ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XIII № 12

1971

УДК 541.64:542.952/.954

ОЦЕНКА ИНИЦИИРУЮЩЕЙ РОЛИ НЕКОТОРЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

А. А. Берлин, А. А. Иванов, А. П. Фирсов

В последнее время чрезвычайно остро стоит проблема высокотемпературной стабилизации полимеров. Ее решение в первую очередь зависит от создания новых антиоксидантов, эффективных при высоких температурах. Классические ингибиторы, в частности алкилированные фенолы и бисфенолы, ингибирующее действие которых обычно связывают с отрывом подвижного атома водорода перекисными радикалами, заметно теряют ингибирующую способность при повышении температуры вследствие проявления инициирующих свойств. Поэтому проблема высокотемпературной стабилизации, очевидно, не может быть решена в результате применения в качестве ингибиторов соединений с подвижным атомом водорода, которые генерируют при термоокислении активные радикалы и образуют гидроперекиси по реакции ингибирования. Другие классы ингибиторов, например серусодержащие соединения, представляют собой недостаточно стабильные продукты, распадающиеся при высоких температурах с образованием активных радикалов.

Таким образом, перспективным принципом стабилизации полимеров, окисляющихся по радикально-цепному механизму, является применение термически стойких стабилизаторов, ингибирующее действие которых не основано на отрыве подвижных атомов водорода. Такие стабилизаторы, например, могут взаимодействовать с перекисными радикалами, образуя прочные комплексы, которые способны затем превращаться в стабильные продукты. В этом плане большой интерес в качестве стабилизаторов высокотемпературного термоокисления представляют соединения с системой сопряжения. Их использование привело к ряду практических эффектов как в области стабилизации, так и в области создания новых термостойких полимеров. В работах по изучению ингибирующего действия полисопряженных соединений [1—3] были установлены некоторые специфические особенности действия этого класса антиоксидантов и постулирован механизм ингибирования, включающий образование π-комплекса между ингибитором и перекисным радикалом. Образовавшийся π-комплекс далее реагирует со вторым радикалом, в результате образуются нерадикальные продукты.

Учитывая сказанное выше, можно сделать вывод, что для научного выбора эффективного ингибитора в том или ином случае необходимо уметь оценивать его инициирующую роль, что является одним из аспектов проблемы изучения механизма действия антиоксидантов.

Ранее нами был предложен метод выявления инициирующей роли ингибиторов при повышенных температурах [4]. Суть метода состоит в соответствующей обработке экспериментальных данных по поглощению кислорода в ходе индукционного периода. Вместо периода индукции основной кинетической характеристикой здесь является время $t_п$, в течение которого поглощается определенное небольшое количество кислорода ΔO_2. При этом должны соблюдаться два условия: 1) количество погло-

щенного кислорода должно быть много меньше исходного количества антиоксиданта, $\Delta O_2 \ll [InH]_0$, что позволяет принимать концентрацию ингибитора практически неизменной в течение этого промежутка времени; 2) время поглощения кислорода $t_п$ меньше периода индукции, т. е. процесс окисления еще не вышел из той стадии, когда концентрации активных радикалов малы и стационарны.

Очевидно, что теоретические выражения, связывающие $t_п$ с исходной концентрацией ингибитора $[InH]_0$, будут отличаться одно от другого в зависимости от принципиальных кинетических схем, учитывающих различные механизмы действия антиоксидантов. Сопоставление теоретических выражений с экспериментальными данными в ряде случаев может дать основания выбрать ту или иную кинетическую схему.

Допустим, что две схемы ингибированного окисления отличаются только тем, что в одной из них инициирование осуществляется с постоянной скоростью ω, не зависящей от концентрации ингибитора. Согласно второй схеме, основной вклад в инициирование вносит реакция прямого взаимодействия с антиоксидантом.

Принципиальную схему окисления можно представить следующим образом:

$$RH \xrightarrow[O_2]{\omega_0} R^{\cdot} \qquad (0)\ \text{инициирование}$$

$$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_1} RO^{\cdot}_2 \qquad (1)$$

$$RO_2\cdot + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot \qquad (2)$$

(1), (2) — развитие цепи

$$ROOH \xrightarrow{k_3} \delta R^{\cdot} \qquad (3)\ \text{вырожденное разветвление}\ *$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_4} \text{продукты} \qquad (4)\ \text{квадратичный обрыв цепи}$$

$$RO_2^{\cdot} + InH \xrightarrow{k_5} ROOH + In^{\cdot} \qquad (5)\ \text{обрыв цепи на ингибиторе}$$

$$InH + O_2 \xrightarrow[RH]{k_6} \alpha R^{\cdot} \qquad (6)\ \text{инициирование с участием ингибитора}$$

Скорость поглощения кислорода в зависимости от механизма инициирования в присутствии ингибитора будет иметь вид

$$\frac{d(\Delta O_2)}{dt} = \omega_0 + k_1[R^{\cdot}][O_2] \qquad (7)$$

или

$$\frac{d(\Delta O_2)}{dt} = k_6[In\,H][O_2] + k_1[R^{\cdot}][O_2] \qquad (8)$$

Для первой схемы система дифференциальных уравнений, описывающих изменение концентраций алкильных и перекисных радикалов и гидроперекиси, выражается следующим образом:

