

УДК 678.01:54

**Антиоксиданты — МОНОАМИНЫ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ**

**И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина,  
Е. С. Торсунева, Ю. А. Шляпников**

В предыдущих работах мы исследовали окисление полипропилена и полиэтилена в присутствии антиоксидантов —mono- и бифенолов [1—4] и диаминов [1]. Настоящая работа посвящена изучению окисления изотактического полипропилена в присутствии антиоксидантов — monoаминов: фенил- $\alpha$ -нафтиламина и фенил- $\beta$ -нафтиламина, а также уточнению понятия «сильных» и «слабых» антиоксидантов.

Методы количественного определения антиоксидантов, измерения периодов индукции, а также методика выделения и очистки изотактического

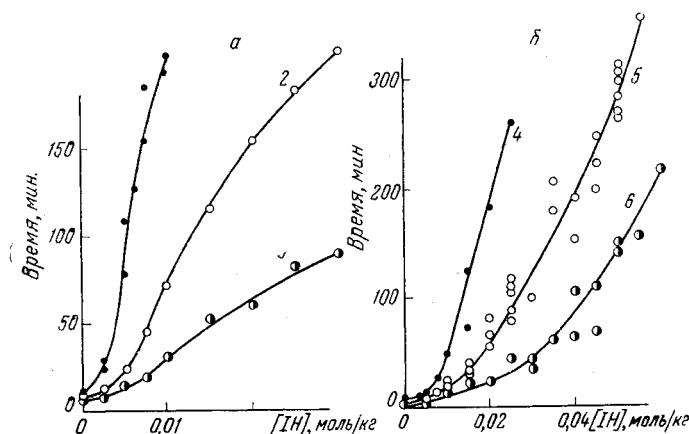


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации Ф- $\alpha$ -НА (1—3) (а) и Ф- $\beta$ -НА (4—6) (б).  
 $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст., 190° (1, 4), 200° (2, 5) и 210° (3, 6)

полипропилена описаны в наших работах [2, 5]. Фенил- $\alpha$ -нафтиламин (т. пл. 55—57°) (Ф- $\alpha$ -НА) и фенил- $\beta$ -нафтиламин (т. пл. 108,5°) (Ф- $\beta$ -НА) очищали возгонкой в вакууме.

Начальные участки кривых зависимости периода индукции окисления полипропилена от концентрации Ф- $\alpha$ -НА (рис. 1, а) и Ф- $\beta$ -НА (рис. 1, б) напоминают аналогичные кривые для сильных антиоксидантов: до некоторой «критической» концентрации период индукции медленно, а выше ее — быстро растет с концентрацией амина. В отличие от сильных антиоксидантов, диаминов и бифенилов [1, 2] в случае моноаминов «критические» изгибы менее отчетливы, а определяемые по ним критические кон-

центрации при  $200^\circ$  равны  $(6-7) \cdot 10^{-3}$  моль/кг для Ф- $\alpha$ -НА и  $(5-15) \cdot 10^{-3}$  моль/кг для Ф- $\beta$ -НА, т. е. значительно превышают критические концентрации изученных ранее диаминов ( $1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг в тех же условиях [1]).

Кривые расходования обоих моноаминов (рис. 2, а и б), наоборот, резко отличаются от кривых расходования диаминов (и бифенолов). В случае Ф- $\alpha$ -НА начальные участки кривых в пределах ошибки описываются уравнением первого порядка с константой скорости  $k = 7,5 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  при  $[IH]_0 = 0,015$  моль/кг и  $k = 4,5 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  при  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг.

