

УДК 678.04:54

О КРИТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ В БИНАРНОЙ СМЕСИ
АНТИОКСИДАНТОВ*И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников*

Как было показано в работах [1, 2], существуют антиоксиданты, которые, обрывая кинетические цепи, одновременно сильно увеличивают вероятность вырожденного разветвления цепи, и по этой причине не могут перевести процесс окисления в стационарную область в отсутствие веществ, восстанавливающих гидроперекиси.

Развитие процесса окисления углеводорода в присутствии обрывающего цепи антиоксиданта (ИH) и восстановителя гидроперекиси (R_2S^*) можно изобразить следующей схемой [3]:

- 1) $R \cdot + O_2 \rightarrow RO_2 \cdot$
- 2) $RO_2 \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$
- 3) $RO_2 \cdot + IH \rightarrow ROOH + I \cdot$
- 4) $ROOH + RH \xrightarrow{R_2S} \delta RO_2 \cdot + \text{неактивные продукты}$
- 5) $ROOH + R_2S \rightarrow \text{неактивные продукты}$

В этой схеме δ обозначает вероятность зарождения кинетической цепи при распаде молекулы гидроперекиси, т. е. вероятность вырожденного разветвления цепи в отсутствие R_2S .

В присутствии антиоксиданта, увеличивающего вероятность вырожденного разветвления, можно положить:

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [IH] \quad (I)$$

Обозначив скорость первичного зарождения цепи w_0 , напишем уравнение баланса:

$$\frac{d[RO_2]}{dt} \cong \frac{d([R] + [RO_2])}{dt} = w_0 + \delta_0 k_4 [RH][ROOH] + \delta_i k_4 [RH][ROOH][IH] - k_3 [RO_2][IH] \quad (II)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2 [RO_2][RH] + k_3 [RO_2][IH] - k_4 [RH][ROOH] - k_5 [ROOH][R_2S]. \quad (III)$$

Полагая

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = 0; \quad \frac{d[ROOH]}{dt} = 0,$$

* Обычно в качестве восстановителей гидроперекиси применяются вещества, содержащие сульфидную группу ($-S-$), например диалкилсульфиды.

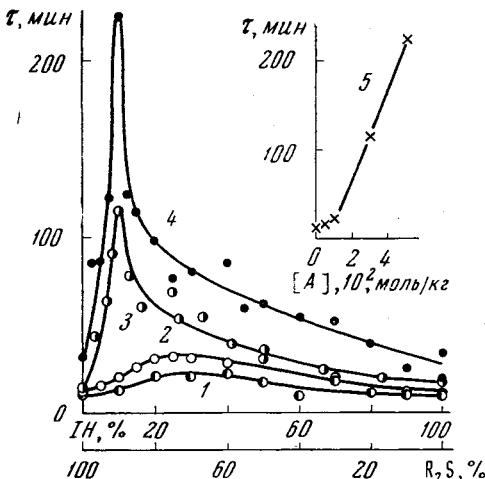
находим выражение для стационарной концентрации радикалов RO_2 :

$$[\text{RO}_2]_{\text{ст}} = \frac{w_0}{k_3[\text{IH}] - \frac{k_2 k_4 [\text{RH}]^2 (\delta_0 + \delta_i [\text{IH}])}{k_4 [\text{RH}] + k_5 [\text{R}_2\text{S}]}}. \quad (\text{IV})$$

При выводе (IV) мы положили также $k_2[\text{RH}] \gg k_3[\text{IH}]$. Процесс будет стационарным, если стационарная концентрация RO_2 конечна, т. е. знаменатель (IV) больше нуля. Знаменатель выражения (IV) обращается в нуль при $[\text{IH}] = [\text{IH}]_{\text{кр}}$, где

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta_0 k_2 k_4 [\text{RH}]^2}{k_4 [\text{RH}] (k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]) + k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}]} \quad (\text{V})$$

т. е. критическая концентрация обычного антиоксиданта должна зависеть от концентрации восстановителя гидроперекиси R_2S , что было показано экспериментально в одной из наших работ.



Зависимость периода индукции окисления полипропилена (τ) от состава смеси антиоксидантов: 2,6-дизоборнил-4-метилфенола (ИH) и дилаурилтиодипропионата (R_2S). 200° , $P_{\text{O}_2} = 300 \text{ mm rt. st.}$

Суммарные концентрации смеси: 0.005 моль/кг (1); 0.01 моль/кг (2); 0.03 моль/кг (3) и 0.05 моль/кг (4); 5 — зависимость периода индукции от концентрации смеси, содержащей 10% ИH и 90% R_2S .

