

7. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоносская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 144, 1969.
8. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоносская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, **171**, 129, 1966.
9. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоносская, Л. С. Андрианова, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B14**, 543, 1972.
10. Синтез органических препаратов, сб. З, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 301.
11. Дж. Эмсли, Дж. Финней, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 1, изд-во «Мир», 1968.
12. Л. А. Коротнева, Диссертация, 1969.
13. S. Boileau, M. F. Borsali, Compt. rend., **C268**, 590, 1969.

УДК 541.64 : 547.65 : 542.943

### ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СМЕСЬЮ ФЕНИЛ- $\beta$ -НАФТИЛАМИНА И ДИЛАУРИЛТИОДИПРОПИОНата

*И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников*

В работах [1, 2] сообщалось о результатах исследования окисления полипропилена, стабилизированного смесью восстановителя гидроперекиси со слабыми фенольными антиоксидантами, которые в отсутствие

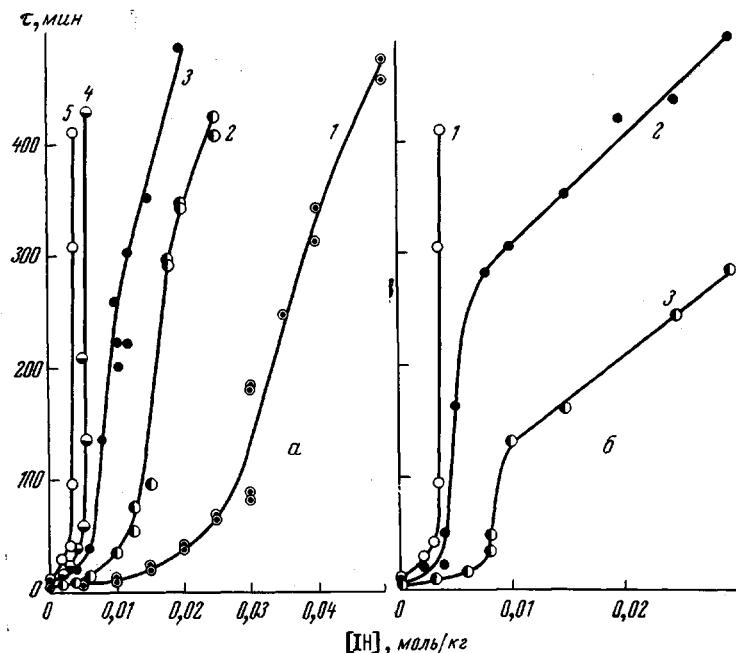


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина при  $[R_2S] = \text{const}$ :  
 а — 200°;  $[R_2S] = 0$  (1); 0,001 (2); 0,002 (3); 0,005 (4) и 0,01 моль/кг (5);  
 б —  $[R_2S] = 0,01$  моль/кг при 200 (1), 210 (2) и 220° (3)

второго компонента не способны перевести процесс окисления в стационарную область и лишь незначительно удлиняют период индукции [3]. Однако восстановители гидроперекиси повышают также эффективность антиоксидантов других классов и химической природы. Один из таких

случаев — окисление полипропилена в присутствии смеси дилаурилтиодипропионата ( $R_2S$ ) и антиоксиданта средней силы — фенил- $\beta$ -нафтиламина (IH) — рассматривается в настоящей работе.

Полипропилен изотактический ( $M = 127\,000$ ) очищали, как описано в [4]; фенил- $\beta$ -нафтиламин перекристаллизовывали из гептана (т. пл.  $108,5-109^\circ$ ), дилаурилтиодипропионат — из смеси бензола со спиртом (т. пл.  $38,5-39^\circ$ ). Методика работы не отличалась от описанной ранее [4, 5].

Как видно из рис. 1, а, фенил- $\beta$ -нафтиламин в отсутствие второго компонента имеет критическую концентрацию, равную  $0,02-0,023$  моль/кг. Добавки дилаурилтиодипропионата уменьшают величину критической концентрации и увеличивают максимальный наклон кривых  $\tau = f([IH])$ .

Влияние температуры на зависимость периода индукции от [IH] при  $[R_2S] = 0,01$  моль/кг приведено на рис. 1, б.

Из рис. 2 видно, что дилаурилтиодипропионат в отдельности и при концентрациях IH до  $0,003$  моль/кг не имеет критической концентрации, т. е. является слабым антиоксидантом (см. также [6]).

На диаграмме состав — период индукции для смеси рассматриваемых антиоксидантов при  $[A] = [IH] + [R_2S] = 0,01$  моль/кг наблюдается острый максимум, тогда как при  $[A] = 0,005$  моль/кг диаграмма лишь незначительно отличается от прямой линии (рис. 3).

