

УДК 541.64:542.943

© 1990 г. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ
ФЕНТИАЗИНА**

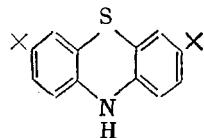
Изучено окисление полиэтилена, полиамида-12, полиамида-6,6 в присутствии антиоксидантов класса замещенных фентиазина при 200°. Обнаружено, что при окислении полиэтилена фентиазин является менее эффективным антиоксидантом, а при окислении полиамидов более эффективным, чем фенольные антиоксиданты. Показано, что для изученных полимеров скорости поглощения кислорода сложным образом зависят от концентрации фентиазина.

Фентиазин и его производные тормозят окисление полимеров разных классов [1, 2] и могут быть использованы в качестве антиоксидантов. Между тем закономерности действия фентиазина как антиоксиданта изучены недостаточно.

В настоящей работе изучено влияние фентиазина и его аналога дитиолтиона на окисление ПЭВП, полиамида-12 (ПА-12) и полиамида-6,6 (ПА-6,6), молекулы которых можно рассматривать как полиметиленовые цепи без включения полярных групп (ПЭВП) и с разными концентрациями амидогрупп (ПА-12 и ПА-6,6).

Использовали следующие полимеры: ПЭВП, производства Ново-Куйбышевского комбината с $M=10,8 \cdot 10^4$; ПА-12 и ПА-6,6 производства французской фирмы «Рон-Пулленк».

Антиоксидант 2,2'-ди-*тет*-бутилфентиазин ($T_{\text{пп}}=208^\circ$)



был любезно предоставлен А. Б. Шапиро. Образцы, содержащие фентиазин, готовили, смешивая порошки полимеров с раствором фентиазина в этиловом спирте. Кинетику поглощения кислорода измеряли на статической вакуумной установке с объемом отдельной секции 16 мл, летучие продукты окисления удаляли, поглощая их твердой KOH. Опыты проводили при 200° и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

На рис. 1 приведены кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПЭВП, содержащего разные концентрации фентиазина ($0-3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг). В интервале концентраций $0-1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг фентиазина скорость поглощения кислорода с ростом его начальной концентрации снижается. При более высоких концентрациях фентиазина наблюдается заметное повышение начальной скорости поглощения кислорода с концентрацией, однако период индукции окисления, т. е. время медленного развития реакции, во всем исследованном интервале концентраций растет с увеличением начальной концентрации фентиазина. Скорости поглощения кислорода после окончания периода индукции окисления для всех концентраций фентиазина практически совпадают, т. е. к концу периода индукции этот антиоксидант практически полностью расходуется.

Несколько иная картина наблюдается при окислении ПА-6,6. Как видно из рис. 2, при небольших начальных концентрациях фентиазина начальная скорость окисления ПА-6,6 возрастает, а затем (выше

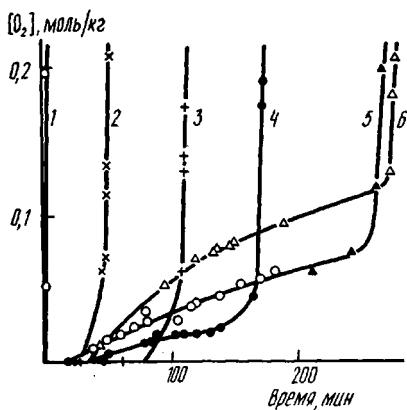


Рис. 1

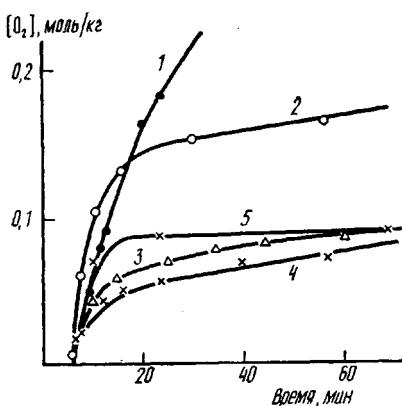


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПЭВП без добавок (1) и с добавкой ди-терт-бутилфентиазина в количестве $1 \cdot 10^{-3}$ (2); $3 \cdot 10^{-3}$ (3); 10^{-2} (4); $2 \cdot 10^{-2}$ (5) и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (6). Здесь же на рис. 4 давление кислорода 300 мм рт. ст., 200°

