

УДК 541.(64+11)

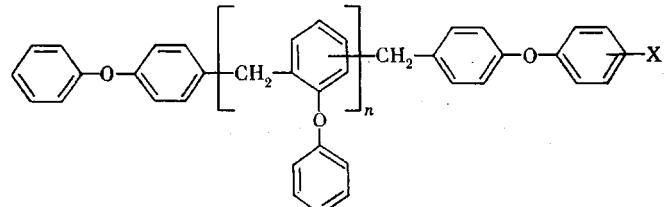
ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛЕНАМИ

A. E. Чучин, Л. Л. Проскурин, Т. С. Бебчук

Обсуждено влияние строения и молекулярной массы полиариленалкиленов (ПАА), а также наличия в них функциональных групп на ингибирующую активность в условиях термоокислительной деструкции ПММА. Приведена оценка ингибирующей активности ПАА в сравнении с другими ингибиторами по величине потери веса в изотермических условиях с помощью ДТА и ТГА.

Недавно было показано [1], что полиариленалкилены (ПАА) являются новым классом эффективных ингибиторов термоокислительной деструкции ряда полимеров, в том числе ПММА. Деструктивные процессы, протекающие в ПММА при повышенных температурах, могут быть изучены по данным потери веса макрообразцов (в нашем случае это пленки из бензольных растворов весом $\sim 1\text{ г}$ и толщиной $0,5\text{ мм}$). Макрообразцы позволяют достаточно надежно и с хорошей воспроизводимостью изучать деструкцию ПММА как за короткие (часы), так и за длительные промежутки времени (сутки). На высокую точность кинетических измерений потери веса макрообразцов полимеров указано также в работе [2]. Времена, соответствующие индукционным периодам (минуты, часы), которыми обычно ограничиваются при изучении кинетических закономерностей деструкции (старения) и стабилизации полимеров, представляют практический интерес прежде всего для процессов переработки и кратковременного использования полимеров под интенсивным воздействием разрушающих факторов. Изучение более длительного старения представляется необходимым для анализа деструктивных процессов при продолжительной эксплуатации.

Полиариленметилены, получаемые поликонденсацией метиольных, хлорметил- или алcoxсиметилзамещенных производных бензола, дифенилового эфира, нафталина и других ароматических соединений в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, обычно содержат соответствующие концевые функциональные группы: Cl , OCH_3 , OC_2H_5 , и CH_2OH . Проводя поликонденсацию в присутствии ароматических соединений, не содержащих функциональных групп, удается получать олигомеры, в которых группы указанного типа практически отсутствуют [1]. На примере полифеноксифениленметиленов (ПФОМ), содержащих различные функциональные группы и имеющих общую формулу



нами было показано, что их присутствие отрицательно сказывается на стабилизирующей активности полиариленметиленов. Это согласуется с представлением о свободно-радикальных центрах ингибирования на метиленовых группах, находящихся в основной цепи. Переход от двух ароматических заместителей для «серединных» метиленовых групп ПФОМ к одной для «концевых» (функциональные группы) приводит, видимо, к образованию более активных свободных радикалов, что сказывается на понижении стабилизирующей активности. Кроме того, использование полиариленметиленов, содержащих функциональные группы, при высоких температурах нежелательно из-за их меньшей стабильности. Так, если полифениленметилен, не содержащий хлорметильных групп (ПФМ-II, получен конденсацией хлористого бензила и бензола в присутствии AlCl_3 ; мол. масса 550, $n=1$), теряет при 200° на воздухе за 24 часа 6 вес. %, то ПФМ-Cl-I (получен конденсацией хлористого бензила в присутствии SnCl_4 ; мол. масса 760), близкий к ПФМ-II по молекулярной массе, но содержащий 4,32% Cl, в этих же условиях теряет 12%. В аналогичных условиях ПФОМ с хлорметильными группами теряет 14% веса и становится полностью нерастворимым в бензоле, тогда как практически не содержащий функциональных групп ПФОМ (ПФОМ-II) теряет всего 4% веса и сохраняет полную растворимость в бензоле. Из приведенных в табл. 1 данных следует, что максимальной стабилизирующей активностью обладает ПФОМ-II, почти не содержащий функциональных групп. Из табл. 1 следует также, что стабилизирующая активность ПФОМ, содержащих различные функциональные группы, определяется не столько молекулярной массой олигомера, сколько природой групп. Данные рис. 1 указывают на то, что стабилизирующая активность ПФОМ мало зависит от молекулярной массы в пределах 600–3000.