Расходование фенил- $\beta$ -нафтиламина мы изучали при  $[A] = 0,01$  моль/кг = const, т. е. при уменьшении содержания IH в исходной смеси на ту же величину повышалась начальная концентрация  $R_2S$ . Такой порядок проведения эксперимента наглядно показывает, каким образом на кривой состав — период индукции появляется максимум.

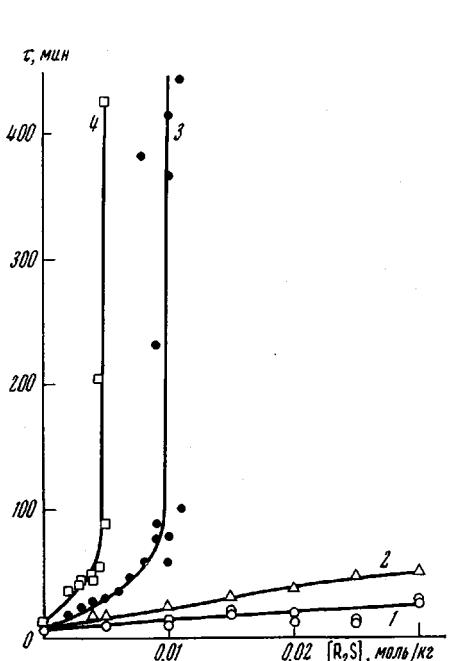


Рис. 2

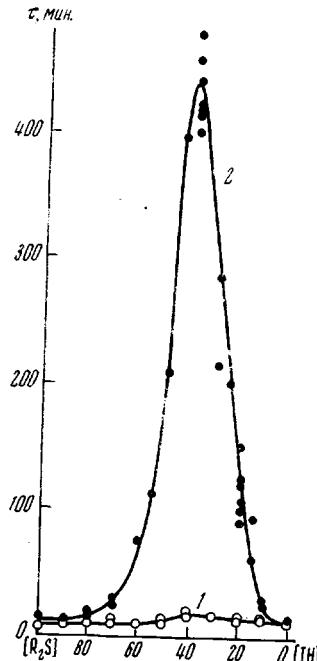


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от  $[R_2S]$  при  $[IH] = \text{const}$ ;  $200^\circ$ ,  $[IH] = 0$  (1);  $0,003$  (2);  $0,004$  (3) и  $0,005$  моль/кг (4)

Рис. 3 Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси антиоксидантов (%) при  $200^\circ$  и постоянной суммарной концентрации  $[A] = [IH] + [R_2S]$ .  $[A] = 0,005$  (1) и  $0,01$  моль/кг (2)

Как видно из рис. 4, а, при  $[R_2S] = 0$  и  $[IH] = 0,01$  моль/кг (что составляет  $\sim \frac{1}{2}$  критической концентрации) IH расходуются очень быстро (кривая 5). В присутствии  $R_2S$  появляется область медленного (стационарного) расходования ингибитора, достигающая  $300-400$  мин. При  $[IH] = 0,002$  моль/кг,  $[R_2S] = 0,008$  моль/кг область медленного расходования отсутствует. С ростом  $[R_2S]$  снижается концентрация ингибитора, при которой заканчивается период индукции  $[IH]_\tau$ .

Фактор самоускорения реакции ингибионного окисления углеводорода или углеводородного полимера, содержащего восстановитель гидроперекиси ( $R_2S$ ), можно записать в виде

$$\varphi = k_4[RH] \left\{ \delta_i \frac{k_2}{k_3} [RH] + \delta_0 - 1 + \delta_i [IH] + \delta_0 \frac{k_2 [RH]}{k_3 [IH]} \right\} - k_5[R_2S], \quad (1)$$

где  $k_2$  и  $k_3$  — константы скорости взаимодействия радикалов  $RO_2^{\cdot}$  с окисляющимся веществом (RH) и ингибитором,  $k_4$  и  $k_5$  — константы скорости

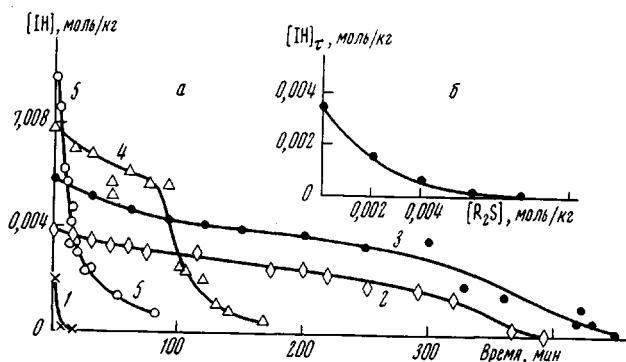


Рис. 4. а — Расходование фенил-β-нафтиламина во время периода индукции при 200°.  $[IH] = 0,002$  (1); 0,004 (2); 0,006 (3); 0,008 (4) и 0,01 моль/кг (5);  $[R_2S] = 0,008$  (1); 0,06 (2); 0,004 (3); 0,002 (4) и 0 моль/кг (5); б — зависимость  $[IH]$  от  $[R_2S]$

