

УДК 541.64:542.943

**ТОРМОЖЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ПОЛИАМИДА-12 ДОБАВКАМИ ТРИФЕНИЛСТИБИНА**

***Яценко И. В., Марьин А. П., Глушакова В. Н.,
Шляпников Ю. А., Акутин М. С.***

В интервале 170–300° изучена скорость поглощения кислорода при окислении ПА-12 в присутствии различных количеств трифенилстибина. Зависимость начальной скорости окисления ПА-12 от концентрации трифенилстибина описывается кривой с минимумом при концентрации добавки 0,01 моль/кг (240°). Трифенилстибин не тормозит окисление полимера при 170°, с повышением температуры эффективность торможения возрастает. Предложено объяснение наблюдаемым эффектам, связанным с участием радикалов, образующихся при распаде трифенилстибина в актах обрыва и инициирования цепи окисления полимера.

Окисление полимеров протекает по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением цепи. Для торможения таких реакций используют антиоксиданты, действие которых основано либо на взаимодействии с радикалами, ведущими цепь окисления, либо на разрушении разветвляющего продукта (гидроперекиси) без образования свободных радикалов или с низким их выходом [1].

Используемые обычно в качестве антиоксидантов ароматические амины, фенолы, органические сульфиды, фосфиты и композиции на их основе активны при сравнительно низких (до 230–250°) температурах. Критические, т. е. минимально эффективные, концентрации антиоксидантов растут с температурой и при 250–270° составляют десятки процентов от веса полимера. Такие высокие концентрации добавок, превышающие растворимость при температуре эксплуатации, существенно влияют на свойства полимера.

При 230–300° механизм окисления полимеров изменяется: основной реакцией продолжения цепи вместо реакции $\text{RO}_2^{\cdot} + \text{RH}^{\cdot}$ становится распад перекисного радикала, протекающий с образованием низкомолекулярных свободных радикалов. Время жизни гидроперекисных групп сильно сокращается, и в качестве источника вырожденного разветвления цепи наряду с гидроперекисями могут выступать другие вещества, в частности альдегиды [1, 2].

Одним из возможных путей торможения окисления при повышенных температурах является добавление к окисляющемуся полимеру веществ, превращение которых приводит к образованию свободных радикалов, менее активных, чем образующиеся при окислении полимера. Рекомбинируя с активными радикалами и понижая их концентрацию, они уменьшают общую скорость окисления. Можно было надеяться, что этот способ стабилизации окажется эффективным при высоких температурах, когда не действуют обычные антиоксиданты.

В настоящей работе изучено влияние трифенилстибина (ТФС), распадающегося при высоких температурах с образованием фенильных радикалов, на окисление полiamida-12 (ПА-12) при 170–240°.

В работе использовали ПА-12 марки А отечественного производства в виде порошка, полученный гидролитической полимеризацией ω -додекалактама с $M=19\,500$ и т. пл. 178–182° и трифенилстибин $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с т. пл. 51°. ТФС вводили в полимер из спиртового раствора, затем смесь тщательно сушили на воздухе. Для изучения окисления ПА-12 использовали вакуумную установку с циркуляцией кис-

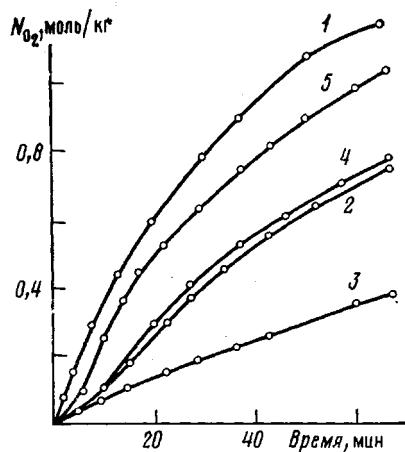


Рис. 1

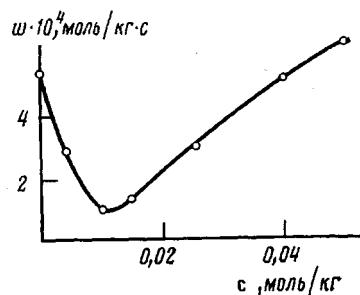


Рис. 2

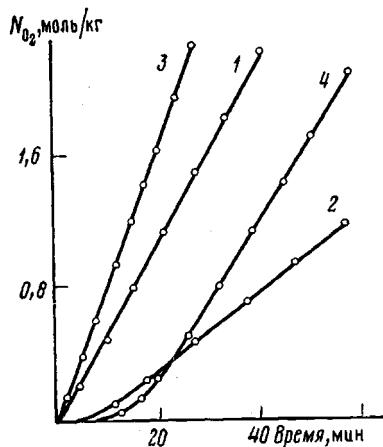


Рис. 3

Рис. 1. Поглощение кислорода в процессе окисления ПА-12. Количество трифенилстибина, моль/кг: 1 – 0, 2 – 0,005, 3 – 0,01, 4 – 0,02, 5 – 0,05. $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст., 240°