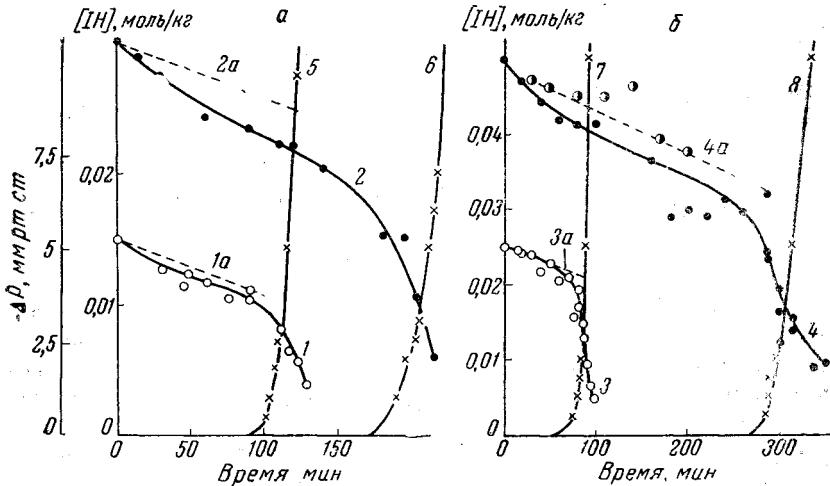


Рис. 2. Изменение концентрации антиоксидантов во время периода индукции.  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Антиоксиданты — Ф- $\alpha$ -НА (а), 0,015 моль/кг (1) и 0,03 моль/кг (2); Ф- $\beta$ -НА (б), 0,025 моль/кг (3) и 0,05 моль/кг (4). Прямые 1а—4а — начальные участки кривых 1—4 с поправкой на испарение антиоксидантов; точки на кривой 4а — опыты в запаянных ампулах; 5—8 — падение давления кислорода в ходе окисления

Учитывая испарение антиоксиданта, составляющее соответственно 21 и 40% от общего расхода, находим химическую составляющую константы скорости  $k_{\text{хим}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  при  $[IH]_0 = 0,015$  моль/кг и  $k_{\text{хим}} = 2,7 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$  при  $[IH]_0 = 0,030$  моль/кг, т. е. начальные скорости расходования  $W_0 = k_{\text{хим}}[IH]_0$  для обеих концентраций практически совпадают ( $W_0 = (8,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек). После израсходования  $\sim 30\%$  антиоксиданта скорость расходования резко возрастает; период индукции заканчивается тогда, когда в полипропилене остается еще 30—50% исходного антиоксиданта. В присутствии дицетилсульфида (0,08 моль/кг) Ф- $\alpha$ -НА расходуется по закону первого порядка (при  $[IH]_0 = 0,015$  моль/кг  $k = 3,2 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ;  $k_{\text{хим}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ).

Ф- $\beta$ -НА расходуется в периоде индукции окисления по аналогичному закону: начальные скорости расходования Ф- $\beta$ -НА при  $[IH]_0 = 0,025$  моль/кг и  $[IH]_0 = 0,05$  моль/кг практически совпадают и равны  $w_0 = (9,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек. Скорость расходования резко возрастает, когда концентрация Ф- $\beta$ -НА понижается при  $[IH]_0 = 0,025$  моль/кг до  $[IH]_{\text{кр}} = 0,02$  моль/кг, а при  $[IH]_0 = 0,05$  моль/кг — до  $[IH]_{\text{кр}} = 0,03$  моль/кг, а период индукции заканчивается, когда концентрация Ф- $\beta$ -НА в полипропилене равна 0,013—0,015 моль/кг (т. е. также 30—50% от исходной концентрации).

На рис. 3 приведены кривые изменения характеристической вязкости полипропилена во время периода индукции окисления. Образцы полипропилена, содержащего Ф- $\beta$ -НА, окисляли в ампулах при  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. При начальной концентрации антиоксиданта  $[IH]_0 = 0,050$  моль/кг величина  $\Delta n^*$ , изменение которой в узком интервале пропорционально

\*  $\Delta n = 1,5 \cdot 10^{22} ((1 / [\eta]) - (1 / [\eta]_0))$ .

числу разрывов полимерной цепи, приблизительно линейно растет со временем; при  $[IH]_0 = 0,025$  моль/кг скорость изменения  $\Delta n$  с самого начала в 2—2,5 раза выше и растет со временем окисления. Линейный характер изменения  $\Delta n$  при  $[IH]_0 = 0,05$  моль/кг означает, что при этих условиях концентрация свободных радикалов приблизительно постоянна, т. е. при достаточно больших концентрациях  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  процесс окисления протекает стационарно.