реакции гидроперекисной группы с RH и  $R_2S$ , а  $\delta_0$  и  $\delta_i$  — коэффициенты из формулы, связывающей вероятность вырожденного разветвления цепи  $\delta$  [7] с концентрацией ингибитора [3]

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [IH] \quad (2)$$

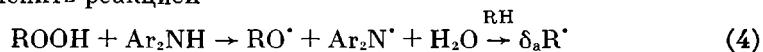
Значение  $\varphi$  при  $[R_2S] = 0$  обозначим  $\varphi_0$ . При этом формула (1) имеет вид

$$\varphi = \varphi_0 - k_5[R_2S] \quad (3)$$

Ранее мы рассматривали случаи, когда одним из компонентов смеси был слабый антиоксидант IH, для которого  $\delta_2 k_2 [RH] > (1 - \sqrt{\delta_0})^2 k_3$ , и величина  $\varphi_0$  при всех значениях  $[IH]$  оставалась положительной. В этом случае добавка восстановителя (гидроперекиси) превращала  $\varphi$  в отрицательную величину, а быструю самоускоренную реакцию окисления — в медленную стационарную.

В случае антиоксиданта средней силы в определенном интервале концентраций  $\varphi_0$  является отрицательной величиной. В этом случае добавка восстановителя лишь расширяет интервал концентраций основного ингибитора IH, в котором  $\varphi < 0$ , и реакция окисления протекает стационарно, т. е. снижает его нижнюю (обычную) критическую концентрацию и повышает верхнюю критическую концентрацию [8].

Ароматические амины, в отличие от «экранированных» фенолов, заметно ускоряют разложение гидроперекисных групп в полипропилене [9], т. е. разветвляющее действие таких антиоксидантов можно частично или полностью объяснить реакцией



В случае N-фенил-N'-циклогексил-*n*-фенилендиамина эта реакция имеет энергию активации 13,1 ккал/моль по сравнению с 25 ккал/моль для взаимодействия ROOH с RH, а также значительно меньший (в  $7 \cdot 10^2$

раз) предэкспоненциальный множитель. Экстраполяция данных, полученных в работе [9], к температуре 200° и обычным «ингибиторным» концентрациям показывает, что доля реакции (4) в общем балансе гидроперекисных групп незначительна. В этом случае зависимость величины  $\delta$  от  $[IH]$  описывается независимо от механизма формулой (2), скорость распада гидроперекиси будет практически независимой от  $[IH]$ , и для описания действия антиоксидантов-аминов можно использовать все формулы, выведенные в наших предыдущих работах [1–3] на основе изучения фенольных антиоксидантов.

### Выводы

Изучено окисление изотактического полипропилена (расплав) с добавками антиоксидантов фенил- $\beta$ -нафтиламина и дилаурилтиодипропионата при 200°. Механизм взаимного усиления в смесях данных антиоксидантов сводится к уменьшению критической концентрации одного из компонентов (амина) в присутствии второго.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 XI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1401, 1966.
2. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 50.
3. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 6, 1895, 1964.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. Ю. А. Шляпников, Р. П. Юрьевичене, Всесоюзный симпозиум по вопросам производства и применения труб и деталей трубопроводов из полиэтилена. Вильнюс, июнь, 1966, стр. 130.
7. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтэиздат, 1934.
8. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
9. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.

УДК 541.(64+24):542.943

## О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЫВА СВЯЗИ С – С И ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*И. А. Шляпникова, Ю. А. Шляпников*

Непосредственной причиной разрыва полимерной цепи в окисляющих-ся полиэтилене или полипропилене может быть распад либо одного из свободных радикалов, ведущих цепь окисления ( $R^\cdot$  или  $RO_2^\cdot$ ), либо валентно-насыщенной группы, образующейся в ходе окисления, например гидроперекисной группы.

Рассмотрим первый случай. В зависимости от местоположения свободной валентности, макрорадикалы  $R^\cdot$  и  $RO_2^\cdot$  могут быть срединными ( $X_c^\cdot$ ) и концевыми или околоконцевыми ( $X_e^\cdot$ ). Разрыв полимерной цепи в ре-