

А. Е. ЧУЧИН

НОВЫЙ ТИП ИНГИБИТОРОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 III 1976)

Различные способы получения полиариленаалкиленов (ПАА) небольшого (10^2 – 10^3) молекулярного веса широко известны ⁽¹⁾. Обнаруженный нами эффект ингибирования термоокислительной деструкции полимеров полиариленаалкиленами, единственным общим структурным фрагментом которых является ариленметиленовое звено $\text{—CH}_2\text{—}$, достаточно неожидан. Тем не менее, этот эффект был установлен нами на линейных и слитых полиметакрилатах ⁽²⁾, полистироле, полиформальдегиде и некоторых других полимерах.

В литературе есть всего несколько ссылок, в которых содержится предположение о возможном участии радикалов типа R—CH— в ингибировании свободнорадикальных реакций ^(3–7). Среди углеводородов, не содержащих фенольных и аминных групп, а также атомов фосфора, азота, кислорода и т. п., в качестве антиоксидантов и термостабилизаторов обсуждались лишь дающие сигнал э.п.р. полисопряженные системы ^(5–8). Ингибирующий характер 2-ариллиндианонов-1,3, содержащих связи C—N у третичного атома углерода, продемонстрирован на примере жидкофазного окисления этилбензола ⁽³⁾. Имеется предположение ⁽⁴⁾, что водородные атомы метиленового мостика в бисфенолах могут участвовать в обрыве цепей радикального окисления наряду с оксифенильными. На важную роль метиленовых групп бисфенолов в ингибировании окисления парафинов указывается в работе ⁽⁶⁾, а на использование дифенилметана и дифенилантрилметана в качестве ингибиторов нежелательных процессов в ходе переработки поливинилхлорида — в работе ⁽⁹⁾.

Добавки ПАА, взятые в количестве 0,1–10 вес.%, позволяют значительно снизить потери массы полистирола (рис. 1) и полиметилметакрилата (ПММА) в условиях термоокислительной деструкции при 200–220°. В последнем случае (табл. 1) стабилизирующую активность оценивали как отношение потерь массы нестабилизированных и стабилизированных образцов блочного ПММА ($\bar{M}_v = 9 \cdot 10^5$). Если ответственной за ингибирование термоокислительной деструкции ПММА является реакция образования метиленового радикала в ПАА за счет передачи цепи, то, исходя из данных по константам скоростей передачи цепи при полимеризации метилметакрилата, следует ожидать, что минимальной активностью (минимальная скорость образования радикала и стабильность последнего) будет обладать полифенилэтилен (ПФЭ), а максимальной (максимальные скорости образования радикала и стабильность последнего) — полифеноксифенилметилена (ПФОМ) и полинафтиленметилена (ПНМ). Низкая активность ПФЭ должна быть обусловлена присутствием лишь одного ароматического заместителя у метиленовой группы, а высокая активность ПНМ — наличием двух конденсированных ядер у каждой метиленовой группы. Высокой активности ПФОМ следует ожидать благодаря наличию двух ароксизаместителей в орто- или пара-положениях к каждой метиленовой группе. Остальные ПАА — полифенилметилена (ПФМ), полифеноксифениленэтилен (ПФОЭ) и полифениленметилена-дефенилоксид (ПФМ-ДО) — должны

занимать промежуточное положение, что и наблюдается на опыте (табл. 1).

Сравнительное изучение деструкции содержащих добавки ПАА образцов ПММА и полиформальдегида (ПФ) на воздухе и в вакууме показало, что в отсутствие кислорода воздуха стабилизирующий эффект не имеет места* (рис. 2 и 3). Таким образом, кислород играет существенную роль в образовании «центров ингибирования». Это тем более очевидно, что при большом различии в ингибирующей активности различных ПАА (для ПФЭ и ПФОМ α_5 различаются почти в 18 раз, табл. 1), значения констант скоростей передачи цепи через эти же ПАА при полимеризации метилметакрилата различаются не столь значительно (в 2,6 раза для ПФЭ и ПФОМ), хотя характер реакционной способности ряда при этом сохраняется.

В свободнорадикальных процессах окисления и ингибирования основными типами свободных радикалов являются радикалы $R^\cdot$ и $RO_2^\cdot$, причем радикалы $RO_2^\cdot$ значительно более стабильны (менее реакционноспособны), чем радикалы $R^\cdot$. Стабильностью $RO_2^\cdot$ объясняют ингибирующее действие кислорода при полимеризации винильных мономеров⁽¹⁰⁾. Для аллильного радикала значение константы скорости иницирования полимеризации метилметакрилата в твердой фазе в 300 раз больше, чем для аллильного перекисного радикала⁽¹¹⁾. Последний оказался более стабильным, чем полиеновый радикал.