Добавки слабого антиоксиданта — монофенола, 2,4,6-три-трет. бутилфенола, стимулирующего разветвление кинетических цепей, смещают изгиб

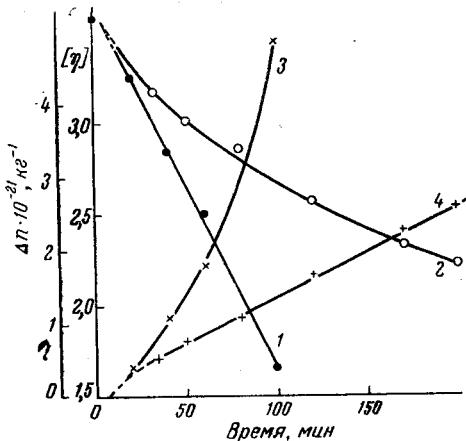


Рис. 3

Рис. 3. Изменение характеристической вязкости полипропилена (1 и 2) и величины  $\Delta n$  (3 и 4) в ходе окисления.  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.,  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$ ,  $[IH]_0 = 0,025$  моль/кг (1 и 3) и 0,05 моль/кг (2 и 4)

Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  без добавок (1), с добавкой три-трет.бутилфенола 0,025 моль/кг (2) и от концентрации три-трет. бутилфенола без амина (3) и с  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  0,025 моль/кг (4).  $200^\circ$ ,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст. Кривая 3 — по данным работы [6]

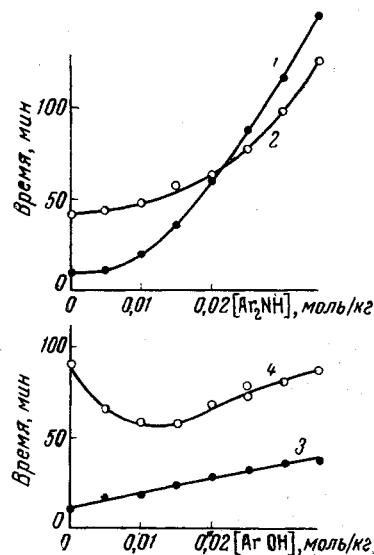


Рис. 4

на кривой зависимости периода индукции от концентрации  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  в сторону больших концентраций амина (рис. 4), т. е. увеличивают его критическую концентрацию. Выше критической концентрации амина добавка монофенола сокращает период индукции (рис. 4, кривая 4).

Мы показали, что  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  и 2,4,6-три-трет.бутилфенол не образуют между собой химических или молекулярных соединений, устойчивых при  $100^\circ$  и выше: на диаграмме плавкости системы  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  — три-трет.бутилфенол сингулярные точки отсутствуют. Температуры плавления смесей  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  и 2,4-три-трет.бутилфенола приведены ниже:

$\Phi\text{-}\beta\text{-НА, вес. \%}$	0	10	20	30	40	50	52,5	60	70	80	90	100
Три-трет. бутилфенол, вес. %	100	90	80	70	60	50	47,5	40	30	20	10	0
Начало плавления, $^\circ\text{C}$	132	96	96	96	96	96	95,5	95,5	95	95	97	108,5
Конец плавления, $^\circ\text{C}$	132	128	124	119	112	105,5	98,5	99	101,5	104	106	109

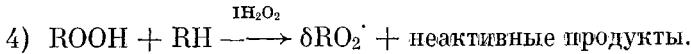
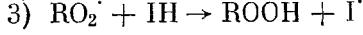
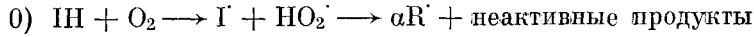
Эвтектическая смесь, содержащая  $\sim 46\%$  амина, плавится при  $95\text{--}96^\circ$ .

## Обсуждение результатов

Ранее мы неоднократно указывали, что антиоксиданты, имеющие в своей молекуле только одну активную функциональную группу, должны увеличивать вероятность вырожденного разветвления кинетической цепи реакции окисления  $\delta$  [1, 3, 6]. В присутствии таких антиоксидантов можно с достаточной точностью положить [6]:

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [\text{IH}]_{\text{кр}}. \quad (\text{I})$$

Примем обычную схему реакции ингибионного окисления [3]:



Из схемы вытекает выражение для критической концентрации антиоксиданта [3]:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta k_2 [\text{RH}]}{(1 - \delta) k_3}. \quad (\text{III})$$

Подставляя в это выражение значение  $\delta$  из (I) и полагая  $k_2[\text{RH}] \gg k_3[\text{IH}]_{\text{кр}}$ , находим выражение для критической концентрации антиоксиданта, разветвляющего кинетические цепи:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \frac{\delta_0 k_2 [\text{RH}]}{k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]} . \quad (\text{IV})$$

В предыдущей работе мы рассматривали случай антиоксиданта, для которого  $\delta_i k_2 [\text{RH}] > k_3$ . Очевидно, такой антиоксидант не имеет критической концентрации, т. е. не может сделать реакцию окисления стационарной. Рассмотрим случай антиоксиданта, также разветвляющего цепи, но для которого справедливо противоположное неравенство:

$$\delta_i k_2 [\text{RH}] < k_3. \quad (\text{V})$$

Согласно (IV), такой антиоксидант будет иметь критическую концентрацию, т. е. в присутствии достаточной концентрации этого антиоксиданта процесс окисления будет протекать стационарно.

