

определенялась количеством распавшегося ДАК. В нашем случае скорость накопления гидроперекиси ПП и скорость изменения молекулярной массы ПП заметно возрастают при внесении в полимер фенилбензоата или дифенилметана (рис. 3), хотя только дифенилметан может окисляться кислородом, образуя гидроперекись.

Таким образом, несмотря на то, что константа скорости разложения ДАК в среде ПП не зависит от концентраций ДАК и других веществ, растворенных в этом полимере, выход свободных радикалов в этой реакции зависит от концентраций всех присутствующих веществ. Согласно теории [5], это означает, что скорости разложения молекул ДАК в различных элементах надмолекулярной структуры мало различаются, тогда как выход радикалов из клетки снижается в случае, если распад протекает в участках с нарушенным ближним порядком в относительном расположении макромолекул, окруженных более плотным, лучше упорядоченным веществом, из-за чего выход из клетки связан с преодолением добавочного потенциального барьера. Непостоянство выхода свободных радикалов при распаде низкомолекулярных инициаторов в полимерах следует учитывать при проведении количественных исследований.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bateman, A. L. Morris, Trans. Faraday Soc., 48, 1149, 1952.
2. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 50.
3. M. Carlier, L. R. Sochet, J. chim. phys. et phys-chim. biol., 70, 260, 1973.
4. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., А11, 946, 1969.
5. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
6. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Тр. АН ЛитССР, Б3(58), 1969.
7. С. Г. Кирюшин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 350, 1974.
8. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
9. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 60.
10. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., А15, 2210, 1973.

УДК 541.64:547.561

ИЗМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ АΝΤИОКСИДАНТА — МОНОФЕНОЛА С ТЕМПЕРАТУРОЙ

E. С. Торсунева, Ю. А. Шляпников

Если считать, что в реакциях окисления ингибитор расходуется только на обрыв цепей окисления, то скорость расходования будет равна [1]

$$-\frac{di}{dt} = \frac{w_0}{\gamma}, \quad (1)$$

где i — концентрация ингибитора, w_0 — скорость зарождения цепи, а γ — число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора, причем ни w_0 , ни γ не зависят от i . Эффективная энергия активации расходования ингибитора E_{eff} будет при таком допущении равна истинной энергии активации элементарной реакции зарождения цепи.

Участие ингибитора в побочных реакциях, в частности в актах зарождения и разветвления цепи [2, 3], должно привести к увеличению скорости по сравнению с $w_0\gamma^{-1}$. Энергия активации расходования в этом случае

будет некоторой функцией истинных энергий активации отдельных стадий этого сложного процесса.

Было показано, что в реальных случаях роль побочных реакций велика и наиболее эффективные антиоксиданты расходуются при окислении полиолефинов по закону первого порядка, т. е. для них w_0 в уравнении (1) следует заменить на $k_0 i$ [4]. Минимальное значение скорости расходования сильного антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол), а в ПП при 200° и давлении О₂ 300 тор равно 6·10⁻⁸ моль/кг·сек ($E_{\text{eff}}=28$ ккал/моль), тогда как скорость расходования 2,6-ди-трет.бутил-4-фе-

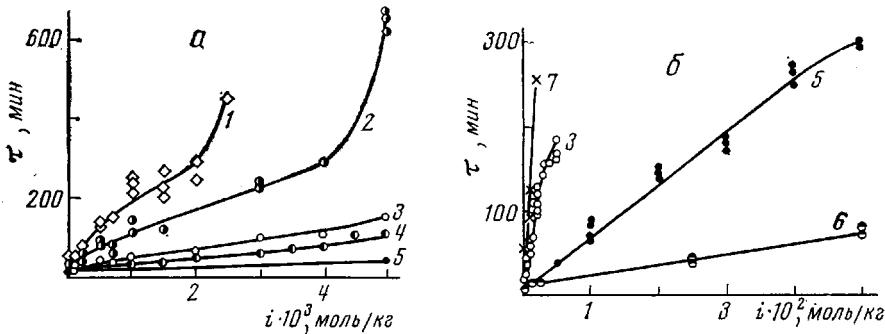


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПП τ от концентрации ДБФ при 140 (1), 150 (2), 160 (3), 170 (4), 180 (5) и 200° (6); 7 — то же в присутствии 0,01 моль/кг ДЛТП при 180°; рисунки а и б различаются масштабом

