

электропроводности и ее энергия активации наблюдается у образцов УП-220, У-300 (таблица). Из этого факта можно заключить, что с повышением температуры термообработки количество  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , при котором наблюдается экстремальное значение электропроводности и ее энергия активации, уменьшается. Это указывает на образование определенной структуры в системе ПАН +  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  при данных составах и температурах термообработки.

Результаты, полученные в описанных выше условиях, пока еще не поддаются интерпретации, так как строение полученных продуктов неизвестно, а термообработка, безусловно, приведет к появлению новых трудно-контролируемых образований примесного характера. К тому же исследованные образцы, несомненно, не являются просто смесью ПАН и соли  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

Можно предположить, что  $\text{Ni}^{++}$  и  $\text{NiO}$ , располагаясь между молекулами ПАН, уменьшают высоту барьеров между ними, что должно привести к увеличению подвижности носителей тока. Кроме того, возможно увеличение длины системы сопряжения за счет циклизации ПАН под катализитическим воздействием азотокислого никеля и его продуктов разложения, что будет сказываться на общей энергии активации проводимости.

### Выводы

Увеличение содержания никеля и повышение температуры термообработки приводят к уменьшению энергии активации проводимости и увеличению значения электропроводности наполненного азотокислым никелем полиакрилонитрила. Повышение электропроводности и уменьшение ее энергии активации не является непрерывным, а имеет экстремальный характер.

Ташкентский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
7 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Л. С. Полак, И. М. Кустанович, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
2. М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция 3, Москва, июнь, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 85.
3. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, изд-во «Наука», 1968.
4. Х. М. Гафуров, М. А. Магрупов, А. Я. Хадимов, Узб. химич. ж., 1969, № 2, 67.

УДК 678.742:542.943

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 4-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫМИ АЛКИЛФЕНОЛАМИ

*Е. С. Торсуева, И. А. Шляпникова, В. В. Миллер,  
Ю. А. Шляпников*

Эффективность фенольных стабилизаторов определяется их структурой. Так в работах [1, 2] было показано, что одним из важнейших факторов, определяющих антиокислительную эффективность фенолов и аминов, является число активных функциональных групп в молекуле стабилизатора.

Обычно в качестве стабилизаторов используются фенолы, содержащие в положениях 2 и 4 электронно-донарные группы  $\text{CH}_3$ ;  $\text{OCH}_3$ ;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Замена одной из этих групп на электронно-акцепторные группы  $\text{CN}$ ;  $\text{NO}_2$  или  $\text{Cl}$  должна затруднить гомолитический разрыв связи  $\text{O}-\text{H}$  в феноле, в результате чего уменьшится константа скорости обрыва цепи стабилизатором, но одновременно уменьшится и скорость прямого окисления фенола, за счет которой расходуется основная масса этого стабилизатора. Изменяется также разветвляющая способность фенола [3]. На основании общих соображений невозможно предсказать, как изменяются антиокислительные свойства фенола при такой замене.

В настоящей работе мы исследовали окисление изотактического полипропилена, стабилизированного 4-хлорзамещенными дифенолами: 2,2'-метилен-бис-(4-хлор-6-трет.бутилфенолом) (I) и 2,2'-тио-бис-4-хлор-6-трет.бутилфенолом) (II). Аналоги этих стабилизаторов, содержащие в положении 4 метильные группы, были изучены в наших предыдущих работах [1-4].

### Методика эксперимента и результаты

**Исходные вещества.** Изотактический полипропилен с мол. весом 140 000 очищали как описано в [1]; стабилизаторы I (т. пл. 113,5–114,5°) и II (т. пл. 111–112°) были синтезированы в НИИ резиновой и латексной промышленности под руководством Гринберга. Статическая вакуумная установка, методика измерения периодов индукции и анализа стабилизаторов не отличались от описанных ранее [1, 5]. Окисление полипропилена изучали выше его температуры плавления, вблизи 200° при давлении кислорода 300 мм рт. ст.

На рис. 1, а приведены кривые зависимости периода индукции окисления полипропилена от концентрации I при 180, 190 и 200°. По сравнению со своим 4-метилзамещенным аналогом — 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенолом) — I является значительно более слабым антиоксидантом: он имеет более высокую критическую концентрацию ( $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  по

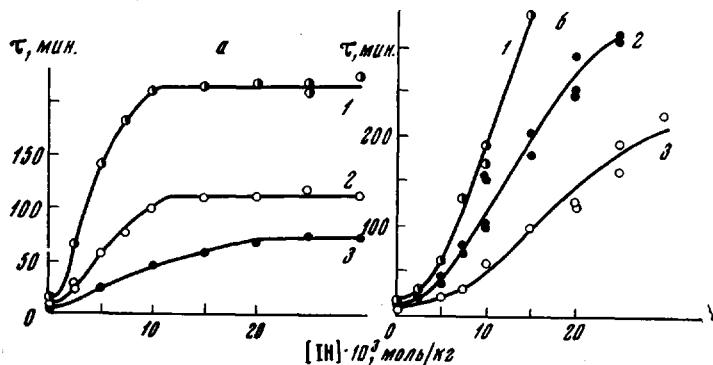


Рис. 1. Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) окисления полипропилена от концентрации антиоксиданта.  $P_{\text{O}_2}$  300 мм рт. ст.  
а — антиоксидант I; 1 — 180, 2 — 190, 3 — 200°; б: антиоксидант II;  
1 — 190, 2 — 200, 3 — 210°