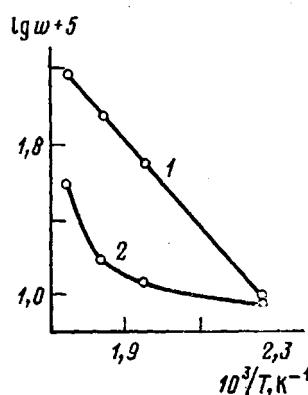


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость начальной скорости окисления ПА-12 от концентрации трифенилстибина. $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст., 240°

Рис. 3. Поглощение кислорода при окислении ПА-12 без трифенилстибина (1, 3) и с добавкой 0,01 моль/кг трифенилстибина (2, 4), $T = 270$ (1, 2) и 300° (3, 4); $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст.

Рис. 4. Зависимость скорости окисления ПА-12, содержащего 0 (1), 0,01 моль/кг трифенилстибина (2), от температуры. $P_{O_2} = 150$ мм рт. ст.

лорода и вымораживанием продуктов реакции жидким азотом [3]. В ходе опыта регистрировали количество поглощенного кислорода. Объем реакционного сосуда составлял 71 см³, навеска полимера 50 мг.

Кинетические кривые поглощения кислорода ПА-12, содержащим различные количества ТФС, показаны на рис. 1. Видно, что, несмотря на высокую температуру (240°), ТФС при концентрациях до 0,01 моль/кг заметно тормозит окисление ПА-12. Начальная скорость окисления полимера (точнее, средняя скорость, соответствующая поглощению 0,3 моль/кг кислорода) экстремально меняется с концентрацией ТФС, проходя через минимум при содержании добавки 0,01 моль/кг (рис. 2).

Периоды индукции при окислении ПА-12 в присутствии ТФС наблюдаются при 270 – 300° . В случае окисления полимера без $Sb(C_6H_5)_3$, в том же температурном интервале периоды индукции отсутствуют (рис. 3).

На рис. 4 в координатах $\lg w - 1/T$ приведена зависимость начальной скорости окисления ПА-12, нестабилизированного и стабилизированного

Торможение окисления ПА-12 трифенилстибином при различных температурах * ([ТФС]=0,01 моль/кг)

T°	w ₁ /w ₂	(ΔO ₂) ₁ /(ΔO ₂) ₂	T°	w ₁ /w ₂	(ΔO ₂) ₁ /(ΔO ₂) ₂
170	1	1	270	3,2	3,2
240	4,5	4,0	300	3,5	3,4

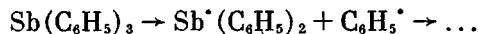
* w₁ и w₂ — начальные скорости поглощения кислорода без добавки и с добавкой стабилизатора; (ΔO₂)₁ и (ΔO₂)₂ — количество поглощенного кислорода за 30 мин окисления без добавки ТФС.

0,01 моль/кг ТФС, от температуры в интервале 170—300°. Скорость окисления ПА-12 в отсутствие Sb(C₆H₅)₃ изменяется с температурой по закону Аррениуса с энергией активации 42 кДж/моль. В присутствии Sb(C₆H₅)₃ закон Аррениуса не выполняется: в интервале 170—240° скорость окисления почти не зависит от температуры.

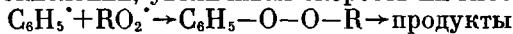
При низкой температуре (170°) ТФС практически не тормозит окисление полимера, тогда как при 240—300° эффективность торможения возрастает (таблица).

Рассмотрим механизм влияния ТФС на скорость окисления полимера.

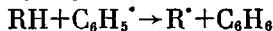
Известно, что Ph₃Sb в вакууме и в кислороде при повышенной температуре распадается по свободнорадикальному механизму [4], причем скорость разложения в кислороде много выше, чем в инертной среде [5]. Схему его распада можно представить в следующем виде:



Далее радикалы C₆H₅[·] могут рекомбинировать с радикалами R[·] и RO₂[·], участвующими в окислении, увеличивая скорость их гибели



и генерировать радикалы по схеме



В зависимости от соотношения скоростей этих реакций источник свободных радикалов будет ускорять или замедлять окисление.

Можно было думать, что некоторый вклад в торможение вносит реакция Sb(C₆H₅)₃ с гидроперекисными группами. Однако при 170°, когда время жизни гидроперекиси относительно велико, ТФС не оказывает влияния на скорость окисления. Низкая эффективная энергия активации реакции ТФС с гидроперекисью, равная 40 кДж/моль [6], по сравнению со 105 кДж/моль для распада гидроперекисных групп в ПА-12, должна привести к снижению роли этой реакции при повышении температуры.

