

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

УДК 541(64+127)

**МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА  
ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ**

*Харитонов В. В., Федорова В. В.*

Предложена методика количественного изучения сложного механизма действия ингибиторов. Исследования проводятся в строго контролируемых кинетически стандартных условиях с использованием модельной реакции окисления. Методика проиллюстрирована исследованием тормозящего действия фенил- $\beta$ -нафтиламина реакции окисления расплавленного полиэтилена. Определены значения отнюдь констант скоростей реакций, протекающих в этих условиях. Используя полученные данные, с помощью ЭВМ рассчитана кинетика ингибиционного окисления, которая сопоставлена с экспериментом.

Серьезным пробелом в результатах исследований механизма действия ингибиторов являются большие трудности с надежным прогнозированием их эффективности. Причины сложившейся ситуации, по-видимому, лежат в недостаточно всестороннем количественном описании механизма действия ингибиторов и отсутствие четких методик, необходимых для такого рода исследований. На основании подробного анализа химических реакций, которые протекают в процессе ингибиционного окисления различных углеводородов, в работе [1] высказана идея о необходимости комплексной характеристики действия ингибиторов. Эта идея была использована при разработке методики тестирования химических соединений как потенциальных стабилизаторов полимерных материалов [2].

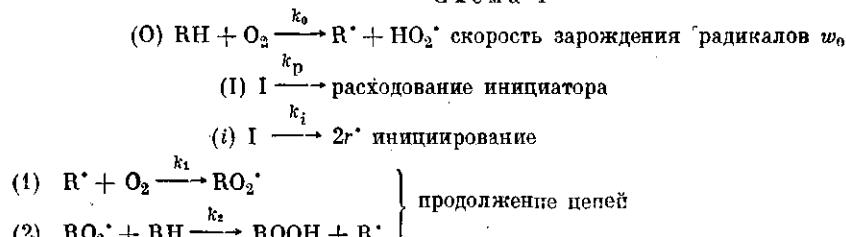
В настоящей работе предлагается методика количественного изучения сложного механизма действия ингибиторов.

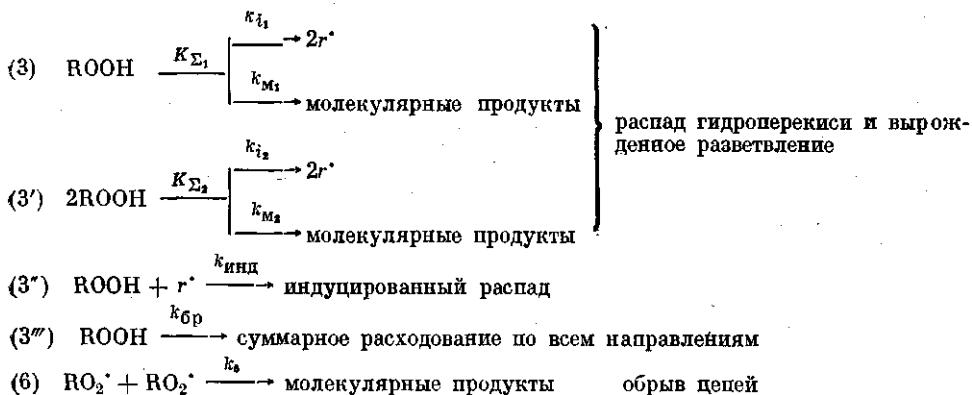
Сущность методики сводится к выполнению совокупности следующих условий.

1. Как средство для изучения механизма действия используется детально изученная модельная реакция окисления.
2. Исследования проводятся в специально подобранных, строго контролируемых кинетических условиях, позволяющих получить надежные данные при сложном механизме ингибиции.
3. Математическая обработка данных проводится с помощью формул, учитывающих сложный механизм действия ингибиторов в выбранных экспериментальных условиях. При серийных исследованиях сбор, накопление и обработка экспериментальных данных проводятся с использованием ЭВМ.