Примеси катализатора (SnCl_4) также не оказывают существенного влияния на стабилизирующую активность ПФОМ. Так, ПФОМ-IV, полу-

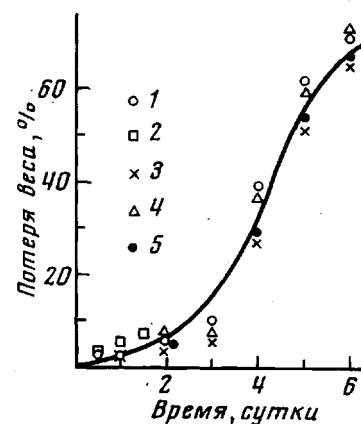


Рис. 1. Потеря веса ПММА при 220° на воздухе в присутствии 1 вес. % ПФОМ с различной молекулярной массой:

1 — 590 (ПФОМ-II); 2 — 1790 (ПФОМ-III); 3 — 1920 (ПФОМ-IV-2); 4 — 2880 (ПФОМ-IV-1); 5 — ПФОМ-IV (катализатор SnCl_4 не удален)

Таблица 1
Влияние функциональных групп на стабилизирующую активность ПФОМ

| Условное обозначение ПФОМ | Функциональные группы X | | Мол. масса (криоскопически) | Стабилизирующая активность, α^* |
|---------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|--|
| | тип | содержание, % | | |
| МО-1 | Cl, OH | Cl — 3,50, OH — 6,00 | — | 2,3 |
| ХМ-4 | Cl | 8,45 | 1050 | 3,6 |
| ЭМ-1 | OC_2H_5 | 13,60 | 700 | 4,7 |
| ММ-1 | OCH_3 | 1,86 | 1090 | 10,0 |
| ПФОМ-II | Cl | 0,02 | 590 | 11,2 (2,3) |
| ММ-5 | OCH_3 | 5,29 | 1680 | (1,8) |
| ЭМ-5 | OC_2H_5 | 3,25 | 910 | (1,5) |
| ХМ-5 | Cl | 10,73 | 470 | (1,2) |

* α — отношение потери веса на воздухе при 106 час. нестабилизированного ПММА и стабилизированного соответствующим ПФОМ. Потери веса нестабилизированного ПММА за это время составляют 90%. Без скобок дано значение α при содержании ПФОМ 5%, в скобках — 1%.

ченный поликонденсацией *n*-метоксиметилдифенилового эфира и дифенилового эфира в присутствии SnCl_4 , был опробован в качестве стабилизатора до удаления остаточного катализатора. Затем катализатор был удален, а ПФОМ-IV разделен на две фракции — ПФОМ-IV-1 и ПФОМ-IV-2; стабилизирующие активности этих фракций близки (рис. 1).

Характер ингибирования термоокислительной деструкции ПММА, содержащего добавки ПАА, аналогичен характеру ингибирования процесса в присутствии сильного и широко распространенного ингибитора бисфенольного типа — 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (бисалкофен БП) (рис. 2). При концентрациях ПФОМ-II, не превышающих 1 вес. %, наблюдается отчетливо выраженный индукционный период, который исчезает при достижении концентрации ПФОМ-II 1 вес. %. С дальнейшим повышением концентрации ингибитора начальная скорость деструкции ПММА увеличивается. Такой же характер носит кинетика термоокислительной деструкции ПММА, содержащего добавки других ПАА, ингибирующих этот процесс. Перелом, характерный для окончания индукционного периода, становится все менее выраженным, и на более глубоких стадиях процесс протекает с тем меньшей скоростью, чем большая концентрация ингибитора была использована первоначально.