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = \omega_0 + k_2[RO_2^{\cdot}][RH] + \delta k_3[ROOH] - k_1[R^{\cdot}][O_2] \qquad (9)$$

$$\frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} = k_1[R^{\cdot}][O_2] - k_2[RO_2^{\cdot}][RH] - k_5[RO_2^{\cdot}][In\,H] \qquad (10)$$

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RO_2^{\cdot}][RH] + k_5[RO_2^{\cdot}][In\,H] - k_3[ROOH] \qquad (11)$$

---

* Для упрощения в реакциях (3) и (6) опущены промежуточные стадии, и в схему сразу включено эффективное число активных радикалов, образующихся в ходе указанных реакций и способных присоединять кислород ($\delta R^{\cdot}$ по реакции (3) и $\alpha R^{\cdot}$ по реакции (6)).

Для второй схемы

$$\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = \alpha k_6[In\,H][O_2] + k_2[RO_2^{\cdot}][RH] + \delta k_3[ROOH] - k_1[R^{\cdot}][O_2] \quad (12)$$

Уравнения (10) и (11) выглядят одинаково для обеих схем. При соблюдении условий стационарности в ходе индукционного периода $\left(\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} \approx \frac{d[RO_2^{\cdot}]}{dt} \approx \frac{d[ROOH]}{dt} \approx 0\right)$. Решение системы уравнений относительно концентрации алкильных радикалов приводит к следующим выражениям для стационарных концентраций алкильных радикалов:

$$[R^{\cdot}]_{ст} = \frac{\omega_0(k_2[RH] + k_5[In\,H])}{k_1[O_2]((1-\delta)k_5[In\,H] - \delta k_2[RH])} \quad (13)$$

и

$$[R^{\cdot}]_{ст} = \frac{\alpha k_6[In\,H][O_2](k_2[RH] + k_5[In\,H])}{k_1[O_2]((1-\delta)k_5[In\,H] - \delta k_2[RH])} \quad (14)$$

откуда

$$\frac{d(\Delta O_2)}{dt} = \omega_0 \frac{[2-\delta]k_5[In\,H] + (1-\delta)k_2[RH]}{(1-\delta)k_5[In\,H] - \delta k_2[RH]} \quad (15)$$

и

$$\frac{d(\Delta O_2)}{dt} = k_6[In\,H][O_2] \frac{(1+\alpha-\delta)k_5[In\,H] + (\alpha-\delta)k_2[RH]}{[1+\delta)k_5[In\,H] - \delta k_2[RH]} \quad (16)$$

Интегрирование уравнений (15) и (16) (концентрация ингибитора по условию принимается постоянной) приводит к теоретическим зависимостям величины $t_и$ от $[InH]_0$:

$$t_и = \Delta O_2 \frac{(1-\delta)k_5[In\,H]_0 - \delta k_2[RH]}{\omega_0((2-\delta)k_5[In\,H]_0 + (1-\delta)k_2[RH])} \quad (17)$$

и

$$t_и = \Delta O_2 \frac{(1-\delta)k_5[In\,H]_0 - \delta k_2[RH]}{k_6[In\,H]_0[O_2]((2-\delta)k_5[In\,H]_0 + (1-\delta)k_2[RH])} \quad (18)$$

Согласно литературным данным [5], выражение $\frac{\delta k_2[RH]}{(1-\delta)k_5}$ представляет собой критическую концентрацию антиоксиданта $[InH]_{кр}$.

Если начальная концентрация ингибитора много больше критической, т. е. $(1-\delta)k_5[InH]_0 \gg (1-\delta)[k_5[InH]_{кр} = \delta k_2[RH]$, то в уравнениях (17) и (18) в числителе можно пренебречь величиной $\delta k_2[RH]$. Тогда зависимости времени поглощения ΔO_2 кислорода от исходной концентрации антиоксиданта будут иметь следующий вид:

$$t_и \approx \frac{a[In\,H]_0}{b[In\,H]_0 + c} \quad (19)$$

и

$$t_и \approx \frac{a}{b'[In\,H]_0 + c'} \quad (20)$$

где a, b, c, b' и c' — постоянные величины, причем $a = \Delta O_2(1-\delta)k_5$; $b = \omega_0(2-\delta)k_5$; $c = \omega_0(1-\delta)k_2[RH]$; $b' = k_5k_6[O_2](1+\alpha-\delta)$; $c' = k_2[RH]k_6[O_2](\alpha-\delta)$.

