

УДК 541.64.678

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

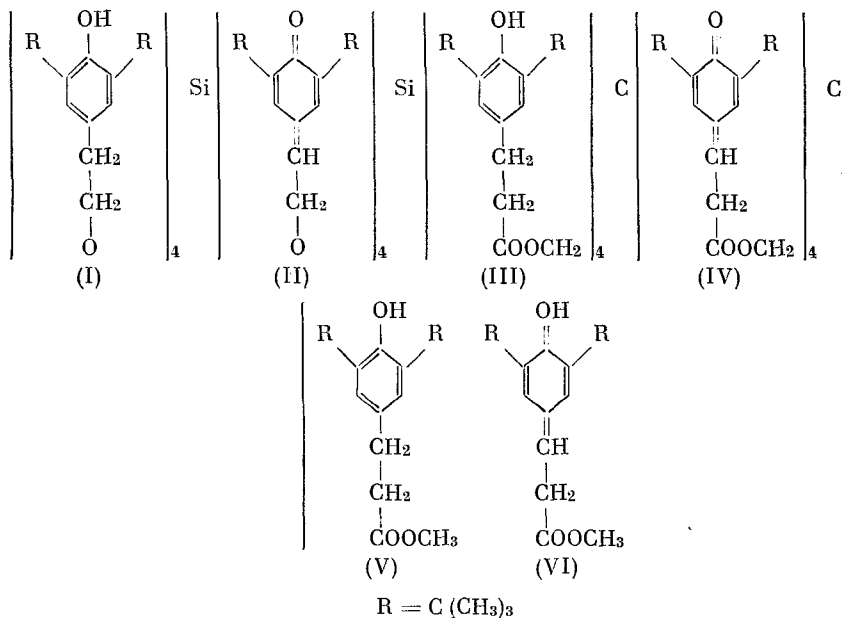
А. А. ВОЛОДЬКИН, В. В. ЕРШОВ, Н. Н. ГОРОДЕЦКАЯ,
Н. А. ТУПИКИНА, Л. И. КУДИНОВА

МЕТИЛЕНХИНОНЫ — СТАБИЛИЗАТОРЫ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 18 XII 1975)

Большинство исследований по эффективности ингибиторов различных процессов окисления в жидкой и твердой фазе посвящено изучению элементарных актов взаимодействия радикалов $\text{PO}_2^{\cdot}$ (или $\text{R}^{\cdot}$) с исходным ингибитором, причем обычно предполагается, что радикалы, возникающие из ингибитора, превращаются в неактивные продукты.

В данной работе изучена роль метиленхинонов (промежуточных продуктов превращения фенольных термостабилизаторов) в процессах торможения термоокислительной деструкции полипропилена при помощи фенольных антиоксидантов. В настоящее время доказано (¹), что фенокисильные радикалы, образующиеся из пространственно-затрудненных фенолов при наличии атома водорода в α -положении пара-заместителя, способны преимущественно гибнуть в реакции диспропорционирования с образованием исходного фенола и соответствующего метиленхинона. В связи с этим мы изучили сравнительную антиокислительную активность некоторых типичных фенольных термостабилизаторов полимеров и индивидуальных метиленхинонов, полученных одноэлектронным окислением используемых ингибиторов.



На рис. 1 приведена сравнительная эффективность (оцененная по величине относительного удлинения в процессе его старения) двух хорошо известных стабилизаторов полипропилена — «силанофенола» (I) и «ирганокса-1010», и синтезированных из них индивидуальных метиленхинонов

(II) и (IV). На рис. 2 приведена зависимость периода индукции окисления полипропилена кислородом от концентрации фенольных антиоксидантов (I), (III) и (V) и метиленхинонов (II), (IV), (VI). Приведенные данные показывают, что метиленхиноны обладают термозащитными свойствами, по эффективности лишь незначительно уступающими свойствам соответствующих фенольных соединений. Обнаруженный эффект торможения термоокислительной деструкции полипропилена метиленхинонами, по-видимому, обусловлен их высокой избирательной активностью к радикалу $R^{\cdot}$ (ловушка радикалов $R^{\cdot}$). Механизм ингибированного окисления

