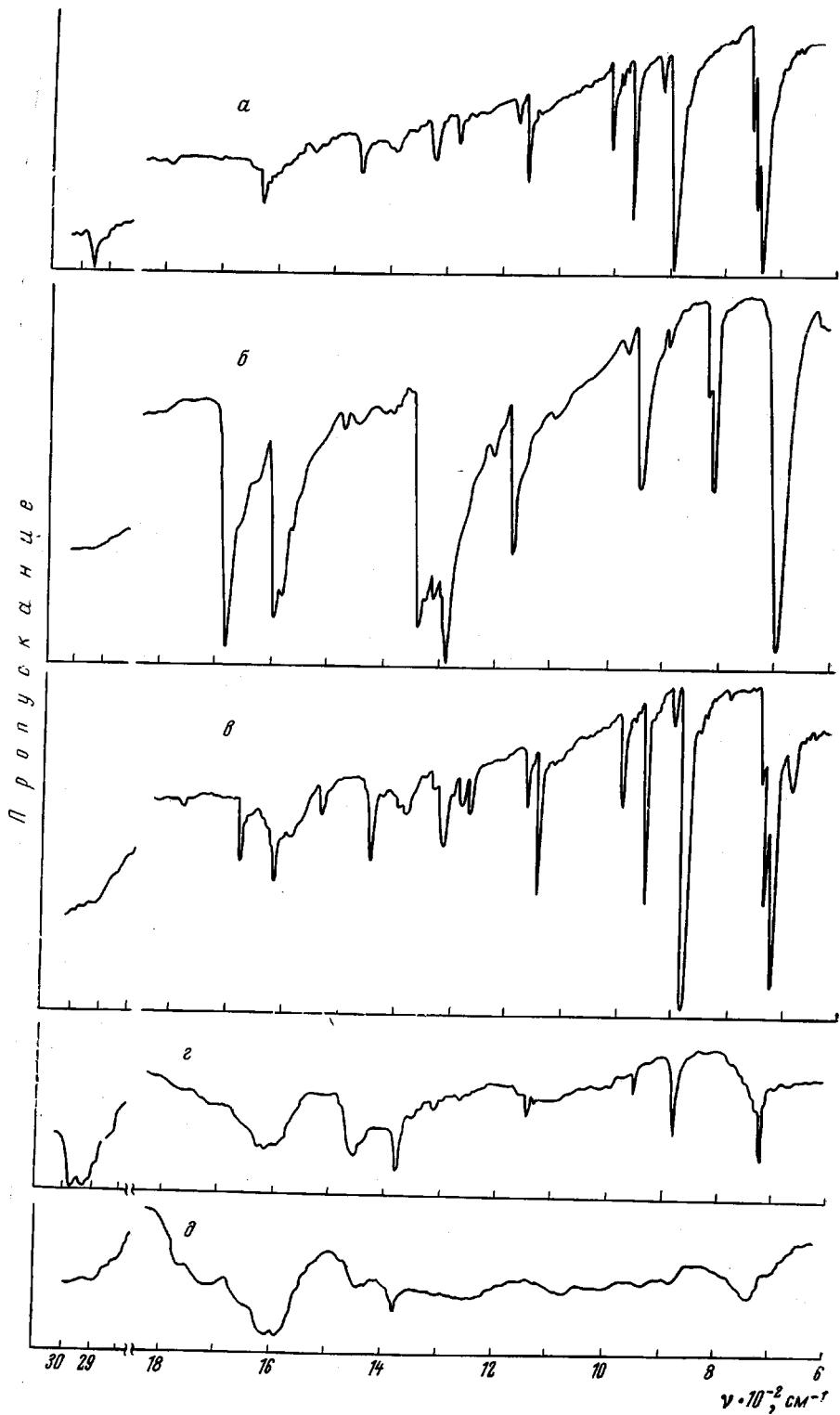


Рис. 3. ИК-спектры:
 а — антрацен; б — антрахинон; в — фракция ППА-1; г — фракция ППА-2; д — фракция ППА-3

Электронный спектр поглощения фракции ППА-2 (рис. 4) содержит характерные полосы поглощения антрацена (340, 360, 378 мкм) и достаточно интенсивное длинноволновое поглощение без выраженных максимумов. Фракции ППА-2 и ППА-3 характеризуются наличием узкого симметричного сигнала ЭПР; содержание парамагнитных центров — $6 \cdot 10^{17}$ (ППА-2) и $3 \cdot 10^{18}$ спин/г (ППА-3). Согласно данным элементарного анализа, в ППА-2 содержится до 5% кислорода.