Уравнения (19) и (20) можно представить в форме

$$\frac{1}{t_{\text{п}}} \approx \frac{b}{a} + \frac{c}{a}\frac{1}{[\text{In H}]_0} \qquad (19')$$

$$\frac{1}{t_{\text{п}}} \approx \frac{c'}{a} + \frac{b'}{a}[\text{In H}]_0 \qquad (20')$$

Таким образом, анализ двух выбранных схем ингибированного окисления приводит к двум уравнениям, значительно отличающимся одно от другого. Это позволяет, используя экспериментальные данные, сделать вывод о том, какая схема лучше описывает результаты опытов и, следовательно, обосновать механизм инициирования в присутствии того или иного антиоксиданта. Так, если справедлива схема I, то в координатах $\frac{1}{t_{\text{п}}} - \frac{1}{[\text{In H}]_0}$ должна соблюдаться линейная зависимость. Если процессы, протекающие в индукционном периоде окисления полимера, точнее описываются схемой II, то линейная зависимость должна соблюдаться в координатах $\frac{1}{t_{\text{п}}} - \frac{1}{[\text{In H}]_0}$

Помимо рассмотренных кинетических схем, возможна и такая схема, согласно которой ингибитор окисляется, но при этом не появляются активные радикалы. Функциональная зависимость $t_{\text{п}}$ от $[\text{InH}]_0$ для этого случая получается при подстановке выражения (13) в уравнение для скорости окисления (8) и интегрировании последнего. После соответствующих преобразований имеем выражение:

$$\frac{1}{t_{\text{п}}} \approx \frac{b}{a} + \frac{c}{a}\frac{1}{[\text{In H}]_0} + \frac{a'}{a}[\text{In H}]_0, \qquad (21)$$

где $a' = (1 - \delta)k_5k_6[\text{O}]_2$ — постоянная величина.

Зависимость $1/t_{\text{п}}$ от $[\text{InH}]_0$ в этом случае становится более сложной.

Изучение инициирующей роли антиоксидантов проводили при термоокислении атактического полипропилена в присутствии ингибитора фенольного типа и ингибиторов, представляющих собой полисопряженные соединения.

Методика работы

Полипропилен — растворимая в холодном гептане фракция полимера атактической структуры, $\overline{M}_n = 2250$, очищенная многократным переосаждением метанолом. 2,2′-Метилен-*бис*-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (БФ) подвергали дополнительной очистке возгонкой под вакуумом, $T_{\text{пл}} = 128°$. Термолизованный антрацен (растворимую в бензоле фракцию ТА-2) получали отделением от продуктов термолиза антрацена (1,5 часа при 460° в запаянных ампулах) нерастворимой части и растворимой в метаноле фракции [6]. Ингибиторы вводили в полимер из бензольных растворов. Окисление проводили на манометрической установке при давлении кислорода 760 *мм* рт. ст. За время поглощения кислорода $t_{\text{п}}$ принимали период, соответствующий поглощению 0,05 *моль* O_2/*кг*. Окончание индукционного периода определяли по началу резкого увеличения скорости поглощения кислорода.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что при повышенных концентрациях БФ в течение периода индукции до момента резкого увеличения скорости окисления поглощается некоторое количество кислорода, которое увеличивается с ростом концентрации ингибитора. Кинетические кривые, полученные при 180 и 200°, имеют аналогичный характер.

Значения периодов индукции и величины $t_{\text{п}}$ (времени поглощения 0,05 *моль* O_2/*кг*) при различных температурах и концентрациях ингибитора, определенные из кинетических кривых поглощения кислорода, пред-

ставлены в таблице. Данные таблицы свидетельствуют о том, что при достаточно высоких концентрациях БФ величина $t_п < \tau_и$, т. е. выполняются оба условия, задававшихся при выводе уравнений (19) и (20). Так

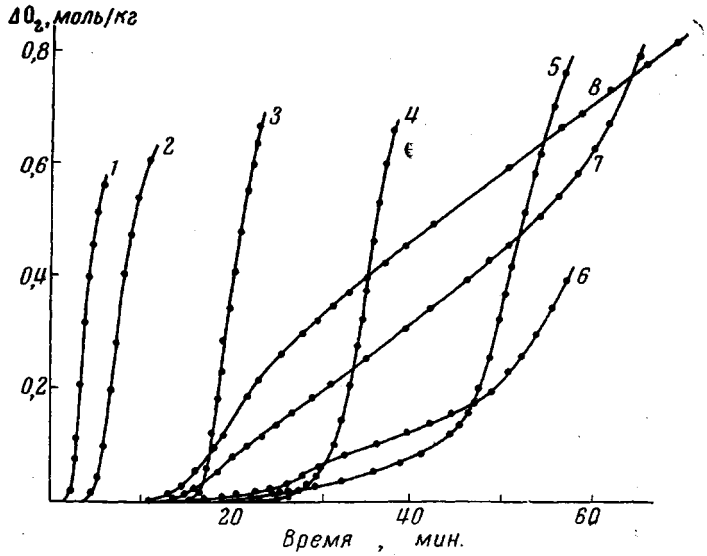

Рис. 1. Поглощение кислорода полипропиленом в присутствии 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-трет.бутилфенола) при 224°. Концентрация БФ (*моль/кг*):

1 — $1{,}3 \cdot 10^{-2}$; *2* — $1{,}62 \cdot 10^{-2}$; *3* — $3{,}25 \cdot 10^{-2}$; *4* — $6{,}5 \cdot 10^{-2}$; *5* — $1{,}3 \cdot 10^{-1}$; *6* — $1{,}95 \cdot 10^{-1}$; *7* — $3{,}25 \cdot 10^{-1}$; *8* — $3{,}86 \cdot 10^{-1}$