ПАА не ингибируют радикальную винильную полимеризацию на воздухе⁽³⁾ и жидкофазное окисление кумола при 110°, что выделяет ПАА в группу весьма специфических ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров, отличающихся от фенольных, аминных и др., ингибирующих также и жидкофазные процессы. Реакционная способность пероксирадикалов ПАА в средах с пониженной (полимеризация ММА, автоокисление кумола) и повышенной (ингибирование термоокислительной деструкции полимеров) вязкостями должна быть различной из-за отсутствия эффекта ингибирования в первом случае и наличия такового во втором.

При изучении влияния среды на окисление 2-метилпентена-2 было получено доказательство существования внутримолекулярного π -комплекса перекисного радикала, обладающего пониженной реакционной способностью⁽¹²⁾. Образование π -комплекса пероксирадикала ПАА с ароматическими фрагментами, находящимися, как и двойная связь 2-метилпентена-2, в α -положении к углероду, на котором находится пероксирадикал, позволяет объяснить реакционную способность ПАА в разных средах. Полученные нами данные по влиянию вязкости среды на характер реакционной способности ПАА, отсутствие ингибирующего действия в условиях термоокислительной деструкции полиолефинов и каучуков, являющихся эффективными донорами водорода, а также изучение реакционной способности ПАА, предварительно подвергнутых термообработке на воздухе и в вакууме при 200–300°, позволили предложить схему свободнорадикальных превращений ПАА в полимерах и в жидкофазных реакциях.

Первым из условий, обуславливающих образование стабильной формы пероксирадикала или продуктов его превращения, служащих ингибитора-

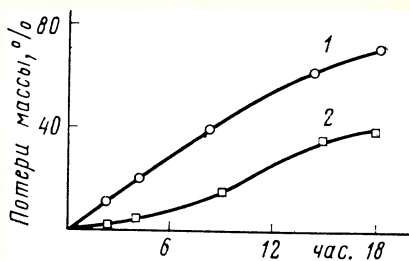
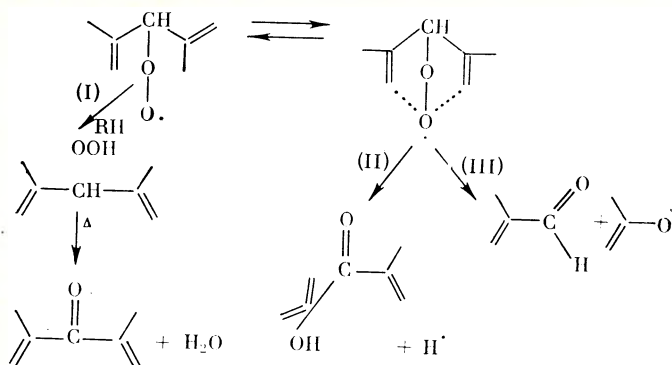


Рис. 1. Потери массы на воздухе при 200° блочного полистирола ($\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^5$) в отсутствие добавки (1) и в присутствии 5 вес.% ПАА (ПФОМ) (2)

* Опыты по деструкции в вакууме проводились в лаборатории Н. С. Ениколопяна (Институт химической физики АН СССР).

ми радикальных процессов, является отсутствие доступных доноров водорода RH . В присутствии донора водорода образуется гидроперекись, распад которой идет до арилкетонов (реакция I)



Стабилизация пероксирадикала за счет выброса атомарного водорода (II) может протекать по аналогии со стабилизацией оксирадикала, образующегося при распаде гидроперекиси (¹³). Реакция (III), аналогичная изомеризации и распаду перекисных радикалов, образующихся при окислении парафинов, в частности пропана и бутана в газовой фазе (¹⁴), позволяет объяснить присутствие альдегидных групп в продуктах окисления ПАА в отсутствие растворителя. Фенолы, образующиеся по реакции (II), и оксирадикалы — по реакции (III), могут ингибировать свободнорадикальный процесс, хотя первые не являются основными «центрами ингибирования», как показали опыты по стабилизации полимеров с помощью ПАА, окисленных до фенолов. Обрывателем цепей может служить стабиль-

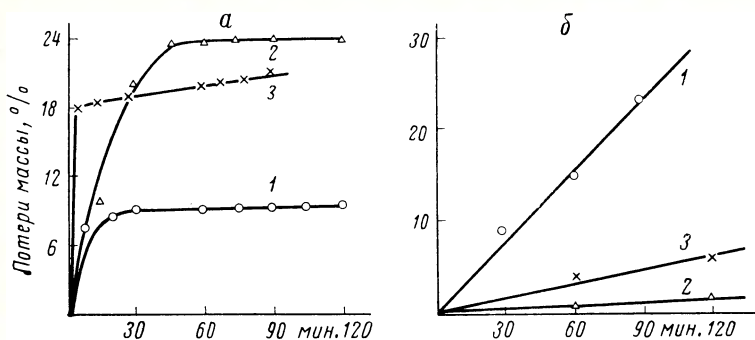


Рис. 2. Потери массы ПММА в вакууме при 225° (а) и на воздухе при 220° (б) в присутствии добавок, взятых в количестве 5 вес. %: 1 — в отсутствие добавок, 2 — ПФОМ, 3 — ПФМ-ДО