Термоокислительная деструкция ПММА в присутствии ингибиторов имеет достаточно сложный характер. При низких концентрациях ингибитора, т. е. тех, какие чаще всего применяют на практике, наблюдается критическое явление, связанное с концентрацией ингибитора c_1 — превышение ее приводит к исчезновению индукционного периода (назовем его истинным индукционным периодом или индукционным периодом первого рода τ_1). Для ПФОМ-II (рис. 2, г) значение c_1 находится между 0,25 и 1 вес. %, при этом зависимость $c - \tau_1$ носит экстремальный характер с максимумом при c_1 , подобно тому, как это наблюдается, например, при окислении индено-кумароновой смолы в присутствии антиоксиданта бисалкофена БП при 150–190° [3]. Значения c_1 лежат в области примерно тех же концентраций, что и приводимые в работе Шляпникова с сотр. [3] (т. е. порядка 0,1 вес. %) и для всех полиариленалкиленов в случае ингибирования термоокислительной деструкции ПММА при 220° составляют <1 вес. %. Так как τ_1 для ПФОМ-II в указанных условиях составляет более 15 час, то для условий переработки или эксплуатации ПММА в пределах этого времени и температуры величина c_1 может быть рекомендована как оптимальная.

В силу общности радикальноцепного механизма имеется определенное сходство между приводимым Шульцем [4] характером термической полимеризации стирола в присутствии 0,2 и 0,5 % нитробензола как ингибитора (рис. 3, а) и термоокислительной деструкцией ПММА в присутствии ингибирующих добавок ПФОМ-II, взятых в количестве 0,5 и 1 % (рис. 3, б). И в том и в другом случае увеличение концентрации ингибитора приводит к исчезновению индукционного периода и понижению средней скорости процесса, вследствие чего кривые 2 и 3, 5 и 6 пересекаются.

При концентрациях ПФОМ-II и других ингибиторов полиариленалкиленового типа более 1 вес. % истинный индукционный период отсутствует, поскольку потери массы наблюдаются уже в первые минуты старения, но перелом на кривых, соответствующий окончанию индукционного периода второго рода τ_{II} , сдвигается в сторону больших значений с повышением концентрации ингибитора. При дальнейшем увеличении последней индукционный период второго рода вырождается и становится практически неразличимым. Концентрация ингибитора, при которой такое вырождение имеет место c_{II} , находится в пределах 5–10 вес. %.

Для решения задачи длительной защиты полимера и сохранения основной его массы в условиях высоких температур, а также при отсутствии противопоказаний, связанных с ухудшением исходных характеристик из-за наличия больших добавок ПАА (механические, электрические и другие

свойства), следует рекомендовать применение полиариленалкиленов в количествах порядка c_{II} .

На рис. 4, а схематически представлена характерная кривая выхода летучих при ингибиции термоокислительной деструкции ПММА и отмечены три участка, первый из которых характеризует начальный период деструкции, второй — окончание индукционного периода второго рода и третий — скорость деструкции по окончании индукционного периода второго рода.

Для условий кратковременного температурного воздействия за оптимальную концентрацию ингибитора может быть принят минимум кривой