как применение уравнений (19) и (20) возможно лишь при концентрациях антиоксиданта, значительно превышающих критическую, были определены критические концентрации БФ. Эти величины, определенные из экспериментальных зависимостей периодов индукции от концентрации БФ при незначительных концентрациях последнего, оказались равными

Периоды индукции $\tau_и$ и $t_п$ при окислении полипропилена в присутствии БФ при различных температурах

Температура, °С	Концентрация ингибитора $[InH]_0 \cdot 10^2$, *моль/кг*	$\tau_и$	$t_п$, мин.	Экспериментальное значение критической концентрации ингибитора, *моль/кг*
180	4,2	642	600	$0{,}5 \cdot 10^{-2}$
	6,2	717	653	
	10,5	772	467	
	16,5	820	222	
	23,7	—	175	
	30,4	—	102	
	38,6	—	100	
200	4,87	133	127	$0{,}85 \cdot 10^{-2}$
	6,5	157	117	
	9,75	177	95	
	13,0	195	83	
	16,5	200	67	
	25,0	—	63	
	38,8	—	37	
224	0,130	46	34	$0{,}13 \cdot 10^{-1}$
	0,195	50	27	
	0,325	—	18	
	0,386	—	15,5	

0,0052 при 180, 0,0085 при 200 и 0,013 *моль/кг* при 224°. Как видно из таблицы, концентрации БФ, при которых $t_п < \tau_и$, в несколько раз больше критической концентрации при данной температуре. Следовательно, экспериментальные результаты можно использовать для проверки справедливости той или другой из рассмотренных кинетических схем ингибированного окисления.

На рис. 2 по данным таблицы построены зависимости соответственно величины $1/t_п$ от $1/[InH]_0$ (для схемы I) и $1/t_п$ от $[InH]_0$ (для схемы II). Из приведенных данных видно, что экспериментальные точки хорошо

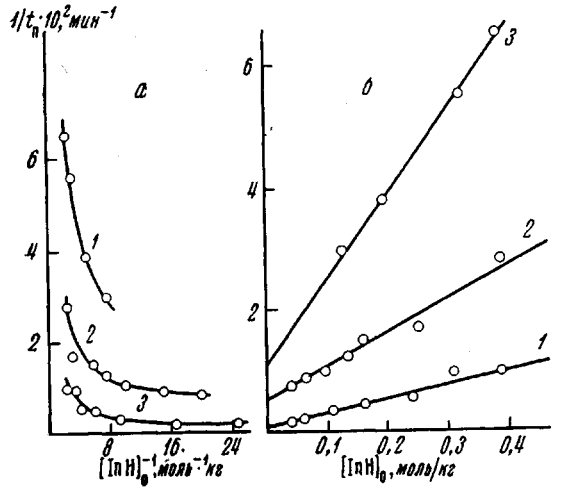

Рис. 2

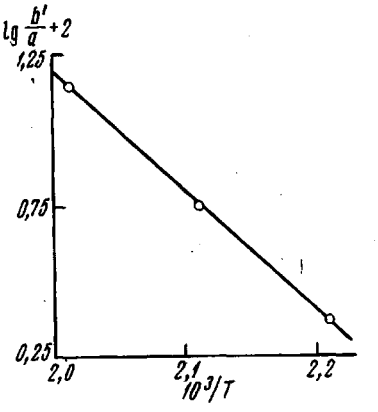

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $1/t_п$ от $1/[InH]_0$ (*а*) и от $[InH]_0$ (*б*) для БФ при 180 (*1*); 200 (*2*); 224° (*3*)

Рис. 3. Определение E_6

ложатся на прямые лишь в координатах $1/t_п - [InH]_0$. В координатах $1/t_п - 1/[InH]_0$ прямолинейная зависимость отсутствует. Это свидетельствует о том, что из двух рассмотренных кинетических схем ингибированного термоокисления лишь схема II достаточно верно описывает указанный процесс в случае использования ингибиторов фенольного типа. Как указывалось выше, согласно этой схеме инициирование осуществляется главным образом по реакции (6). Данные рис. 2 указывают также на то, что в этом случае не имеет места и такая схема, по которой ингибитор окисляется со значительной скоростью без образования активных радикалов.

Из наклонов прямых была определена эффективная энергия активации, определяющая температурный ход коэффициента b'/a (рис. 3). Энергия активации, относящаяся главным образом к реакции инициирования с участием ингибитора (реакция (6)), равна 18 *ккал/моль*.

Очевидно, что скорость инициирования по реакции (6) будет определяться как концентрацией антиоксиданта, так и величиной α, характеризующей число свободных радикалов, образующихся при взаимодействии молекулы кислорода с ингибитором. Согласно уравнению (20′), отрезки, отсекаемые на оси ординат, пропорциональны разности $(\alpha - \delta)$ и равны $c'/a = k_2 k_6 [O_2][RH](\alpha - \delta)/\Delta O_2(1 - \delta)k_5$, т. е. величина c'/a положительна лишь при $\alpha > \delta$. Указанные отрезки, как видно из рис. 2, *б*, находятся в области положительных значений c'/a. Это значит, что в рассматриваемой системе $\alpha > \delta$, и число свободных радикалов, получающихся при взаимодействии кислорода с ингибитором, достаточно велико.