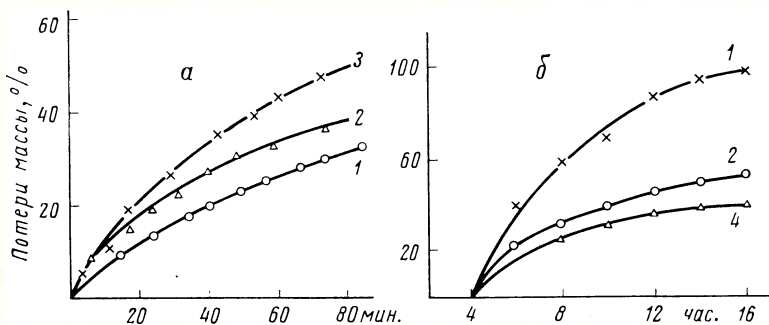
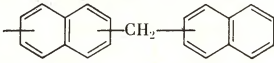
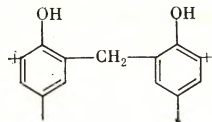


Рис. 3. Потери массы ПФ в вакууме при $273,5^\circ$ (а) и на воздухе при 180° (б) в присутствии добавок, взятых в количестве 5 вес. %: 1 — без добавок, 2 — ПФОМ, 3 — ПФОМ-ДО, 4 — ПФОЭ

Таблица 1

Стабилизирующая активность ПАА в условиях деструкции ПММА
на воздухе при 215–220°

Условное обозначение ПАА	Элемент структуры, включающий метиленовую группу	Стабилизирующая актив- ность при температуре, °C	
		215 *	220 **
ПФЭ	$-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}-$	1,1	—
ПФМ	$-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-$	4,0	11
ПФОЭ	$-(\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $-(\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph})-$	4,0	17
ПФМ-ДО	$-(\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph})-\text{CH}_2-\text{Ph}-$	5,0	28
ПФОМ	$-(\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph})-\text{CH}_2-$ $-(\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph})-$	18,0	42
ПНМ		—	85
Бисалкофен БП (для сравнения)		—	21

* α_5 — время старения 106 час.; потери массы нестабилизированного ПММА за это время составляют 90 вес.%; концентрация стабилизатора 5 вес.%.
 ** α_1 — время старения 24 часа; потери массы нестабилизированного ПММА за это время составляет 85 вес.%; концентрация стабилизатора 1 вес.%.
 ный радикальный π -комплекс ПАА, подобно тому, как в случае фенолов оксифенильные, а в случае аминов — азотокисные радикалы. Энергия активации изомеризации перекисного радикала гораздо выше, чем для бимолекулярной реакции образования гидроперекиси (¹⁵), и поэтому увеличение концентрации доноров водорода будет способствовать реакции (I), а повышение температуры и понижение подвижности (увеличение вязкости) среды — ускорению изомеризации пероксирадикала.

Полученные данные позволяют по-новому взглянуть на реакционную способность ариленметиленовых полимерных структур и открывают перспективы стабилизации сшитых винильных полимеров, а также полимеризационных изделий, получаемых in situ.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроизоляционных материалов и фольгированных диэлектриков
 Москва

Поступило
 1 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Усп. хим., т. 38, 2155 (1969). ² А. Е. Чучин, И. Ю. Кальнова, Л. Л. Проскурин, Авт. свид. СССР № 359257, 1971. ³ А. Б. Ггарина, Л. М. Писаренко, Н. М. Эмануэль, ДАН, т. 212, № 3, 653 (1973). ⁴ L. Jiračkova, J. Pospisil, Europ. Polymer J., v. 8, 75 (1972). ⁵ Б. А. Долгопосок, С. И. Бейлин, И. Н. Маркевич, Высокомолек. соед., т. А13, № 6, 1278 (1971). ⁶ Н. Morawetz, Ind. and Eng. Chem., v. 41, № 7, 1442 (1949). ⁷ R. S. Lenk, J. Appl. Polymer J. v. 17, 1847 (1973). ⁸ А. А. Берлин, Высокомолек. соед., т. А13, № 2, 276 (1971). ⁹ В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ЖФХ, т. 31, № 6, 1328 (1957). ¹⁰ Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. ¹¹ Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук и др., Высокомолек. соед., т. 14, № 7, 1596 (1972). ¹² Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2265. ¹³ Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, М., «Мир», 1965, стр. 449. ¹⁴ Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус, Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений, «Наука», 1973, стр. 23. ¹⁵ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.