В качестве модельной мы выбрали реакцию инициированного окисления низкомолекулярного ПЭ ( $M=2000$ ) высокого давления в расплаве. Выбор обусловлен тем, что при температурах выше  $110^\circ$  расплавы этого полимера имеют низкую вязкость, что позволяет работать в кинетической области; для температурного интервала  $110-145^\circ$  имеется подходящий инициатор — дикумилперекись; изучение свойств ингибиторов в условиях окисляющегося расплавленного полимера помимо большого научного имеет важное прикладное значение. Механизм инициированного окисления полимера при  $110-145^\circ$  описывается следующей схемой превращений [3].

Схема 1



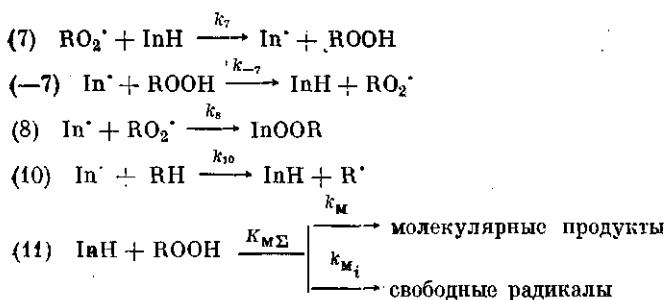


Определены значения констант и отношений констант скоростей всех приведенных в схеме реакций.

С помощью полученных данных рассчитана кинетика окисления полимера и соотвествлена с экспериментом. Хорошее совпадение расчета с экспериментом позволило заключить, что основные реакции процесса учтены и количественно охарактеризованы достаточно точно, реакция может быть использована в качестве модельной для изучения механизма действия ингибиторов [3].

С использованием этой модели в работе [4] изучен механизм тормозящего действия фенил-2-нафтиламина (амина) при 135°. Показано, что в процессе ингибионного амином окисления ПЭ в системе одновременно протекают следующие реакции.

Схема 2



Протекание реакций (-7), (10) и (11) по отдельности было доказано на примере жидкокфазного окисления углеводородов разными авторами и на разных объемах в условиях эксперимента, каждый раз подобранных специально для выявления отдельных реакций [5].

При одновременном протекании всех этих реакций, как это имеет место при торможении окисления расплавленного ПЭ фенил-2-нафтиламином, по начальной скорости ингибионного окисления *в* нельзя определить значение  $k_7$  с помощью формул, обычно используемых для этих целей в жидкокфазном окислении [6]. Определяемая таким образом величина есть некий брутто-параметр, характеризующий интенсивность торможения в целом, но не реакционноспособность ингибитора по отношению к перекисному радикалу  $\text{RO}_2^+$ . Проведение корреляций между значениями такого брутто-параметра (как и периода индукции  $\tau$ ) и структурой InH неподректно. Необходима детальная расшифровка механизма тормозящего действия ингибитора по отдельным реакциям, определяющим эффективность торможения. Этого можно достигнуть путем такого выбора начальных условий эксперимента, когда из совокупности возможных реакций лишь одна (или несколько однотипных) реакция стала главной, а остальные либо не идут, либо идут достаточно медленно. Например, сложную цепь взаимозависимых реакций ингибионного окисления можно изучить поэтапно при выполнении условий и в последовательности, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Условия измерений и способы вычисления параметров ингибионного окисления

Серия опытов	Границчные условия, № формул, №	Исследованная зависимость	Условия эксперимента		Искомый параметр
			постоянные	варируются	
Большие $[InH]$ и $[ROOH]_0$ , Ar	1	I $w_{TPI} = w([ROOH]_0)$	$[InH]_0$	$[ROOH]_0$	$K_{m2}$
	2	$w = w(w_i)$	$[InH]_0, [RH]_0$	$w_i$	$P_1$
Малые $[InH]_0$ и $[ROOH]_0$ , O <sub>2</sub>	3	$w = w([InH]_0)$	$[ROOH]_0 = 0$	$[InH]_0$	$P_1$
	4	II $w = w([RH]_0)$	$w_i, [RH]_0, [ROOH]_0 = 0$	$[RH]_0$	$P_3$
		$w = w([ROOH]_0)$	$w_i, [InH]_0, [ROOH]_0 = 0$	$[ROOH]_0, w_i$	$P_2, P_3$
			$[InH]_0, [RH]_0, w_i$	$[ROOH]_0$	$a$
Малые $[InH]_0$ , Большие $[ROOH]_0, O_2$	2			$[InH]_0$	$b$
	3				
	4	III $w = w([InH]_0)$	$[ROOH]_0$	$[InH]_0$	