Полученные результаты позволяют предположить, что ППА-2 и ППА-3 представляют собой прочные комплексы полисопряженного полимера с антраценом и продуктами его превращения. Этот полимер образуется в ходе термоокислительной деструкции полипропилена в присутствии антрацена. Помимо частично окисленного полипропилена, содержащего полиеновые блоки сопряжения и обладающего парамагнитными свойствами, в состав такого полимера могут входить и фрагменты полиантрильных структур — продукты окислительной дегидрополиконденсации антрацена.

Такие превращения действительно должны протекать в полипропилене со значительно большей скоростью, чем в церезине, не имеющем третичных атомов водорода. При этом аетрахинон, образующийся в начале периода индукции, может также способствовать указанным превращениям. В присутствии антрацена значительные ингибирующие эффекты при окислении полипропилена, по всей видимости, достигаются именно благодаря взаимодействию между ингибитором и окисляемым субстратом под влиянием кислорода и перекисных или аллоксильных радикалов. При этом на начальных стадиях окисления появляются участки сопряжения в макромолекулах полипропилена. С полиеновыми блоками сопряжения комплексуются молекулы антрацена, претерпевающие затем окислительную дегидрополиконденсацию. Происходит накопление парамагнитной фракции полимера с системой сопряжения.

Как было показано ранее [8], термоокисление полипропилена в отсутствие ингибиторов сопровождается быстрым поглощением кислорода и падением молекулярного веса. Процесс «самостабилизации», как правило, проявляется лишь после поглощения значительного количества кислорода. В присутствии полисопряженных антиоксидантов резко уменьшается концентрация активных радикалов, происходит торможение окислительных процессов, в значительной степени подавляется реакция продолжения цепи и образования гидроперекисей. Следовательно, уменьшается скорость вырожденного разветвления, а также скорость реакций, поникающих молекулярный вес полимера. На первое место выдвигаются реакции образования блоков сопряжения в макромолекулах полипропилена и реакции превращения ингибиторов в более высокомолекулярные полисопряженные соединения, обладающие парамагнетизмом и, по-видимому, повышенной ингибирующей активностью.

Принципиальная схема превращений полипропилена в присутствии антрацена имеет много общего со схемой образования в нем полиеновых блоков сопряжения при неингибиционном окислении. Одно из существенных отличий состоит в том, что добавки антрацена резко уменьшают длину кинетической цепи из-за реакций ингибирования.