сравнению с  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  моль/кг при 200°) и дает меньшие периоды индукции (70 и 300 мин. при 200°,  $[\text{IH}]_0 = 0,03$  моль/кг). В отличие от метилзамещенного аналога и от других изученных ранее аминов и фенолов, период индукции растет с концентрацией I только до некоторого предела, после чего практически не изменяется. Особенно хорошо это видно на кривых, отвечающих более низким температурам (180 и 190°). В дальнейшем концентрацию I, при которой прекращается рост периода индукции, мы будем называть предельной концентрацией. В отличие от I, кривые зави-

симости периода индукции от концентрации стабилизатора II имеют «нормальную» форму (рис. 1, б): период индукции непрерывно возрастает с ростом концентрации II. От своего 4-метилзамещенного аналога — 2,2'-тиобис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) — антиоксидант II отличается только

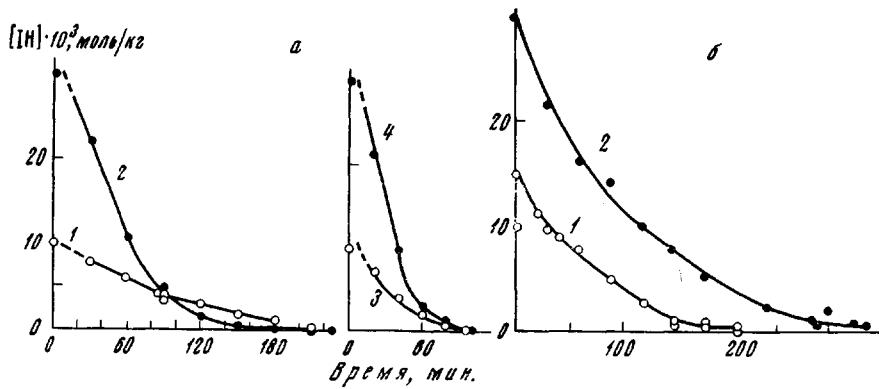


Рис. 2. Изменение концентрации антиоксиданта во время периода индукции окисления полипропилена

а — антиоксидант I, начальная концентрация 0,01 (1, 3) и 0,03 (2, 4) моль/кг; 1, 2 — 180°; 3, 4 — 190°; б — антиоксидант II, начальная концентрация 0,015 (1) и 0,030 (2) моль/кг; температура 200°

большой величиной критической концентрации ( $\sim 4 \cdot 10^{-3}$  против  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг) и более коротким периодом индукции (290 и 1060 мин. при 200° и  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг).

Расходование антиоксиданта I изучали при 180 и 190°, начальные концентрации I составляли 0,01 и 0,03 моль/кг, т. е. лежали ниже и выше предельной концентрации (рис. 2, а). При обеих температурах антиоксидант I в начале периода индукции расходуется при  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг с приблизительно постоянной скоростью по нулевому порядку, а при  $[IH]_0 = 0,01$  моль/кг — по первому порядку с константой скорости  $k = 1,9 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при 180° и  $k = 4,8 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при 190°. При 180° кривые расходования I, отвечающие разным начальным концентрациям, пересекаются: скорость расходования антиоксиданта не является однозначной функцией его концентрации.

Расходование антиоксиданта II изучали при температуре 200° (рис. 2, б). В этих условиях II расходуется выше своей критической концентрации по закону 1-го порядка, эффективная константа скорости расходования, как и в случае 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) [4] зависит от начальной концентрации II и составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при  $[IH]_0 = 0,015$  моль/кг и  $1,6 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> при  $[IH]_0 = 0,03$  моль/кг. От других антиоксидантов II отличается низкой скоростью расходования в конце периода индукции ниже критической концентрации.

На рис. 3 приведены кривые изменения числа разрывов в полимерной цепи во время периода индукции окисления. Концентрация I (моль/кг): 1 — 0,01; 2 — 0,03 и 3 — 0,05

На рис. 3 приведены кривые изменения числа разрывов полимерной цепи во время периода индукции окисления в присутствии I, вычисленные по формуле Монтроля и Симха [6]. Видно, что при больших начальных

концентрациях в первые минуты окисления число разрывов быстро возрастают, но через некоторое время скорость деструкции полимера замедляется и остается почти постоянной в течение оставшейся части периода индукции.

### Обсуждение результатов

Наиболее интересным из рассматриваемых антиоксидантов является I. Неоднозначная зависимость скорости расходования антиоксиданта от концентрации и рост скорости деструкции полимера при больших начальных концентрациях I свидетельствуют о том, что при наибольших значениях концентрации (т. е. при 0,03 и 0,05 моль/кг) окисление протекает нестационарно. Ниже предельной концентрации закон расходования I близок к первому порядку, а зависимость периода индукции от концентрации изображается плавной кривой линией, характерной для сильного антиоксиданта: в интервале между критической и предельной концентрациями I окисление протекает стационарно. Таким образом, предельная концентрация I, выше которой процесс вновь становится нестационарным (самоускоряющимся), в действительности является верхней критической концентрацией [7].

Существование верхней критической концентрации ингибитора связано с его способностью разветвлять кинетические цепи [3], поэтому у антиоксиданта II, в молекуле которого присутствует также сульфидная группа, реагирующая с гидроперекисями и подавляющая вырожденное разветвление цепи, верхняя критическая концентрация не наблюдается.

Из приведенных выше данных следует, что переход от 4-метилфенола к 4-хлорфенолу приводит к сильному понижению эффективности стабилизатора: уменьшение константы скорости прямого окисления ингибитора не компенсирует уменьшения константы скорости обрыва цепи.

### Выводы

1. Показано, что замена метильной группы в 4-метилфенолах на хлор сопровождается сильным понижением антиокислительных свойств фенола.

2. Обнаружена верхняя критическая концентрация антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-хлор-6-трет.бутилфенола), выше которой период индукции не зависит от концентрации антиоксиданта.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1895, 1964.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 106.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. E. W. Montroll, E. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.