Обозначения в таблице.  $w_{TPI}$  — скорость распада ROOH.

Границные условия:

$$1. K_{m2}[InH]_0 > K_{12} + K_{22}[ROOH] + k_{inpd}.$$

2.  $k_p^{-1} \gg$  времени опыта,  $w_i = \text{const}$  в пределах заданной точности.

$$3. w_i/f \gg K_{m2}[InH]_0[ROOH].$$

$$4. w_i \gg w_0 + k_{i1}[ROOH] + k_{i2}[ROOH]^2 + 2eK_{m2}[ROOH][InH];$$

здесь  $e$  — выход радикалов в объем.

Формулы.

$$(w_{TPI} - w_{TPI^P}) / [ROOH]_0 = K_{m2}[InH]_0, \quad (I)$$

 $w_{TPI}$  и  $w_{TPI^P}$  — скорость расходования гидроперекиси в присутствии исследуемого и реперного ингибитора соответственно.

$$[InH]_0 \frac{\omega}{1 - \omega^2} = P_1^{-1} \omega w_i^{\frac{1}{2}} + P_2[ROOH] + P_3[RH], \quad (II)$$

где  $P_1 = k_7/\sqrt{k_6}$ ;  $P_2 = k_{-7}k_8/k_7k_8$ ;  $P_3 = k_{10}k_6/k_7k_8$ ;  $\omega = w/w_0$ ;  $w$  и  $w_0$  — скорости окисления в присутствии и в отсутствие InH соответственно.

$$\frac{\alpha^2}{a[InH]_0 - \alpha} = b(a[InH]_0 - \alpha) + c, \quad (III)$$

$$\text{где } a = k_7/\sqrt{k_6 w_i}; \quad b = k_8 \sqrt{w_i} / \{(k_{10}[RH] + k_{-7}[ROOH]) \sqrt{k_6}\}; \quad c = k_{12} w_i / \{k_{10}[RH] + k_{-7}[ROOH]\}; \quad \alpha = w_0/w.$$

Пояснения к табл. 1

**Большие начальные концентрации гидроперекиси и ингибитора.** Измеряется скорость расходования гидроперекиси  $w_{TPI}$  в присутствии исследуемого InH в атмосфере инертного газа. При  $[InH]_0$  и  $[ROOH]_0$  порядка нескольких сотых моль на литр выполняется условие (1), скорость молекулярного взаимодействия достаточно высока и может быть надежно измерена.

Поскольку расходование гидроперекиси в присутствии InH в общем случае, помимо реакции (1), включает в себя моно- и бимолекулярные реакции распада ROOH с образованием молекулярных продуктов и свободных радикалов и индуцированный распад ROOH под действием свободных радикалов, для нахождения  $K_{m2}$  нужно учесть все реакции. Кратчайший путь и этому — исследовать зависимость  $w_{TPI}$  от  $[ROOH]_0$  в присутствии реперного и исследуемого ингибиторов. Реперным ингибитором может быть, например, тритрет-бутилфенол, введенный в достаточно большой концентрации ( $\sim 10^{-2}$  моль/л). Он не взаимодействует с ROOH молекулярно, но, не предотвращает ее индуцированный распад. В этих условиях разность между  $w_{TPI}$  в присутствии реперного и исследуемого ингибиторов есть результат молекулярного взаимодействия последнего с ROOH. Отсюда можно определить значение искомой  $K_{m2}$ , предварительно установив порядок этой реакции. Например, в окисляющемся при 135° ПЭ для реакции между гидроперекисью ПЭ и фенил-2-нафтиламином  $K_{m2} = 4 \cdot 10^{-3}$  л/моль·сек [4].