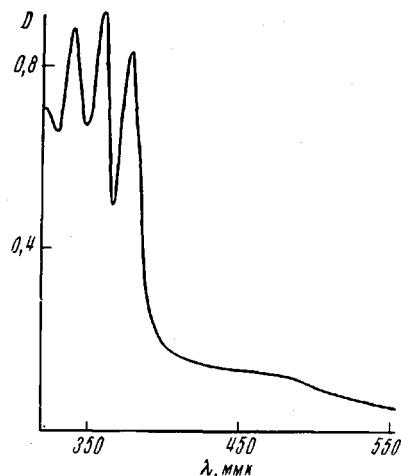
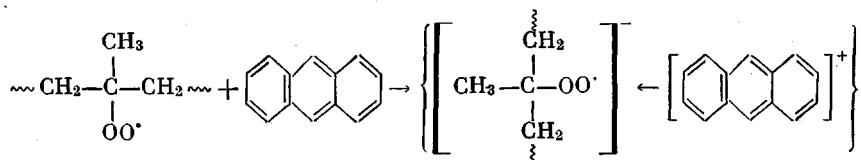
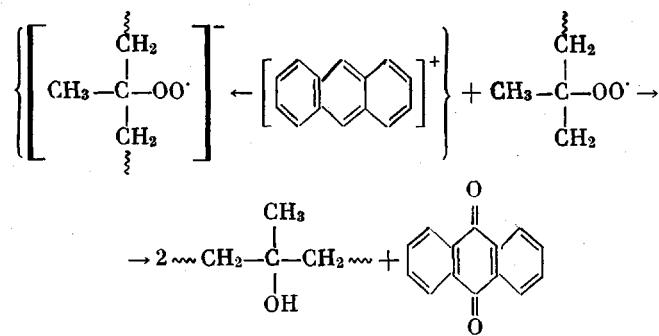
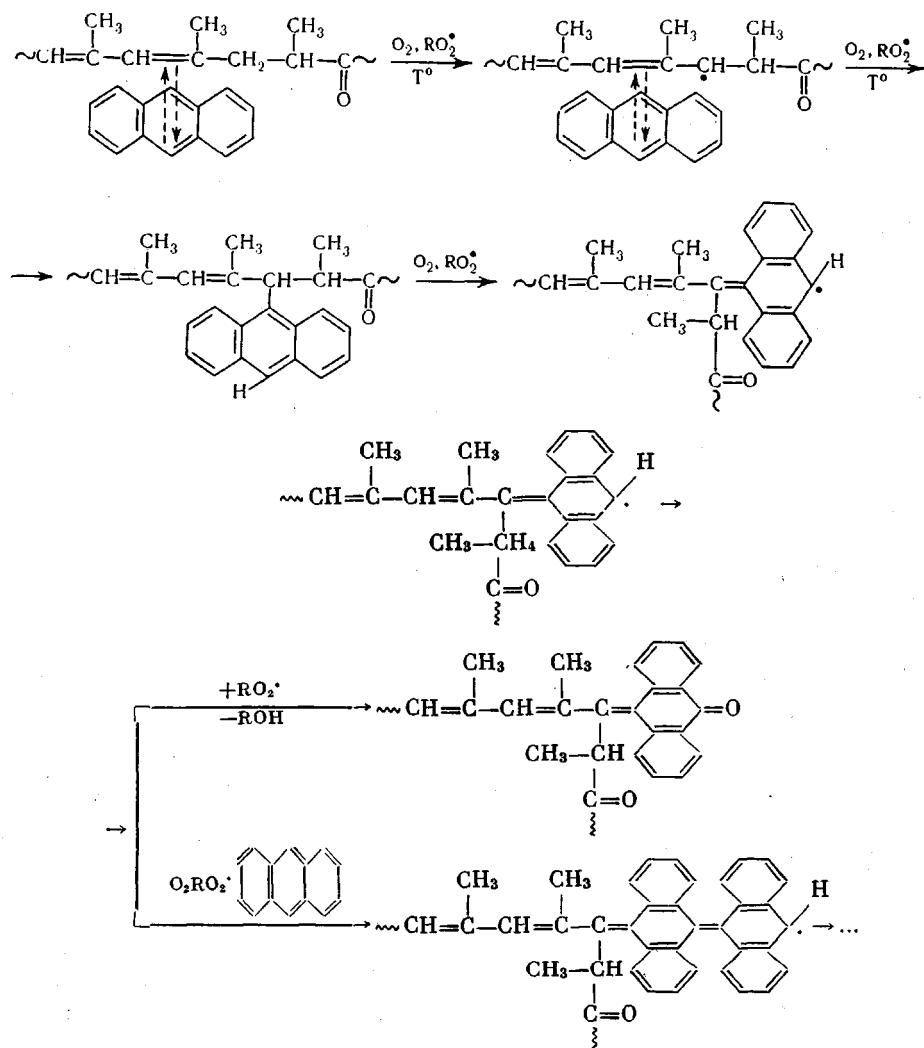
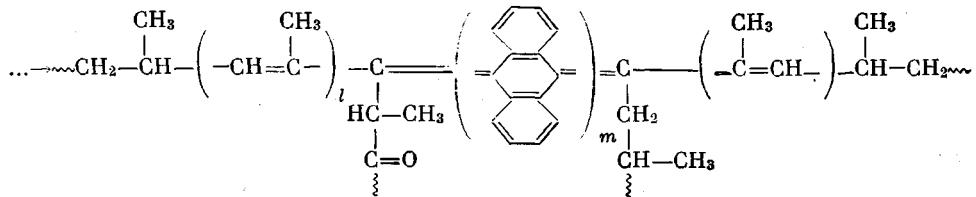


Рис. 4. Электронный спектр поглощения фракции ППА-2



Гидроксильные группы в полимерных молекулах образуются в результате реакций ингибирования без дополнительных реакций разветвления и продолжения цепи, т. е. практически без образования гидроперекисей. Отщепление воды при высоких температурах приводит к появлению двойных связей и затем — к образованию полиеновых блоков сопряжения и их комплексов с антраценом. При этом в полисопряженной системе генерируются парамагнитные центры. Одновременно под действием кислорода могут протекать реакции окислительной дегидрополиконденсации антрацена, активированные парамагнитными центрами и полиеновыми блоками сопряжения, с которыми антрацен находится в комплексе или с которыми он связан δ -связью.





Несомненный интерес представляло изучение ингибирующей активности выделенных продуктов совместного превращения полипропилена и антрацена. На рис. 5 представлены зависимости индукционных периодов при окислении полипропилена и церезина при 160° от концентрации антрацена, фракции ППА-2 и растворимой в бензole фракции продукта термолиза антрацена (ТАБ). Как видно из рис. 5, ингибирующая активность ППА-2 значительно превышает активность антрацена. Более того, достигнутые величины индукционных периодов в присутствии ППА-2 превосходят даже периоды индукции в присутствии достаточно сильного ингибитора — термолизованного антрацена [9]. Интересно отметить, что ППА-2 оказался эффективным при ингибировании термоокисления как полипропилена, так и церезина, в отличие от антрацена.