В работе [3] мы вывели уравнение для скорости расходования антиоксиданта при  $[\text{R}_2\text{S}] = 0$ , имеющее вид:

$$-\frac{d[\text{IH}]}{dt} = k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] \left\{ 1 + \frac{\alpha k_3 [\text{IH}]}{(1 - \delta) k_3 [\text{IH}] - \delta_i k_2 [\text{RH}]} \right\}. \quad (\text{VI})$$

Подставляя сюда значение  $\delta$  из (I) и полагая  $\delta_0 \ll 1$ ;  $k_3[\text{IH}] \ll k_2[\text{RH}]$ , получим выражение для скорости расходования антиоксиданта, разветвляющего кинетические цепи выше его критической концентрации:

$$-\frac{d[\text{IH}]}{dt} = k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] \left\{ 1 + \frac{\alpha k_3}{k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}] - \delta_0 k_2 \frac{[\text{RH}]}{[\text{IH}]}} \right\}. \quad (\text{VII})$$

или (см. (IV)):

$$-\frac{di}{d\theta} = \frac{i^2}{i - 1} + \frac{k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]}{\alpha k_3} i, \quad (\text{VIII})$$

где

$$i = \frac{[\text{IH}]}{[\text{IH}]_{\text{кр}}} \text{ и } \theta = \frac{\alpha k_a k_3 [\text{O}_2]}{k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]} t$$

— безразмерные концентрация антиоксиданта и время.

Если разность  $k_3 - \delta_i k_2 [\text{RH}]$  достаточно мала (а  $\alpha$  велико), вторым членом в правой части (VIII) можно пренебречь и (VIII) перейдет в

$$-\frac{di}{d\theta} = \frac{i^2}{i-1}. \quad (\text{VIII}, \text{a})$$

Зависимость безразмерной скорости расходования антиоксиданта, т. е. величины  $i^2(i-1)^{-1}$ , от концентрации  $i$  и кривые изменения  $i$  в зависимости от времени  $\theta$  приведены на рис. 5. В интервале изменения  $i$  от 1,3 до 4,7 (т. е. в 3,6 раза) отклонения скорости расходования антиоксиданта от среднего значения не превышают 20%, а в интервале 1,5—3 даже 5,6%. Полученные интегрированием уравнения (VIII, a) кривые изменения концентрации антиоксиданта со временем в области выше критической концентрации (т. е. при  $i > 1$ ) подобны приведенным выше опытным кривым расходования  $\Phi\text{-}\alpha\text{-НА}$  и  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  (рис. 2).

Таким образом, принимая обычную схему ингибионного окисления (II) и полагая, что моноамины стимулируют разветвление цепей (причем соблюдается неравенство (V)), можно объяснить экспериментально наблюдаемый закон расходования этих антиоксидантов.

В предыдущих работах [2, 7] мы показали, что добавки слабых антиоксидантов, разветвляющих кинетические цепи, сокращают период индукции окисления полимера, содержащего сильный антиоксидант, и увеличивают критическую концентрацию сильного антиоксиданта. По отношению к сильному антиоксиданту — N-фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамину —  $\Phi\text{-}\alpha\text{-НА}$  ведет себя как слабый антиоксидант: добавка 0,003 моль/кг  $\Phi\text{-}\alpha\text{-НА}$  сокращает период индукции окисления полипропилена, содержащего 0,01 моль/кг этого диамина, с 506 до 410 мин. при 200°. Наоборот, как было показано выше, в смесях со слабым антиоксидантом — 2,4,6-три-*трет.бутилфенолом* —  $\Phi\text{-}\beta\text{-НА}$  ведет себя как сильный антиоксидант.