**Малые концентрации InH и ROOH.** Эффективным средством подбора условий для корректных количественных исследований является выбор оптимального значения скорости образования свободных радикалов  $w_i$ , задаваемой с помощью инициа-

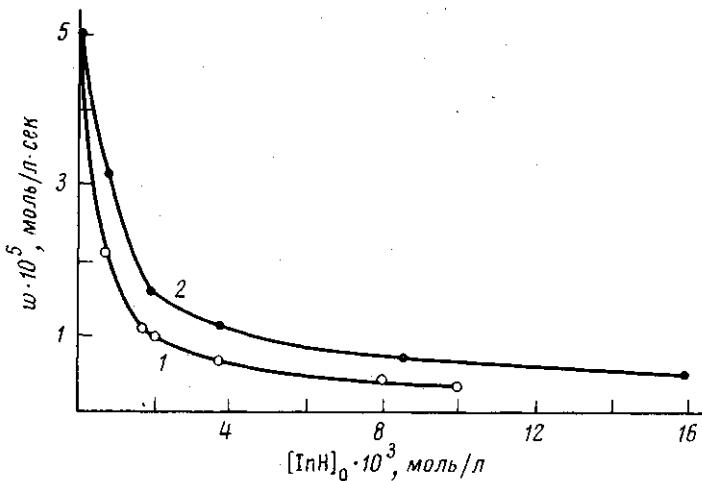


Рис. 1. Зависимость скорости ингибиированного окисления ПЭ от концентрации фенил-2-нафтамина в системе при 135°;  $[ROOH] \cdot 10^2 = 1,24$  (1) и 2,4 моль/л (2);  $w \cdot 10^7 = 7,0$  (1) и 7,6 моль/л·сек (2)

тора. Очевидно, что оптимальное значение  $w_i$  – минимально возможное для конкретных условий (инициатор, температура  $T^\circ$ , модельная реакция и методические возможности), либо при этом максимальна длина цепи при окислении полимера в отсутствие ингибитора и минимальна ошибка из-за расходования InH за время прогревания реакционной смеси. Нижняя граница оптимальных значений  $w_i$  определяется необходимостью выполнения некоторых условий и неравенств в течение всего времени измерений.

1. Скорость расходования инициатора достаточно мала, чтобы  $w_i$  оставалась в пределах требуемой точности.

2.  $w_i \gg K_{M2}[InH][ROOH]$ , т. е. скорость расходования InH  $w_{InH}$  по реакции со свободными радикалами много больше скорости молекулярного взаимодействия InH и ROOH. Например, в окисляющемся при 135° ПЭ  $K_{M2} = 4 \cdot 10^{-3}$  л/моль·сек [4] и при  $[ROOH] = 10^{-2}$  моль/л, а  $[InH] = 10^{-4}$  моль/л  $w_i \gg 10^{-8}$  моль/л·сек. Таким образом, определение значения  $K_{M2}$  кроме самостоятельного интереса важно для точного выбора условий эксперимента, в которых молекулярное взаимодействие InH и ROOH не мешает корректно изучать взаимодействие InH со свободными радикалами.

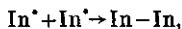
3.  $w_i$  должна быть больше вырожденного разветвления цепей на введенной и накопившейся в результате окисления гидроперекиси и всех остальных путей образования свободных радикалов вместе взятых. В случае ПЭ при 135°

$$w_i \gg w_0 + k_{i1}[ROOH] + k_{i2}[ROOH]^2 + 2eK_{M2}[ROOH][InH]$$

При  $[ROOH] = 10^{-2}$  и  $[InH]_0 = 10^{-4}$  моль/л  $w_i > 1,8 \cdot 10^{-7} + 4,5 \cdot 10^{-8} + 3,3 \cdot 10^{-9} + 10^{-10} = 2,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. Если в условиях эксперимента расходование инициатора значительно (высокие  $T^\circ$ ), то можно учитывать компенсацию падения  $w_i$  за счет роста вырожденного разветвления с тем, чтобы суммарная  $w_i$  оставалась в пределах заданной точности. При соблюдении условий (2) – (4) ингибиранное окисление протекает в режиме, близком к режиму цепной неразветвленной реакции и, используя формулу (II), можно определить значения  $P_j$ .