Было обнаружено, что по окончании индукционного периода при окислении церезина в присутствии ППА-2 в электронных спектрах поглощения последнего заметно уменьшается интенсивность полос поглощения в видимой области. Это связано с расходованием антиоксиданта, сопровождающимся уменьшением в нем цепи сопряжения при взаимодействии с перекисными радикалами. Аналогично расходовался термолизованный антрацен ТАБ при ингибированном термоокислении церезина [10].

Таким образом, проведенные опыты позволили установить, что при ингибировании антраценом термоокислительной деструкции атактического полипропилена в ходе индукционного периода в результате совместных превращений исходного антиоксиданта и окисляемого полимера происходит образование нового эффективного ингибитора, обладающего развитой системой сопряжения. Повышение температуры способствует увеличению скорости указанных превращений и созданию эффективного высокотемпературного стабилизатора. Сравнительная легкость протекания таких превращений в полипропилене на начальных стадиях окисления наряду с высокой ингибирующей способностью образующихся продуктов, очевидно, и определяет наблюдавшееся повышение ингибирующей активности антрацена в полипропилене по сравнению с его активностью в церезине. Этим же отчасти можно объяснить и резкое увеличение относительной эффективности ингибирования термолизованным антраценом по сравнению с бисфенолом при увеличении температуры [9]. По-видимому, аналогичные процессы совместных превращений полимера и стабилизатора способны протекать в присутствии различных полисопряженных ингибиторов, в частности парамагнитных фракций термолизованного антрацена.

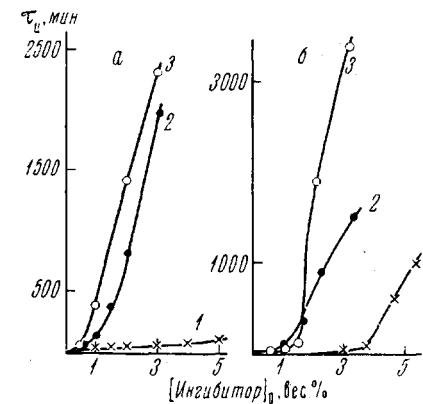


Рис. 5. Зависимость индукционного периода при окислении церезина (а) и полипропилена (б) при 160° от концентрации ингибиторов: 1 — антрацен; 2 — ППА-2; 3 — ТАБ

Выводы

1. Проведено сравнение ингибирующей активности антрацена и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) при термоокислении низкомолекулярного атактического полипропилена и церезина. Показано, что активность антрацена в отличие от бисфенола выше в полипропилене, чем в церезине.

2. Предложен вероятный механизм совместных превращений полипропилена и полисопряженного антиоксиданта (антрацена) во время индукционного периода, приводящих к образованию эффективных полисопряженных ингибиторов.

3. Показано, что продукты совместного превращения полипропилена и антрацена являются полимерами с системой сопряжения, содержащими параметрические центры и обладающими высокой ингибирующей активностью, значительно превышающей активность не только исходного антрацена, но и продуктов термолиза антрацена.

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

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964.
2. А. А. Берлин, В. К. Беляков, Л. В. Невский, О. Г. Тараканов, Plaste und Kautschuk, 15, 91, 1968.
3. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А10, 2321, 1968.
4. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., А13, 2713, 1971.
5. I. C. W. Chien, E. I. Vandenberg, H. Iablonek, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.
6. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 395.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
8. А. А. Иванов, А. П. Фирсов, А. А. Берлин, В. Д. Григорьян, Высокомолек. соед., А11, 1390, 1969.
9. А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., Б12, 80, 1970.
10. А. А. Берлин, А. А. Иванов, Высокомолек. соед., А13, 1860, 1971.

SIMULTANEOUS TRANSFORMATIONS OF POLYMERS AND POLYCONJUGATED ANTIOXIDANTS DURING THERMAL OXIDATION

A. A. Berlin, A. A. Ivanov, V. I. Popovkina

Summary

It is suggested that simultaneous transformations of atactic polypropylene and anthracene at high concentrations of the latter during thermal oxidation of polypropylene lead to formation of a stronger inhibitor. From the products of simultaneous transformation of anthracene and polypropylene a fraction soluble in benzene has been separated, which consists of the copolymers of partly-oxidized polypropylene containing polyene conjugation blocks, anthracene and products of its oxidative condensation. The inhibitive activity of the products of simultaneous transformation of anthracene and polypropylene is much greater than that of initial anthracene.