Если реакция инициирования посредством прямого взаимодействия молекулы ингибитора с кислородом действительно имеет место, то, оче-

видно, что $\alpha > \delta$, так как рекомбинация в «клетке» активных и недостаточно подвижных макрорадикалов, возникающих при распаде гидроперекисей, должна приводить к существенному уменьшению предельной величины фактора разветвления δ. В то же время ингибиторный радикал и радикал $HO_2^{\cdot}$, которые, по-видимому, образуются на первой стадии реакции [6], обладают значительно большей подвижностью, чем макрорадикалы, причем радикал ингибитора малоактивен по сравнению с $HO_2^{\cdot}$. Поэтому для данной реакции инициирования вероятность выхода радикалов из клетки существенно возрастает.

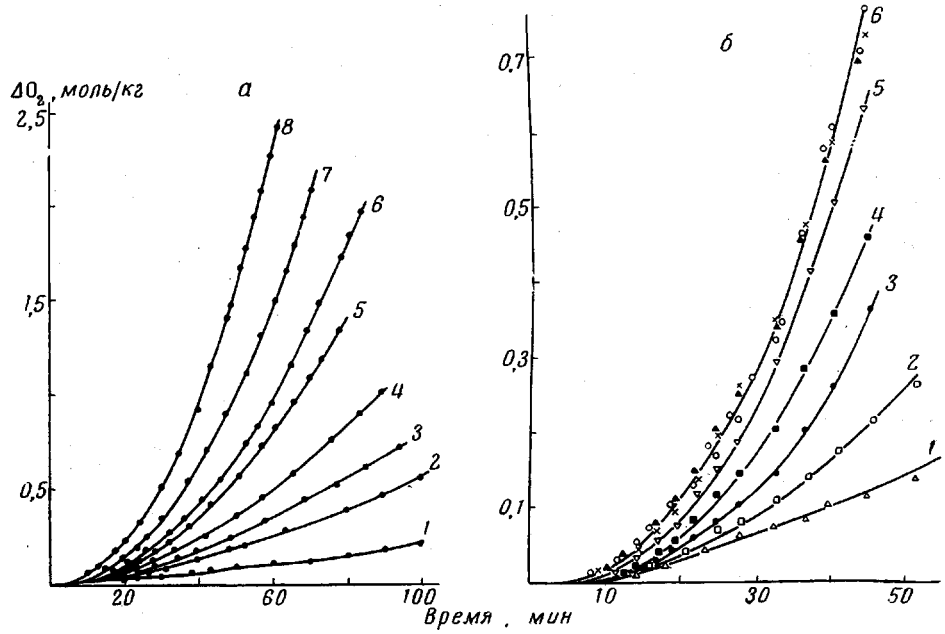

Рис. 4. Поглощение кислорода полипропиленом при 130 (*а*) и терезином при 160° (*б*). Давления кислорода (*мм* рт. ст.):

а: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 150; *4* — 220; *5* — 380; *6* — 550; *7* — 730; *8* — 1000; *б*: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 150; *4* — 200; *5* — 300; *6* — 400, 500 и 760

В предельном случае величина фактора разветвления может достигать двух. Поскольку из полученных данных $\alpha > \delta$, то в рассмотренном случае фактор разветвления должен быть существенно ниже своего предельного значения. Представлялось интересным в связи с этим убедиться в справедливости этого предположения. В работе Пудова и Неймана [7] определяли δ в процессе термоокислительной деструкции изотактического полипропилена при различных давлениях кислорода, исходя из выведенных авторами теоретических соотношений, а также из экспериментальных данных по поглощению кислорода во времени и по текущим концентрациям гидроперекиси. В частности, в указанной работе выведена приближенная теоретическая зависимость количества поглощенного кислорода от времени на начальных стадиях окисления

$$\Delta O_2 = \frac{1}{4}\frac{k_2^2 k_3 \delta}{k_4}[RH]^3 t^2 \qquad (22)$$

На основании уравнения (22), а также зависимости коэффициента $\frac{1}{4}\frac{k_2^2 k_3 \delta}{k_4}[RH]^3$ от давления кислорода нами была предпринята попытка проследить характер изменения δ, используя только экспериментальные данные по поглощению кислорода.