Рассмотрим случай, когда суммарная концентрация антиоксидантов постоянна, т. е.

$$[A] = [\text{IH}] + [\text{R}_2\text{S}] = \text{const.} \quad (\text{VI})$$

Подставляя $[\text{R}_2\text{S}] = [A] - [\text{IH}]$ в уравнение (V), получим квадратное уравнение для $[\text{IH}]_{\text{кр}}$:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}}^2 - \left(\frac{k_4 [\text{RH}]}{k_2 k_5} (k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]) + [A] \right) [\text{IH}]_{\text{кр}} + \delta_0 \frac{k_2 k_4}{k_3 k_5} [\text{RH}]^2 = 0. \quad (\text{VII})$$

При $[A] > [A]_{\text{кр}}$, где

$$[A]_{\text{кр}} = \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_2 k_5} (\delta_i k_2 [\text{RH}] - k_3) + 2 [\text{RH}] \left\{ \frac{k_2 k_4 \delta_0}{k_3 k_5} \right\}^{1/2}, \quad (\text{VIII})$$

уравнение (VII) имеет два действительных положительных корня, т. е. существуют два «критических» состава смеси, между которыми лежит область стационарного течения реакции. На диаграмме «состав — период индукции» этой области соответствует область больших периодов индукции. Если $[A]$ лишь немножко превышает $[A]_{\text{кр}}$, оба корня уравнения (VII) будут близки по величине, т. е. область стационарного течения реакции будет узкой, а на диаграмме «состав — период индукции» появится узкий острый максимум; при $[A] < [A]_{\text{кр}}$ процесс окисления будет нестационарным при любом составе смеси.

В целях проверки этих выводов мы изучили зависимость периода индукции окисления изотактического полипропилена, т. е. насыщенного высокомолекулярного углеводорода, от состава смеси антиоксидантов: 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, $\text{HO}(\text{C}_{10}\text{H}_{17})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3$, обрывающего кинетические цепи [IИ], и дилаурилтиодипропионата, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2$ — восстановителя гидроперекисей (R_2S). Методика эксперимента не отличалась от описанной в работе [4], за исключением того, что образцы полипропилена после внесения антиоксиданта нагревали в вакууме до 150° в течение 30 мин. (в ампулах, полностью погруженных в терmostатную жидкость), чтобы антиоксидант равномерно распределился по всей массе полимера. Окисление проводили в атмосфере сухого кислорода (300 мм рт. ст.) при 200° .

Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси антиоксидантов при различных суммарных концентрациях показана на рисунке. Из рисунка видно, что острые максимумы на кривых «состав — период индукции» наблюдаются только при суммарных концентрациях, превышающих 0,01 моль/кг, причем максимуму периода индукции соответствует смесь, содержащая 10% 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и 90% дилаурилтиодипропионата. Как показано на том же рисунке (кривая 5), кривая зависимости периода индукции от концентрации смеси этого состава имеет четкий изгиб $\sim 0,01$ моль/кг.

Чтобы показать, что появление максимума на кривой «состав — период индукции» не связано с образованием соединения между алкилфенолом и тиодипропионатом, мы исследовали зависимость температуры плавления смеси 2,6-дитрет.бутил-4-метилфенола (аналог 2,6-диизоборнил-4-метилфенола, в отличие от которого он не загрязнен примесями изомеров и имеет четкую температуру плавления) и дилаурилтиодипропионата и показали, что в указанной системе сингулярные точки отсутствуют:

IИ, вес. %	0	10	20	30	40	45	50	60	70	80	90	100
R_2S , вес. %	100	90	80	70	60	55	50	40	30	20	10	0
Начало плавления, °C	39	29	29	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	28,5	30*	31*	70
Конец плавления °C	40	38,5	36	32,5	36,5	43	48,5	54	61,5	65,5	68,5	71

* Начало плавления плохо заметно.

Авторы выражают благодарность Л. А. Хейфецу, любезно предоставившему синтезированный им 2,6-диизоборнил-4-метилфенол.

Выводы

1. Рассмотрен вопрос о критических явлениях в смеси антиоксидантов, один из которых обрывает и разветвляет кинетические цепи, а второй восстанавливает гидроперекись. Показано, что должна существовать критическая концентрация смеси, ниже которой при любом составе смеси окисление протекает нестационарно.

2. Дано объяснение причины появления узких максимумов на кривых «состав — период индукции».

3. При окислении полипропилена с добавками смеси антиоксидантов — 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и дилаурилтиодипропионата — экспериментально показано существование критической концентрации бинарной смеси, выше которой появляются узкие максимумы на кривой «состав — период индукции».

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
2. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1598, 1964.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

ABOUT CRITICAL CONCENTRATIONS IN BINARY ANTIOXIDANT MIXTURES

I. A. Shlyapnikova, V. B. Miller, Yu. A. Shlyapnikov

Summary

The mixture of antioxidants one of which simultaneously terminates and branches chains and the other destructs hydroperoxides can make the process stationary if the sum of concentrations in mixture exceeds a certain value — «critical concentration of the mixture». Thus the process will be stationary only roithin some range of mixture compositions the narrower the less is difference between the sum of antioxidants concentrations and the critical concentration of the mixture. On curves for «composition-induction period» the region of stationary reaction course corresponds to long induction periods. As it is shown experimentally at oxidation of polypropylene containing a mixture of antioxidants (2,6-diisobornyl-4-methylphenol and dilaurylthiodipropionate) at a total concentration 0,01 mol/kg there is a sharp maximum on curves for «composition-induction period».