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПА-6,6: 1 – без добавок, 2–4 – с добавлением ди-терт-бутилфентиазина в количестве $5 \cdot 10^{-3}$ (2), 10^{-2} (3), $2 \cdot 10^{-2}$ (4), 5 – 10^{-2} моль/кг дитиолтиона

$7 \cdot 10^{-3}$ моль/кг) снижается с концентрацией антиоксиданта, тогда как на глубоких стадиях не зависит от его начальной концентрации.

При окислении ПА-12 скорости окисления более низкие, чем для ПА-6,6 как в отсутствие, так и в присутствии фентиазина (рис. 3). С ростом концентрации фентиазина скорость окисления падает.

Для изучения расходования фентиазина во время периода индукции реакцию окисления прерывали, образцы быстро охлаждали, а содержащийся в них фентиазин извлекали отгонкой в вакууме 200° , 1 ч и анализировали методом УФ-спектроскопии.

Кривые расходования фентиазина в исследуемых полимерах приведены на рис. 4. На этих кривых можно выделить два участка: области быстрого и медленного расходования антиоксиданта. Видно также, что с увеличением общей концентрации амидогрупп (т. е. в ряду ПЭВП \rightarrow ПА-12 \rightarrow ПА-6,6) скорость расходования фентиазина в окисляющемся полимере заметно падает.

Сохранение значительной концентрации фентиазина в полиамидах в течение длительного времени объясняет причину медленного роста скорости окисления при высоких начальных концентрациях фентиазина, наблюдавшегося в опытах, приведенных на рис. 2 и 3.

Зависимости начальной скорости поглощения O_2 от исходной концентрации фентиазина представлены на рис. 5. Несмотря на сложный характер кривых поглощения O_2 и зависимости скорости поглощения кислорода от начальной концентрации фентиазина, в них можно заметить аналогию. Начальная скорость поглощения O_2 при окислении ПА-6,6 растет с концентрацией фентиазина (до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг), а затем снижается (рис. 5, кривая 3). Аналогичный участок на кривых окисления ПА-12 и ПЭВП не удалось измерить из-за экспериментальных трудностей. В дальнейшем скорость окисления полимеров быстро убывает с концентрацией антиоксиданта, стремясь к пределу (или даже несколько возрастает с концентрацией в случае ПЭВП). Согласно работе [3], это можно объяснить участием антиоксиданта (фентиазина) не только в реакции торможения, но и в инициировании процесса окисления.

В случае ПЭВП наблюдаются четкие периоды индукции, зависящие от начальной концентрации антиоксиданта.

Фентиазин, моль/кг	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
Период индукции, мин	48	110	160	260

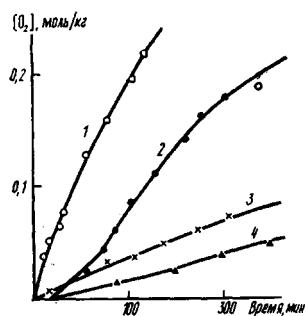


Рис. 3

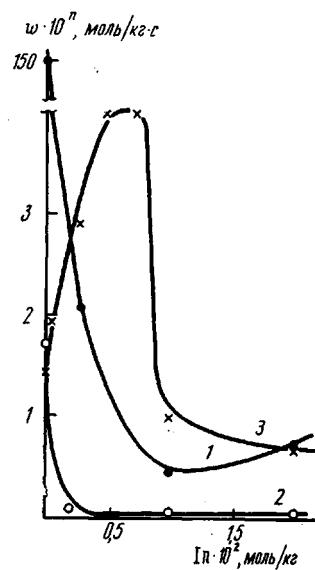


Рис. 5

Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПА-12: 1 – без добавок, 2–4 – добавление ди-трет-бутилфентиазина в количестве $1 \cdot 10^{-3}$ (2), $3 \cdot 10^{-3}$ (3) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (4)