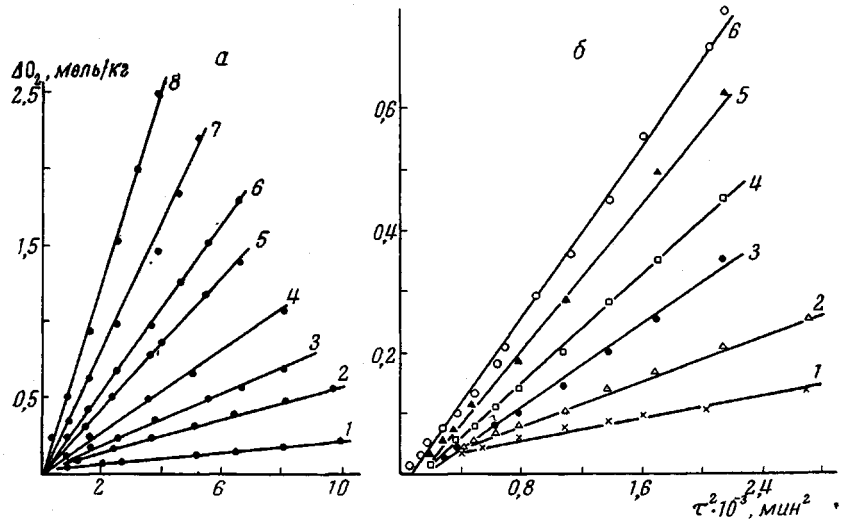

Рис. 5. Зависимость ΔO_2 от t^2 для полипропилена (*а*) и церезина (*б*). Давление кислорода (*мм* рт. ст.):

а: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 150; *4* — 220; *5* — 380; *6* — 550; *7* — 730; *8* — 1000; *б*: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 150; *4* — 220; *5* — 300; *6* — 400, 500 и 760

Некоторые авторы считают, что полимерный радикал $R^{\cdot}$ может выйти из клетки вследствие диффузии по реакции со стенками клетки («эстафетный» механизм), а также в результате взаимодействия с кислородом [7, 8]. Гибель радикалов в клетке осуществляется путем их рекомбинации. Исходя из этого, вероятность выхода радикалов из клетки P будет определяться выражением

$$P = \frac{\Sigma w_в + w_{O_2}}{\Sigma w_в + w_{O_2} w_{рек}}, \qquad (23)$$

где $\Sigma w_в$ — суммарная скорость выхода радикалов из клетки без участия кислорода, w_{O_2} — скорость выхода радикалов из клетки при их взаимодействии с кислородом, $w_{рек}$ — скорость рекомбинации радикалов в клетке. Очевидно,

$$w_{O_2} = k'[O_2] = kP_{O_2} \qquad (24)$$

Фактор разветвления равен удвоенной вероятности выхода радикала из клетки

$$\delta = 2\frac{\Sigma w_в + kP_{O_2}}{\Sigma w_в + kP_{O_2} + w_{рек}} \qquad (25)$$

Из выражения (25) следует существование определенной зависимости фактора разветвления от давления кислорода. При возрастании давления величина δ должна стремиться к предельному значению, равному двум.

Практически предельное значение δ может наблюдаться при сравнительно небольшом давлении кислорода, когда $kP_{O_2} + \Sigma w_в \gg w_{рек}$, и дальнейшее увеличение давления не будет сказываться на величине δ. В зависимости от того, насколько сильно выражен эффект клетки в веществе, влияние давления кислорода на величину фактора разветвления может быть существенно различным.

Согласно уравнениям (22) и (25), зависимость скорости окисления от давления кислорода при прочих равных условиях определяется только фактором разветвления. Подставляя (25) в (22), имеем

$$\Delta O_2 = \frac{1}{2}\frac{k_2^2 k_3 [RH]^3 t^2}{k_4} \cdot \frac{\Sigma w_в + kP_{O_2}}{\Sigma w_в + kP_{O_2} + w_{рек}} \qquad (26)$$

Это уравнение дает возможность проследить характер изменений δ на основании только временных зависимостей поглощения кислорода при различных его давлениях.

На рис. 4 представлены кинетические кривые поглощения кислорода соответственно полипропиленом при 130° и церезином (узкая фракция парафиновых углеводородов нормального строения с $\overline{M}_n = 400$) при 160° при различных давлениях кислорода. Кривые удовлетворительно спрямляются в координатах $\Delta O_2 - t^2$ как для полипропилена, так и для церезина (рис. 5, *а* и *б* соответственно). Это свидетельствует о применимости уравнения (22) для начальных участков окисления.

Как видно из уравнения (26), тангенс угла наклона прямых равен $\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{2}\frac{k_2^2 k_3 [RH]^3}{k_4}\cdot\frac{\Sigma w_в + kP_{O_2}}{\Sigma w_в + kP_{O_2} + w_{рек}}$ На рис. 6 приведены зависимости $\operatorname{tg}\alpha$ от давления кислорода. Видно, что для церезина (кривая *1*) величина $\operatorname{tg}\alpha$ вначале возрастает с увеличением давления кислорода, а затем достигает предельного значения и, начиная с давления 400 *мм* рт. ст., практически не зависит от давления. При окислении полипропилена (кривая *2*) вплоть до давления 1000 *мм* рт. ст. не было достигнуто предельной величины $\operatorname{tg}\alpha$ и соответственно δ. Следовательно, клеточный эффект должен заметно проявляться при окислении полипропилена, в отличие от церезина, и действительное значение δ в первом случае далеко от предельного.

Как было сказано выше, при ингибировании бисфенолом термоокислительной деструкции полипропилена ингибитор при его повышенных концентрациях наряду с торможением окислительного процесса играет в нем основную инициирующую роль. Это является, по-видимому, важнейшей причиной, в силу которой антиоксиданты типа замещенных фенолов и бисфенолов с повышением температуры быстро теряют стабилизирующие свойства и не могут использоваться в качестве высокотемпературных антиоксидантов.