Малые концентрации ROOH и большие InH. Формула (II) получена с учетом всех реакций приведенной выше схемы 2 ингибиированного окисления в предположении, что выполняется условие стационарности. Она не учитывает обрыва цепей по реакции  $In^\cdot + In^\cdot \rightarrow In - In$ , и поэтому несправедлива для очень больших  $[InH]_0$ , когда эта реакция протекает с заметной скоростью. Если схему превращений 2 дополнить реакцией квадратичной рекомбинации радикалов In<sup>·</sup>

(12)



то при выполнении условия стационарности получим формулу (III). Если с помощью формулы (II) определено значение  $P_1$ , то с помощью формулы (III) легко найти значения  $b$  и  $c$ . Условия проведения эксперимента такие же, как и в предыдущем случае, за исключением больших начальных концентраций ингибитора. Чтобы проверить справедливость формулы (III) были поставлены опыты, в которых измеряли скорость инициированного окисления ПЭ высокого давления в присутствии фенил-2-нафтамина. Расплавленный ПЭ окисляли кислородом при 135°, инициатором служила перекись кумиля. Скорость окисления полимера измеряли на манометрической установке. Методика эксперимента, свойства полимера и способы приготов-

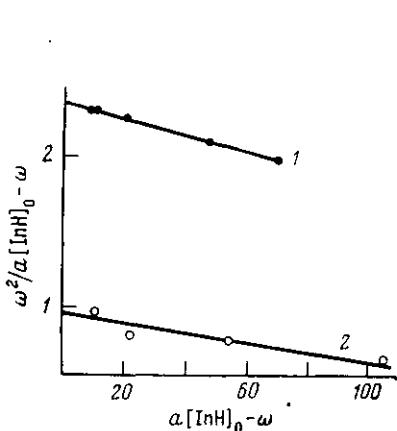


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\omega^2/a[\text{InH}]_0 - \omega$  от  $a[\text{InH}]_0 - \omega$  при  $135^\circ$  с концентрацией  $c \cdot 10^2 = 1,24$  (1) и  $2,4$  моль/л гидроперекись (2)

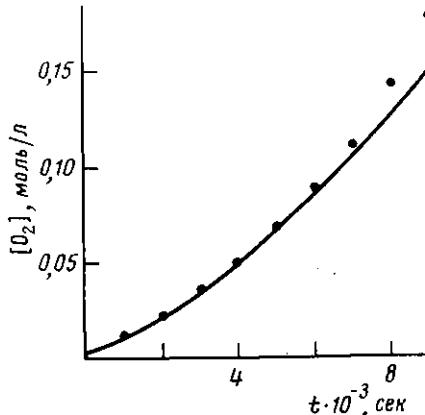


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика ингибионного фенил-2-нафтиламина окисления ПЭ при  $135^\circ$ ;  $w_i = 6,4 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек,  $[\text{InH}]_0 = 1,75 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{ROOH}]_0 = 1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л; точки – расчетные, сплошная линия – экспериментальные данные

ления образцов полимера для опытов описаны в работе [3]. При постоянной скорости образования свободных радикалов измеряли зависимость скорости окисления полимера от начальной концентрации ингибиторов в образцах полимера, содержащих гидроперекись ПЭ. Скорость образования свободных радикалов вычисляли по формуле

$$w_i = w_0 + k_i [\text{I}]_0 + k_{i_1} [\text{ROOH}] + k_{i_2} [\text{ROOH}]^2$$