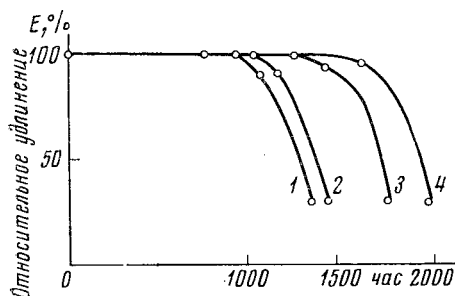


Рис. 1

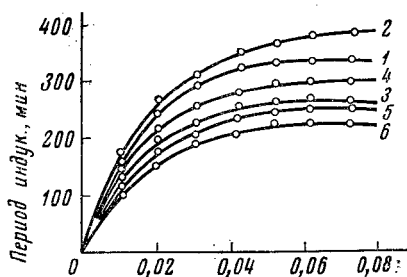


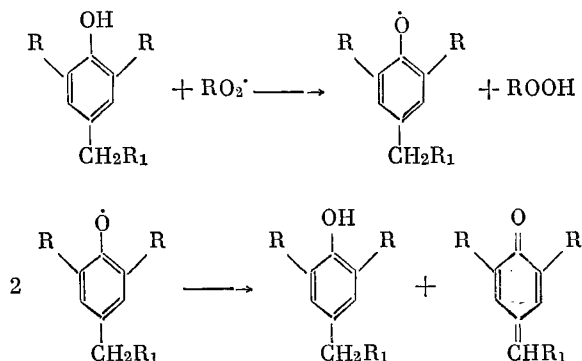
Рис. 2

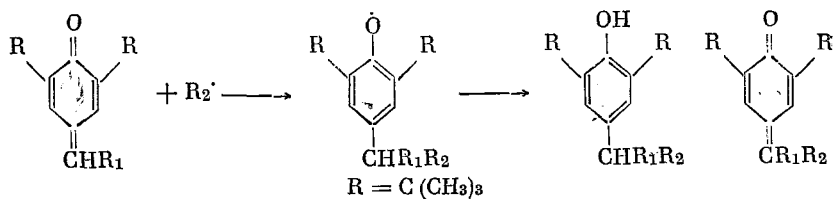
Рис. 1. Сравнительная эффективность фенолов и полученных из них метиленхинонов; термостарение пленок полипропилена (толщина 0,2 мм) при 150°С на воздухе. Здесь и на рис. 2: 1 — метиленхинон (II), 2 — силанофенол (I), 3 — метиленхинон (IV), 4 — ирганокс-1010 (III)

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации стабилизаторов (мол/кг) при 200°С и давлении O_2 300 мм: 5 — фенозан (V), 6 — метиленхинон (VI)

полимера в твердой фазе за счет реакции ингибитора с радикалами $R^{\cdot}$ известен в литературе (2).

Таким образом, в результате обрыва цепи за счет взаимодействия ингибитора с радикалом $RO_2^{\cdot}$ в полимере возможно образование соединений со структурой метиленхинона (в реакции диспропорционирования фенокисильных радикалов), а при взаимодействии метиленхинонов с радикалами $R^{\cdot}$ возможно вновь образование фенокисильных радикалов и далее фенолов. В связи с этим аномально высокая эффективность фенольных антиоксидантов, содержащих в молекуле две и более группировки пространственно-затрудненного фенола, может быть объяснена тем, что в данном случае наличие в непосредственной близости двух фенокисильных радикалов максимально способствует их гибели за счет диспропорционирования, а не иным путем.





Для подтверждения предлагаемой схемы превращения фенольных антиоксидантов в процессе ингибирования термоокислительной деструкции полипропилена нами исследованы электронные спектры пленок полипропилена, стабилизированные как стабилизаторами фенольной структуры, так и метиленхинонами. Известно (³), что фенолы имеют максимум поглощения при 280 нм, а метиленхиноны — в области 303–340 нм.