Рис. 2. Изменение концентрации ДБФ во время периода индукции окисления ПП при 150 (1), 160 (2), 170 (3) и 180° (4) ($i_0=0,005$ моль/кг)

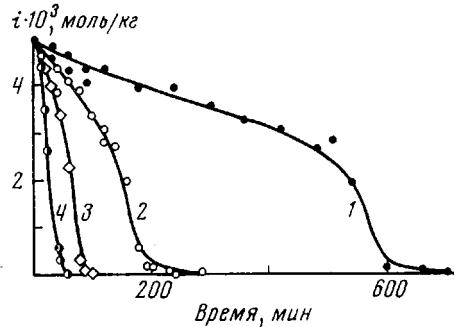


Рис. 2

нилфенола, расходующегося в кажущемся соответствии с уравнением (1), в тех же условиях равна 1,2·10⁻⁵ моль/кг·сек ($E_{\text{eff}}=30$ ккал/моль) [5], т. е. в 200 раз выше, что свидетельствует о большой роли побочных реакций в расходовании последнего.

Некоторые ингибиторы, например одноатомные алкилфенолы, являются слабыми антиоксидантами вблизи 200°, но эффективно тормозят окисление при температуре 80–100° [6]. Поскольку область изменения эффективности антиоксиданта совпадает с областями предплавления и плавления изотактического ПП, в которых выполнена большая часть исследований (130–180°), закономерности этого перехода не были исследованы. В настоящей работе мы изучили изменение эффективности антиоксиданта 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенола в указанной температурной области, используя в качестве окисляющегося вещества аморфный атактический ПП.

В работе использовали атактический ПП с $M=50\,000$, переосажденный спиртом из раствора в бензole, и антиоксиданты 2,6-ди-трет.бутил-4-фенилфенол, т. пл. 100–101° (ДБФ) и дилаурилтиодипропионат, т. пл. 41–53° (ДЛТП). Антиоксиданты смешивали с ПП сплавлением в вакууме с последующим механическим перемешиванием; образцы окисляли в статической установке [7] в атмосфере кислорода (300 тор).

Как видно из рис. 1, кривые зависимости периода индукции окисления ПП от концентрации ДБФ при 140 и 150° имеют отчетливые изгибы, отвечающие критическим концентрациям [2–4] 2·10⁻³ и 4·10⁻³ моль/кг

соответственно, что характеризует ДБФ как антиоксидант средней силы. При 180 и 200° критические явления не наблюдаются вплоть до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/кг, что характерно для слабого антиоксиданта [5, 7]. При добавлении в смесь восстановителя гидроперекисей ДЛТП ($0,01$ моль/кг) ДБФ имеет критическую концентрацию $4 \cdot 10^{-4}$ моль/кг и при 180°. Таким образом, низкая антиокислительная эффективность ДБФ при высоких температурах объясняется его участием в акте разветвления цепи, подавляемом органическими сульфидами, восстанавливающими гидроперекиси [2].

В ходе периода индукции окисления ПП при 170 и 180° ДБФ с самого начала реакции расходуется с автоускорением, тогда как при 150° на кривой расходования (рис. 2) виден отчетливый участок с постоянной скоростью, которая в интервале 50–300 мин. равна $6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек (цилиндрический сосуд диаметром 1,2 см, навеска ПП—0,05 г), включая скорость испарения $1,9 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек. Форма кривой 1, отвечающей температуре 150°, характерна для антиоксидантов средней силы [7].

ДЛТП (0,005 моль/кг) снижает полную скорость до $2,3 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек, а ее химическую компоненту от $(4,9-0,4) \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек.

Чтобы избежать испарения, скорость расходования ДБФ при 130° измеряли, окисляя образцы ПП в запаянных ампулах, полностью погруженных в терmostатную жидкость. В этом случае ДБФ расходуется в отсутствие ДЛТП только за счет химических процессов со скоростью $0,6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек. Эта величина на два порядка меньше скорости зарождения цепи, содержащейся в работе [8] ($2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/кг при 1 тор O_2). По-видимому, последнее значение сильно завышено.

Рассмотренные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что деление ингибиторов окисления на сильные и слабые антиоксиданты не является абсолютным и зависит от условий окисления. При переходе к низким температурам антиоксиданты-монофенолы (слабые вблизи 200° [5]) становятся антиоксидантами средней силы.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
27 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 27, 365, 1958.
2. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 423.
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, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
5. Б. А. Громув, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 2, 1895, 1960.
6. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громув, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
7. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1409, 1966.
8. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361, 1973.