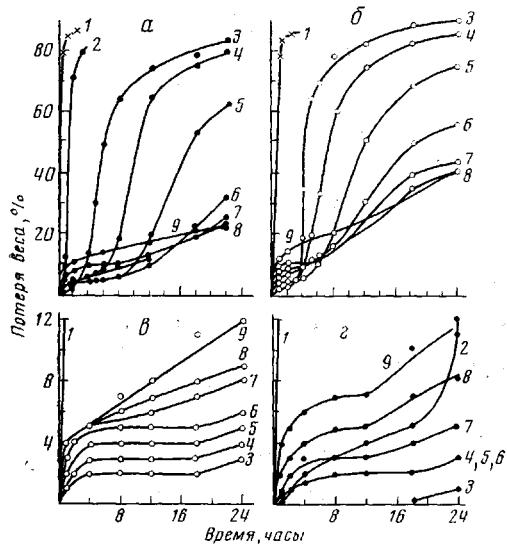


Рис. 2

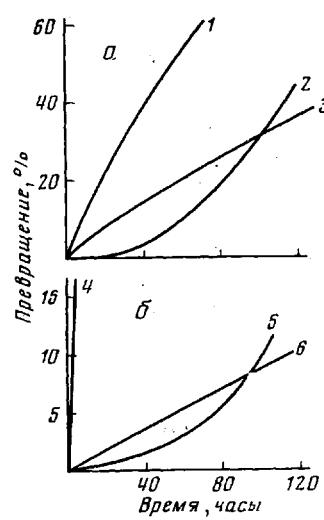


Рис. 3

Рис. 2. Потеря веса ПММА при 220° на воздухе в присутствии добавок ПФОМ-II (а, г) и бисалкофена БП (б, е), взятых в количестве, вес. %

1 — 0; 2 — 0,25; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0; 6 — 3,5; 7 — 5,0; 8 — 7,0; 9 — 10,0; а, г — начальный период деструкции

Рис. 3. Зависимость степени превращения мономера в полимер в процессе термической полимеризации стирола при 100° (а) и выхода летучих при термоокислительной деструкции ПММА при 220° (б) от количества нитробензола (а) и ПФОМ-II (б), взятых в количестве, вес. %: 1, 4 — 0; 2 — 0,2; 3, 5 — 0,5; 6 — 1,0

рис. 4, б, а для условий долговременного температурного воздействия (длительная эксплуатация) — минимальные значения кривой на рис. 4, г.

Если при концентрациях ингибитора $c < c_{II}$ эффективность стабилизации α , оцениваемая как отношение потери веса нестабилизированного и стабилизированного ПММА, может меняться в ходе деструкции от бесконечности при $c \leq c_I$ до единицы α_0 , то при $c \geq c_{II}$ величина α меняется со значительно меньшей скоростью. На рис. 5 сопоставлены величины α для некоторых полиариленметиленов и взятого для сравнения бисалкофена БП в области концентраций c_I и c_{II} . Эффективность ингибиторов, рассмотренная в динамике, соответствует ряду активностей ПАА, приведенному в [6].

Сравнение ингибирующих активностей ПФОМ-II и бисалкофена БП показывает, что для первого ингибирующая активность выше. Она окажется еще более высокой, если учесть то обстоятельство, что молекулярная масса ПФОМ-II, содержащего в каждой молекуле два реакционноспособных центра (две метиленовые группы), составляет 590, а для бисалкофена БП, также содержащего два реакционноспособных центра (если за таковые считать фенольные группы) — 340. Таким образом, в пересчете на экви-

мольные концентрации весовая концентрация ПФОМ-II должна быть увеличена в 1,74 раза.

Доказательством того, что в полиариленметиленах реакционными центрами ингибиравания являются именно метиленовые группы, служат опыты по оценке ингибирующей активности полифениленметиленов, в котором все метиленовые группы окислены до карбонильных (дифенилке-

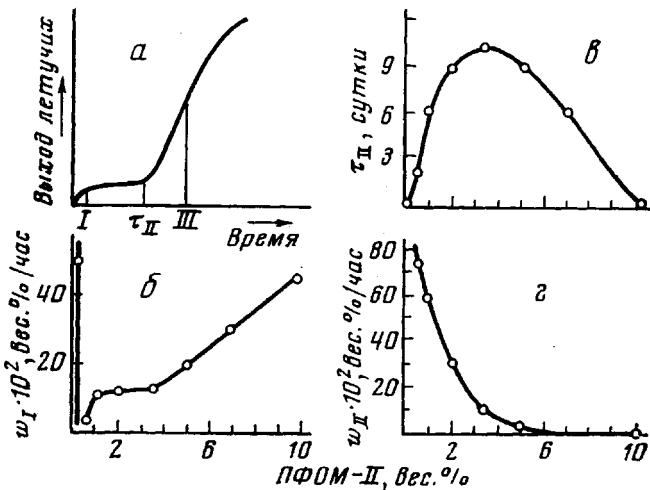


Рис. 4. Характерная кривая выхода летучих в процессе ингибираванной термоокислительной деструкции ПММА при 220° (а) и зависимости w_I (б), t_{II} (в), w_{II} (г) от концентрации ПФОМ-II в ПММА