Пусть в окисляющемся полимере со скоростью w₀ генерируются радикалы X[·], ведущие цепь окисления. Если в системе присутствуют другие радикалы Y[·], способные обрывать цепь окисления, то изменение концентрации X[·] во времени можно записать в виде следующего выражения:

$$\frac{dx}{dt} = w_0 + fx - k_1x^2 - k_2xy \quad (1)$$

где k₁ и k₂ — константы скоростей реакций обрыва (X[·]+X[·]) и (X[·]+Y[·]) соответственно; f — фактор вырожденного разветвления цепи с участием радикалов X[·], x=[X[·]], y=[Y[·]].

Если радикалы Y[·] участвуют также в инициировании окисления, то изменение концентрации X[·] во времени будет иметь вид

$$\frac{dx}{dt} = w_0 + fx + k_ny - k_1x^2 - k_2xy, \quad (2)$$

где k_n — константа скорости инициирования радикалами Y[·].

Полагая dx/dt=0, имеем квадратное уравнение относительно радикалов X[·]

$$k_1x^2 + k_2xy - fx - k_ny - w_0 = 0 \quad (3)$$

При определенных условиях уравнение (2) имеет два действительных корня, один из которых больше нуля и равен

$$x = \frac{f - k_2 y + \sqrt{(k_2 y - f)^2 + 4 k_1 (w_0 + k_n y)}}{2 k_1} = \varphi(y) \quad (4)$$

Формула (4) связывает концентрацию свободных радикалов X^\cdot с концентрацией радикалов Y^\cdot , образующихся при распаде трифенилстибина.

Чтобы определить характер изменения концентрации X^\cdot в зависимости от концентрации Y^\cdot , продифференцируем уравнение (4) по y

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{2 k_1} \left\{ \frac{(k_2 y - f) k_2 + 2 k_1 k_n}{[(k_2 y - f)^2 + 4 k_1 (w_0 + k_n y)]^{1/2}} - k_2 \right\}. \quad (5)$$

Очевидно, суммарный эффект действия радикалов Y^\cdot определяется значением производной dx/dy : при $dx/dy > 0$ радикалы Y^\cdot будут ускорять, а при $dx/dy < 0$ замедлять окисление полимера.

При $y \rightarrow 0$ уравнение (5) примет вид

$$\frac{dx}{dy} = - \frac{k_2}{2 k_1} \left\{ 1 + \frac{f - 2 k_1 k_n / k_2}{(f^2 + 4 k_1 w_0)^{1/2}} \right\} \quad (6)$$

При определенном соотношении констант ($f k_2 > 2 k_1 k_n / k_2$) $dx/dy < 0$, т. е. низкие концентрации радикалов Y^\cdot уменьшают скорость окисления.

При $y \rightarrow \infty \lim \frac{dx}{dy} = 0$, т. е. концентрация X^\cdot , а значит, и скорость окисле-

ния самого полимера будут стремиться к некоторому пределу с ростом y и соответственно концентрации трифенилстибина, предшественника Y^\cdot .

Наблюдаемый рост скорости поглощения кислорода связан, по-видимому, с прямым окислением ТФС (или образующихся из него радикалов). В этом случае скорость поглощения кислорода

$$w_{O_2} = k_{np} x [RH] + k_v [Ph_3Sb][O_2] = k_{np} [RH]\varphi(y) + k_v [O_2][Ph_3Sb],$$

где k_{np} — константа скорости реакции $X^\cdot + RH$, а k_v — константа скорости окисления ТФС.

Таким образом, сложная зависимость скорости окисления ПА-12 от концентрации трифенилстибина может быть описана в предположении участия его как в стадии обрыва, так и в стадии инициирования окисления.

Можно считать, что подобный механизм торможения имеет место и при действии некоторых других веществ, влияющих на скорость высокотемпературного окисления полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А. Успехи химии, 1981, т. 50, № 6, с. 1105.
2. Серенкова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 858.
3. Громов Б. А., Едемская В. В., Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. Пласт. массы, 1967, № 10, с. 55.
4. Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М.: Мир, 1974, с. 151.
5. Кочешков К. А., Сколовинов А. П., Землянский Н. Н. Методы элементоорганической химии. Сурьяма, висмут. М.: Наука, 1976, с. 283.
6. Hiatt R., McColeman C., Howe G. R. Canad. J. Chem., 1975, p. 559.

Институт химической физики АН СССР
Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию
12.I.1984

RETARDATION OF OXIDATION OF POLYAMIDE-12 BY TRIPHENYL STIBINE ADDITIVES

*Yatsenko I. V., Mar'in A. P., Glushakova V. N.,
Shlyapnikov Yu. A., Akutin M. S.*

Summary

Triphenyl stibine thermally degraded with formation of $C_6H_5^\cdot$ radicals is capable to retard the oxidation of polyamide-12 in the 240-300° range. The curve of dependence of the initial rate of oxygen absorption on the concentration of triphenyl stibine has a minimum at ~ 0.01 mol/kg. The mechanism of action of triphenyl stibine on oxidation of the polymer is discussed.