Число активных радикалов, образующихся при взаимодействии кислорода с молекулой БФ, достаточно велико и превышает величину фактора разветвления в полипропилене, причем, как установлено, величина δ в этих условиях значительно меньше предельного значения.

Ранее мы высказывали предположение о том, что увеличение относительной эффективности ингибирования термолизованным антраценом (ТА) по сравнению с БФ при повышении температуры связано с инициирующей ролью БФ и отсутствием таковой у ТА [4]. Было, в частности, обнаружено, что увеличение температуры окисления от 160 до 200° увеличивает относительную эффективность ингибирования ТА по сравнению с БФ в 8,5 раз.

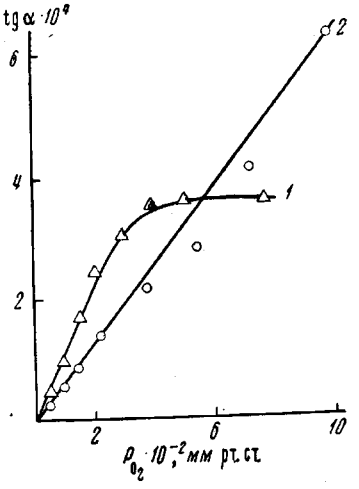

Рис. 6. Зависимость $\operatorname{tg}\alpha$ от давления кислорода для церезина (*1*) и полипропилена (*2*)

Предложенный метод изучения механизма действия ингибиторов, использующий данные по поглощению кислорода в индукционном периоде, позволяет оценить инициирующую роль ТА-2. Из данных рис. 7 видно, что при повышенных концентрациях ТА-2 не происходит заметного увеличения начальных скоростей поглощения кислорода, как это имело место при ингибировании БФ.

Зависимости $1/t_п$ от $[InH]_0$, представленные на рис. 8, *а*, имеют иной характер, чем указанные зависимости для БФ (рис. 2, *б*). Экспериментальные точки удовлетворительно спрямляются в координатах $1/t_п - 1/[InH]_0$ (рис. 8, *б*). Это в первую очередь свидетельствует о принципиальном различии в механизме инициирования в присутствии ТА-2 по сравнению

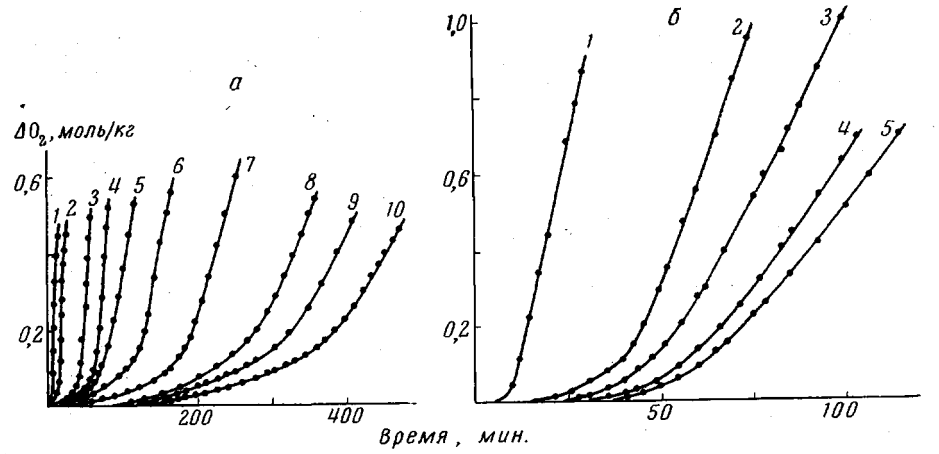

Рис. 7. Поглощение кислорода полипропиленом в присутствии ТА-2 при 200 (*а*) и 225° (*б*). Концентрация ингибитора (*моль/кг*):

а: *1* — 0,085; *2* — 0,13; *3* — 0,17; *4* — 0,20; *5* — 0,25; *6* — 0,32; *7* — 0,38; *8* — 0,50; *9* — 0,64; *10* — 0,69; *б*: *1* — 0,19; *2* — 0,30; *3* — 0,45; *4* — 0,56; *5* — 0,64

с БФ и о неприменимости схемы II к ингибированию полисопряженным антиоксидантом ТА-2. Очевидно, инициирование термоокисления в присутствии ТА-2 происходит не по реакции взаимодействия антиоксиданта с кислородом, а осуществляется другими путями (например, в результате распада гидроперекиси, содержащейся в исходном полимере). Полученные результаты дают серьезные основания считать схему I наиболее пригодной для описания процесса ингибированного термоокисления в присутствии ТА-2.