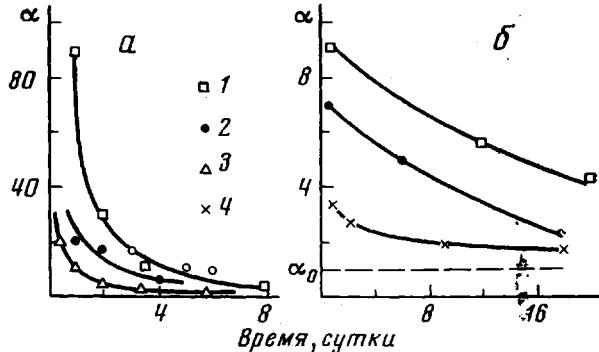


Рис. 5. Зависимость эффективности стабилизации α от времени термоокислительной деструкции ПММА при 230° и концентрациях ингибиторов 1 (а) и 10 вес. % (б): 1 – ПФОМ-II, 2 – бисалкофен БП, 3 – ПФМ-I, 4 – ПФМ-ДО [5]

тонных) по методике, описанной в работе [7]. Такой полностью окисленный продукт не ингибирует термоокислительную деструкцию ПММА, тогда как исходный полифениленметилен является хотя и более слабым, чем ПФОМ, но достаточно эффективным ингибитором термоокислительной деструкции ПММА [6].

Данные ТГА при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин (дериватограф) не позволяют дифференцировать ингибиторы по их активности и даже концентрации (рис. 6, а). Результаты ДТА (рис. 6, б) позволяют добиться большей разрешающей способности при достаточно малых концентрациях ингибитора, лежащих ниже c_{II} (табл. 2).

Наибольшей термостойкостью, если судить по данным ДТА, обладают образцы ПММА, содержащие 1 вес.% ПФОМ-II (эндотермический минимум наиболее сильно сдвинут в область высоких температур) и 1 вес.% бисалкофена БП (начало эндотермического эффекта наблюдается при наиболее высокой температуре). Следует отметить, что переход из эндотермической области в экзотермическую и суммарные эндотермические

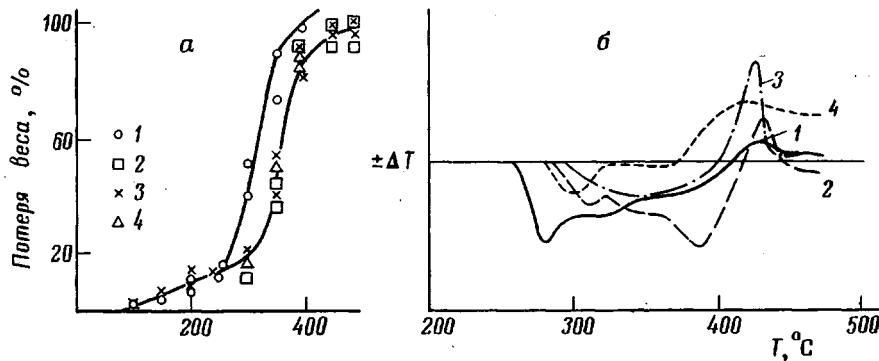


Рис. 6. ТГА (а) и ДТА (б) образцов ПММА, стабилизованных различными ингибиторами:

1 — без добавок, 2 — 1 вес.% ПФОМ-II, 3 — 5% ПФОМ-II, 4 — 1% бисалкофена БП

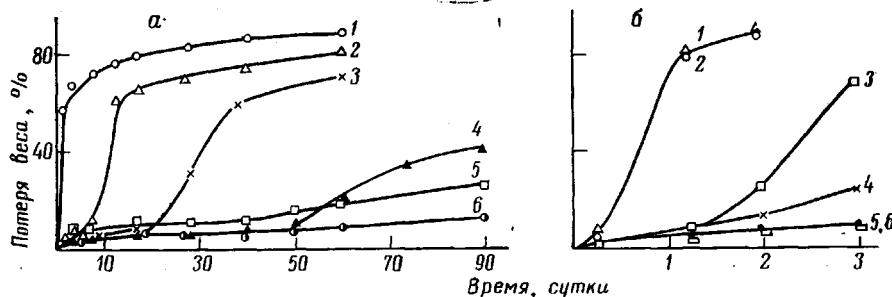


Рис. 7. Потеря веса ПММА при 200 (а) и 220° (б) на воздухе в присутствии ингибирующих добавок

а: 1 — без добавок, 2—4 — 0,2; 1,0 и 5% бисалкофена БП соответственно, 5 — 5% ПФМ-II, 6 — 5% ПФОМ-II; б: добавки взяты в количестве 1 вес.%: 1 — гидрохинон, 2 — хингидрон, 3 — бисалкофен БП, 4 — ПФОМ-II, 5 — неозон А, 6 — неозон Д

эффекты у нестабилизированного образца и у образца, содержащего 1 вес.% ПФОМ-II, близки, тогда как образцы, содержащие 1 вес.% бисалкофена БП или 5 вес.% ПФОМ-II, разрушаются в большей степени в области экзотермических реакций.

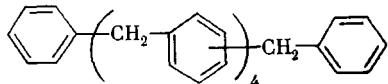
Если величины потери веса при непрерывном подъеме температуры, как и данные по потере веса в начальные периоды деструкции, протекающей в изотермическом режиме, свидетельствуют в пользу достаточно низ-

Таблица 2

Результаты ДТА образцов ПММА, содержащих добавки ингибиторов

| Ингибитор и его количество, вес.% | Начало эндотермического эффекта, °C | Эндотермический минимум, °C | Экзотермический максимум, °C | Температура перехода из эндо- в экзотермическую область, °C |
|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|
| ПФОМ-II, 1 | 260 | 277 | 427 | 415 |
| Бисалкофен БП, 1 | 290 | 394 | 427 | 420 |
| ПФОМ-II, 5 | 295 | 346 | 422 | 400 |
| | 280 | 302 | 420 | 370 |

ких концентраций ингибитора, то результаты длительного старения (рис. 7) позволяют заключить, что концентрация ингибитора до 5 вес.% дает возможность понизить потери веса ПММА при 200° за 30 суток до 10–20%. Причем, как видно из рис. 7, при одинаковых весовых концентрациях полиариленалкилены в указанных условиях обладают большей стабилизирующей активностью, чем бисалкофен БП, который даже при такой высокой концентрации, как 5 вес.%, дает заметно выраженный индукционный период второго рода. ПФОМ-II в соответствии с рядом активностей [6] обладает большим стабилизирующим действием, чем ПФМ-II, формулы



и меньшим, чем ароматические амины – неозон А и неозон Д (рис. 7, б).

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроизоляционных материалов
и фольгированных дизлектриков

Поступила в редакцию
12 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чучин, Диссертация, 1974.
2. Е. С. Головастов, Пластмассы, 1971, № 10, 33.
3. А. Р. Юргените, Ю. А. Шляпников, П. А. Кайнарис, Я. П. Капачаускене, Высоко-молек. соед., Б14, 703, 1972.
4. G. V. Schulz, Chem. Ber., 80, 232, 1947.
5. А. Е. Чучин, Н. П. Гашниковая, Высокомолек. соед., А19, 194, 1977.
6. А. Е. Чучин, Докл. АН СССР, 229, 156, 1956.
7. P. R. Young, J. E. Fernandez, J. Polymer Sci., 9, A-1, 1771, 1971.