Для серии опытов с  $[\text{ROOH}]_0 = 1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л она была равной  $7 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек (табл. 1), а для серии с  $[\text{ROOH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $w_i = 7,6 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек. Результаты измерений представлены на рис. 1, из которого видно, что при  $[\text{InH}]_0 > 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л скорость ингибионного окисления слабо зависит от  $[\text{InH}]_0$ . Длина окислительной цепочки в при  $[\text{InH}]_0 \rightarrow \infty$  стремится к некоторой предельной величине  $v_{lim} > 0$ , значение которой повышается с ростом  $[\text{ROOH}]$ : при  $[\text{ROOH}]_0 = 1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $v_{lim} \approx 6$ , а при  $[\text{ROOH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $v_{lim} \approx 14$ . В принципе это может быть обусловлено продолжением цепей по реакциям (10) и (-7). В работе [4] показано, что в условиях окисляющегося ПЭ высокого давления с добавками фенил-2-нафтиламина реакция (10) не играет существенной роли. Следовательно, наблюдаемый экспериментальный факт – наличие предельного значения длины цепи ингибионного окисления – обусловлен реакцией цепи через гидроперекись – реакцией (-7). Экспериментальные данные, приведенные на рис. 1, были обсчитаны согласно формуле (III).

Для вычисления  $a$  использовали значение  $k_7 k_8^{-1/2} = 6,2$  (л/моль·сек)<sup>1/2</sup>, найденное в [4] для фенил-2-нафтиламина в окисляющемся при  $135^\circ$  ПЭ. На рис. 2 приведены результаты расчета, отложенные в координатах  $\omega^2/a[\text{InH}]_0 - \omega$  от  $a[\text{InH}]_0 - \omega$ . Видно, что в этих координатах расчетные точки в обеих сериях опытов ложатся на прямые линии, тангенс угла наклона которых дает величину  $b$ , а отсечение на оси ординат –  $c$ . Серия опытов с  $[\text{ROOH}]_0 = 1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л дает значение  $b = 2,3 = k_8 \sqrt{w_i / (k_{-7} [\text{ROOH}]_0 + k_{10} [\text{RH}])} \sqrt{k_6}$ . Если положить, как это было сделано выше,  $k_8 = 10^8$ ,  $k_6 = 10^6$  л/моль·сек и принять во внимание, что в условиях эксперимента реакция (-7) не идет, то для  $k_{-7}$  получаем значение  $2,9 \cdot 10^3$  л/моль·сек. При тех же предположениях серия опытов с  $[\text{ROOH}]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л дает для  $k_{-7} = 3,5 \cdot 10^8$  л/моль·сек ( $b = 0,97$ ). В среднем  $k_{-7} = 3,2 \cdot 10^8$  л/моль·сек, что несильно отличается от приведенной выше оценки этой величины. Зная  $a$  и значение  $k_{-7}$ , можно оценить величину  $k_{12}$ :  $a = k_7 w_i / (k_{-7} [\text{ROOH}]_0)^2$ . Первая серия опытов дает для  $k_{12}$  значение  $9 \cdot 10^4$ , а вторая –  $3,7 \cdot 10^7$  л/моль·сек. Среднее значение  $k_{12}$  составляет  $(2,3 \pm 1,4) \cdot 10^7$  моль/сек. Для сравнения можно отметить, что, например, рекомбинация радикалов со свободной валентностью на азоте в водной среде идет с константой  $10^8 - 10^9$  л/моль·сек [7].

В специальной серии опытов определяли значение стехиометрического коэффициента обрыва  $f$  для фенил-2-нафтиламина. При  $135^\circ$  изучали скорость расходования InH в зависимости от его концентрации при постоянном значении  $w_i$ , которую задавали перекисью кумиля. Анализ на содержание ингибитора в отборах проб проводили колориметрически после реакции азосочетания с солянокислым *n*-сульфофенилдиазонием. Было установлено, что в исследованном диапазоне значений  $[\text{InH}]_0$  выполняется закон Ламберта – Бера, в условиях измерений ингибитор не расхо-

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций, протекающих при инициированном перекисью кумиля окислении ПЭ в присутствии фенил-2-нафтиламина, 135°