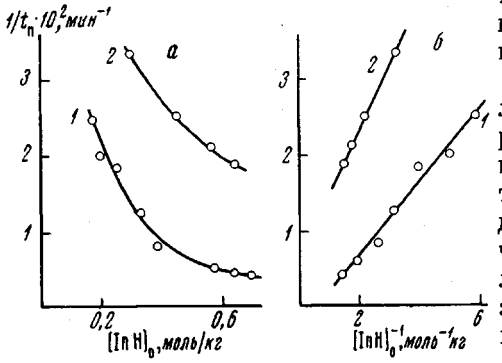

Рис. 8. Зависимость $1/t_п$ от $[InH]_0$ (*а*) и от $1/[InH]_0$ (*б*) для ТА-2 при 200 (*1*) и 225° (*2*)

Представлялось интересным получить данные об инициирующей роли еще одного нового класса полисопряженных антиоксидантов — продуктов окислительной дегидрополиконденсации ароматических аминов, которые в определенных условиях могут проявлять значительно бо́льшую ингибирующую активность, чем исходные амины. В связи с этим было изучено ингибирующее действие продукта ПДА-6, содержащего $2 \cdot 10^{17}$ *пмц/г* и выделенного из продуктов окислительной дегидрополиконденсации дифениламина, $\overline{M}_n = 580$. На рис. 9 приведены кинетические кривые поглощения кислорода полипропиленом в присутствии различных концентраций ПДА-6. Экспериментальные результаты дают прямую в координатах $1/t_п - 1/[InH]_0$ и не спрямляются в координатах $1/t_п - [InH]_0$ (рис. 10). Таким образом, и для данного ингибитора, как для термолизованного антрацена, реакция инициирования путем прямого взаимодействия кислорода с антиоксидантом не вносит существенного вклада в общую скорость инициирования, и результаты удовлетворительно описываются схемой I.

Следовательно, рассмотренные в работе ингибиторы, представляющие собой ПСС, практически не проявляют инициирующего действия в процессе термоокисления полипропилена, либо оказывают весьма незначительное инициирующее влияние, в то время как антиоксиданты типа замещенных фенолов и бисфенолов в аналогичных условиях становятся основными инициирующими продуктами. Это обстоятельство дает основа-

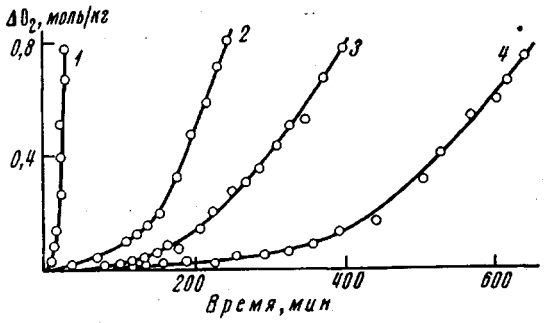

Рис. 9. Поглощение кислорода полипропиленом в присутствии ПДА-6 при 200°. Концентрация ингибитора (*моль/кг*): *1* — 0,02; *2* — 0,06; *3* — 0,11; *4* — 0,19

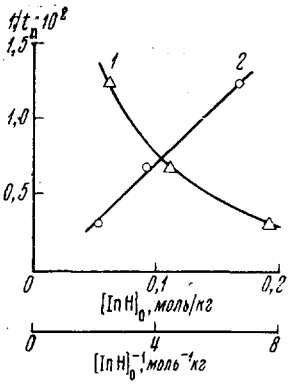

Рис. 10. Зависимость $1/t_{\text{п}}$ от $[InH]_0$ (*1*) и от $1/[InH]_0$ (*2*) для ПДА-6 при 200°

ние ставить задачу синтеза и всестороннего исследования широкого круга полисопряженных антиоксидантов самого различного строения, обладающих высокой радикальной реакционноспособностью.

Выводы

Изучена инициирующая роль ряда антиоксидантов — 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-трет.бутилфенола), термолизованного антрацена (ТА-2) и продукта окислительной конденсации дифениламина (ПДА-6) — в процессе термоокисления полипропилена. Установлено, что при повышенных температурах бисфенол становится основным инициирующим агентом, причем количество активных радикалов, образующихся при взаимодействии молекулы ингибитора с кислородом, существенно превышает величину фактора разветвления δ в реакции распада гидроперекиси. Величина фактора разветвления δ при этом далека от предельного значения.

Ингибиторы ТА-2 и ПДА-6, обладающие развитой системой сопряжения, не вносят существенного вклада в общую скорость инициирования.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1652, 1854.
3. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **А13**, 276, 1971.
4. А. А. Иванов, А. П. Фирсов, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, **11**, 1140, 1970.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966, стр. 27.
6. А. А. Берлин и др., Высокомолек. соед., **Б12**, 80, 1970.
7. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966, стр. 5.
8. H. O. Pritchard, Chem. Revs., **52**, 529, 1953.

ASSESSMENT OF THE INITIATING ACTION OF SOME ANTIOXIDANTS

A. A. Berlin, A. A. Ivanov, A. P. Firsov

Summary

At elevated temperatures during inhibited thermal oxidation of polypropylene the antioxidant 2,2′-methylene-*bis*-(4-methyl-6-tert. butylphenol) acts as the main initiating agent. Under similar conditions heat-treated anthracene and products of oxidative dehydropolycondensation of diphenylamine, which possess a developed conjugation system, do not contribute significantly to the overall initiation rate.