Согласно (VIII), окисление становится нестационарным всегда при одном и том же значении безразмерной концентрации  $i = 1$ . Фактически критическая концентрация моноамина в конце периода индукции (т. е. концентрация, при которой расходование моноамина ускоряется) зависит от начальной концентрации амина, что, по-видимому, объясняется влиянием продуктов превращения амина на величину  $\delta$ .

Если антиоксидант расходуется главным образом на обрыв кинетических цепей, т. е.

$$-\frac{d[\text{IH}]}{dt} = k_3 [\text{RO}_2][\text{IH}], \quad (\text{IX})$$

то концентрация свободных радикалов связана со скоростью расходования

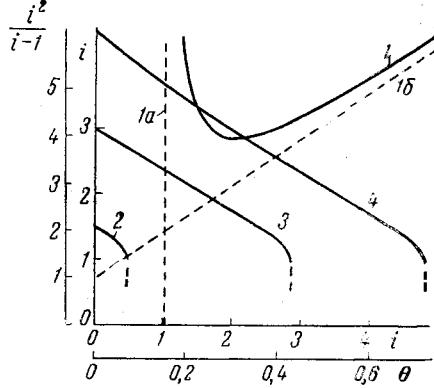


Рис. 5. Зависимость безразмерной скорости расходования антиоксиданта от его критической концентрации (кривая 1; 1a и 1б — асимптоты кривой 1) и зависимость безразмерной концентрации антиоксиданта ( $i$ ) от безразмерного времени ( $\theta$ ) при  $i_0 = 1,5$  (2), 3 (3) и 4,5 (4)

антиоксиданта соотношением:

$$[\text{RO}_2] = \frac{1}{k_3[\text{IH}]} \left( -\frac{d[\text{IH}]}{dt} \right), \quad (\text{X})$$

откуда в случае, когда скорость расходования постоянна, концентрация свободных радикалов и, следовательно, скорость деструкции полимера (т. е. скорость изменения  $\Delta n$ ) должна быть обратно пропорциональна концентрации антиоксиданта, что мы и наблюдали в случае Ф- $\beta$ -НА. Постоянство скорости изменения  $\Delta n$  при  $[\text{IH}]_0 = 0,05$  моль/кг объясняется приблизительным постоянством концентрации антиоксиданта, которая за время опыта изменялась всего на 20 %.

Согласно (IV), антиоксидант может перевести нестационарную реакцию окисления в стационарную, если разность

$$d = k_3 - \delta_i k_2[\text{RH}] = k_3 - k_2[\text{RH}] \left( \frac{\partial \delta}{\partial [\text{IH}]} \right) \quad (\text{XI})$$

является положительной величиной. Если  $d < 0$ , процесс окисления будет нестационарным при любой концентрации антиоксиданта. При  $d > 0$  возможны два предельных случая: случай сильного антиоксиданта, при котором  $d \approx k_3$  при  $\delta_i k_2[\text{RH}] \ll k_3$ , и случай антиоксиданта средней силы, при котором  $\delta_i k_2[\text{RH}] \approx k_3$ . Случай сильного антиоксиданта мы рассмотрели в работе [3], а последний случай рассматривается в настоящей работе.

### Выводы

1. Изучено окисление изотактического полипропилена в присутствии антиоксидантов —monoаминов: фенил- $\alpha$ -нафтиламина и фенил- $\beta$ -нафтиламина.

2. Показано, что закономерности действия антиоксидантов — monoаминов удовлетворительно описываются схемой ингибиционного окисления, учитывающей участие антиоксиданта в инициировании и разветвлении цепей.

3. Рассмотрен механизм действия антиоксидантов средней силы, занимающих промежуточное положение между сильными и слабыми антиоксидантами.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсueva, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Высокомолек. соед., 5, 1507, 1963.
- Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1964, № 12, 3.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
- Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1598, 1964.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.

### MONOAMINES AS ANTIOXIDANTS. BEHAVIOUR AND MECHANISM OF THEIR ACTION

I. A. Shlyapnikova, V. B. Miller, M. I. Molvina, E. S. Torsueva,  
Yu. A. Shlyapnikov

#### Summary

The oxidation of isotactic polypropylene in the presence of phenyl- $\alpha$ -naphthylamine and phenyl- $\beta$ -naphthylamine occupying intermediate positions between strong and weak antioxidants was studied and the mechanism of the action of this type of antioxidants was considered.