Рис. 4. Кривые расходования ди-трет-бутилфентиазина в ПА-12 (1), в ПА-6,6 (2) и ПЭВП (3) в ходе реакции окисления

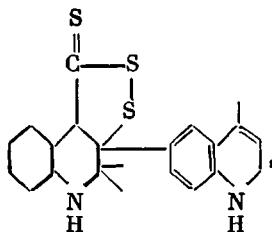
Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления от начальной концентрации ди-трет-бутилфентиазина: 1 – ПЭВП, 2 – ПА-12, 3 – ПА-6,6; $n=4$ для полiamидов, $n=5$ для ПЭВП

Фентиазин содержит в молекуле одновременно аминогруппу и сульфидную группу, которые должны в принципе отличаться по реакционной способности от ароматических амино- и сульфидной групп.

По влиянию на окисление ПЭ фентиазин напоминает обычный антиоксидант класса ароматических аминов или фенолов и даже ближе к последним, поскольку заметно не влияет на скорость окисления после окончания периода индукции. Судя по этому, группа –S– фентиазина не проявляет специфического свойства – способности восстанавливать гидроперекисные группы, образующиеся в окисляющемся полимере. Более сложный характер процесса в среде алифатических полiamидов объясняется тем, что первичные продукты превращения фентиазина в указанных полимерах обладают более сильными антиокислительными свойствами, чем исходный фентиазин. Одно из возможных предположений – переход части фентиазина при его окислении в среде полярного полiamида в продукт типа Ar – S – Alk, способный восстанавливать гидропероксиды [4] и поэтому тормозящий окисление по механизму подавления вырожденного разветвления цепи. Синергизм между этим продуктом и исходной формой антиоксиданта, обрывающей кинетические цепи, существенно замедляет процесс.

Аналогично ведет себя более сложный фентиазин – 8-(2',2',4'- trimethyl - 1',2',3',4' - тетрагидрохинолил - 4') - 4,5-дигидро-4,4-диметил-5Н-2,3-

тиоло[3,4-с]хинолин-1-тион-дитиолтион ($T_{\text{пл}}=162^\circ$) следующего строения:



синтезированный в ВГУ [5].

Кинетические кривые поглощения кислорода ПА-6,6 в присутствии дитиолтиона напоминают кривые, полученные при окислении данного полимера в присутствии фентиазина (одна из серии кривых приведена на рис. 2, кривая 5).

До настоящего времени остается неясной последовательность вторичных реакций, следующих за реакцией группы фентиазина со свободными радикалами, и природа образующихся при этом продуктов. Производные фентиазина как антиоксиданты ПЭВП по своей эффективности несколько уступают обычным стабилизаторам данного полимера — алкилированным фенолам и ароматическим аминам. Однако в среде полиамидов они являются более эффективными, чем указанные амины и фенолы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фойгт И. // Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972. С. 304.
2. Baum B., Perum A. L. // SPE Trans. 1962. V. 2. P. 250.
3. Тюленева Н. К., Ирина М., Кирюшкин С. Г., Тюдеш Ф., Шляпников Ю. А. // Высоко-молек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2286.
4. Denison G. H. // Industr. Engng Chem. 1944. V. 36. P. 477; Denison G. H., Condit P. G. // Industr. Engng Chem. 1945. V. 37. P. 1102.
5. Шмырева Ж. В., Кир Б., Шихалиев Ш. С., Залукаев Л. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. № 3. С. 31.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17.03.89

T. V. Monakhova, T. A. Bogaevskaya, Yu. A. Shlyapnikov

REGULARITIES OF THE ANTIOXIDATIVE ACTION OF PHENOTHIAZINE

Summary

Oxidation of PE, PA-12, PA-6,6 in the presence of antioxidants of the substituted phenothiazine range at 200° has been studied. For oxidation of PE phenothiazine is less effective antioxidant, while for oxidation of PA it is more effective than phenol antioxidants. For polymers under study the rates of oxygen absorption are shown to depend on the concentration of phenothiazine by the complicated way.