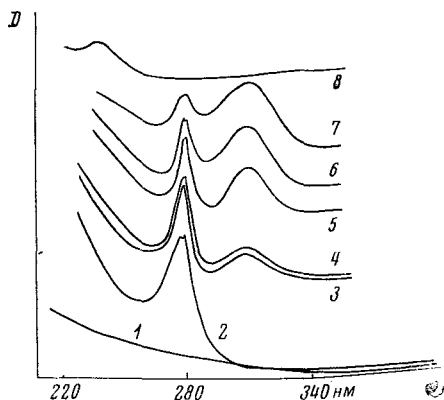


Рис. 3

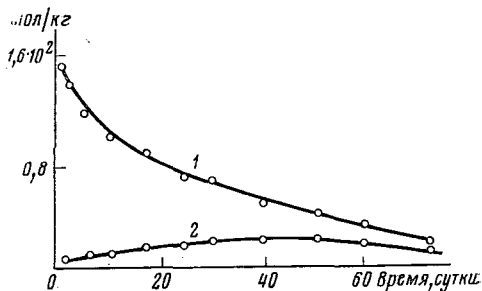


Рис. 4

Рис. 3. У-ф. спектры пленок (0,02 мм) полипропилена, стабилизированного фенолом (III). 1 — нестабилизированный полипропилен; 2 — индивидуальный (III); 3–8 — после старения при 150° С на воздухе соответственно через 2, 5, 10, 15, 30 суток и перед разрушением пленки

Рис. 4. Изменение концентрации стабилизатора (III) и возникающих из него метиленхинонов. Начальная концентрация (III) $2 \cdot 10^{-3}$ мол/кг; пленка (0,02 мм) полипропилена, 150° С, воздух. 1 — фенол (III); 2 — метиленхинон (IV)

На рис. 3 приведен у-ф. спектр стабилизатора ирганокса-1010 (III), чистого полипропилена и полипропилена в присутствии (III) после 2, 5, 10, 15 и 30 суток термостарения при 150° на воздухе. При термостарении полипропилена в этом случае первоначально наблюдается рост концентрации соединений с метиленхиноновой структурой, а перед разрушением пленки полностью расходуется как фенольный антиоксидант (III), так и возникающие метиленхиноны. Единственное поглощение перед разрушением пленки было в области 240 нм, характерное для хинолидных соединений, которые обычно образуются при рекомбинации фенокисильных радикалов типа синего ароксиды (без α -атомов водорода у пара-заместителя) с радикалами $\text{R}^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$, $\text{RO}^\cdot$. На рис. 4 приведена кинетика расходования (III), накопления и расходования метиленхинона (IV). В начальный период термостарения расход фенола (III) протекает по реакции первого порядка, а рост концентрации метиленхинона (IV) проходит через максимум. При термостарении пленок полипропилена, стабилизированных метиленхиноном (IV), по данным у-ф. спектроскопии образуются соединения фенольной структуры, концентрация которых достигает максимума уже при прессовании пленок в условиях высоких температур.

Образование метиленхинонов в процессе термостарения полипропилена, стабилизированного антиоксидантами фенольного типа, было подтверждено

также полярографическими исследованиями. После экстрагирования таких пленок диметилформамидом с последующим полярографическим восстановлением наблюдается волна с $E_{1/2} = -0,83 \div -0,85$ в, характерная для индивидуальных метиленхинонов. При этом было обнаружено, что метиленхиноны способны образовывать димеры, что выражается в появлении на полярограмме новой волны с $E_{1/2} = -1,4 \div -1,9$ в, которая при уменьшении концентрации исходного метиленхинона или повышении температуры обратимо переходит в волну с $E_{1/2} = -0,83 \div -0,85$ в. В связи с этим метиленхиноны как стабилизаторы полимерных материалов интересны тем, что активная форма метиленхинона, по-видимому, не может существовать в определенной высокой концентрации при заданной температуре. Это должно найти свое отражение в критических явлениях.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Ершов, Г. А. Нукифоров, А. А. Володькин, Пространственно-затрудненные фенолы, М., «Химия», 1972, стр. 118. ² Е. Т. Денисов, Кинетика и катализ, т. 15, 1422 (1974). ³ H. Wagner, The Chemistry of the Quinoid Compounds, N. Y., 1974, p. 619.