Параметр	Константа	Значение константы	Литература
$k_2/Vk_6$	$w_{0i}$ , моль/сек·л $k_p$ , сек <sup>-1</sup> $k_i$ , сек <sup>-1</sup> $k_2$ , л/моль·сек $k_6$ , л/моль·сек $k_{ii}$ , сек <sup>-1</sup> $k_{ip}$ , л/моль·сек $k_{br}$ , сек <sup>-1</sup>	$1,8 \cdot 10^{-7}$ $1,6 \cdot 10^{-4}$ $1,6 \cdot 10^{-4}$ 0,7 $10^6$ $4,5 \cdot 10^{-6}$ $3,3 \cdot 10^{-5}$ $7,5 \cdot 10^{-5}$	[3] [7] [3] * [3] [3] [3]
$P_1$	$k_7$ , л/моль·сек	$6,2 \cdot 10^3$	
$P_2$	$k_{-7}$ , л/моль·сек	$2,2 \cdot 10^3$	
$b$	$k_8$ , л/моль·сек $K_{me}$ , сек <sup>-1</sup>	$10^8$ $4 \cdot 10^{-3}$	*
$a = \frac{k_{12}w_i}{(k_{-7}[ROOH])^2}$	$k_{12}$ , л/моль·сек	$2,3 \cdot 10^7$	
$f = 2 \left(1 + \frac{k_9}{k_8}\right) = 3$	$k_9$ , л/моль·сек	$5 \cdot 10^7$	

\* Значения констант приняты по аналогии с таковыми для жидкофазного окисления углеводородов согласно [7].

дуется по побочным реакциям. Две серии опытов при  $w_i=6,4 \cdot 10^{-7}$  и  $9,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек давали для  $f=w_i/w_{InH}$  ( $w_{InH}$  — скорость расходования ингибитора) значение 3, которое близко к значению 3,3, найденному независимо по периоду индукции инициированного окисления  $\tau=f[InH]_0/w_i$ . Поскольку протекание реакции (-7) не влияет на величину  $f$  и продолжительность периода индукции, можно записать  $f=2(1+k_9/k_8)=3$  и оценить значение  $k_9$  при заданном значении  $k_8$ . Это выражение справедливо независимо от конкретного механизма, реализующего  $f>2$ : или регенерации исходного  $InH$  из радикала  $In^\bullet$  по реакции  $In^\bullet+RO_2 \rightarrow InH +$  молекулярные продукты, или торможение продуктом превращения исходного  $InH-InH$ .

Таким образом, используя модельную реакцию окисления ПЭ, метод инициаторов и варьируя начальные условия эксперимента с помощью формул (I) — (III), найдены кинетические параметры, количественно характеризующие сложный процесс ингибированного окисления полимера. В табл. 2 приведены значения параметров и константы скоростей изученных реакций. Часть из них вычислена в предположении, что  $k_6=10^8$  л/моль·сек, а  $k_8=10^8$  л/моль·сек [7].

С использованием приведенных значений констант с помощью ЭВМ был проведен расчет кинетики ингибированного окисления ПЭ при следующих начальных условиях:  $[InH]_0=2,87 \cdot 10^{-3}$  моль/л·сек (перекись кумиля),  $RH=87$  г/экв С-Н-связей/л расплава,  $[ROOH]_0=1,75 \cdot 10^{-1}$ ,  $[ROOH]_0=1,24 \cdot 10^{-2}$  моль/л. При тех же условиях кинетика ингибированного фенил-2-нафтиламина окисления ПЭ при 135° измерена экспериментально. На рис. 3 сопоставлены экспериментальная и расчетная кинетика поглощения кислорода. Видно, что в течение  $5 \cdot 10^3$  сек. расчет хорошо совпадает с экспериментом. Это свидетельствует о том, что учтены все реакции, играющие важную роль в ингибированном окислении полимера, а значения констант скоростей близки к истинным. Расхождение экспериментальной и расчетной кривых на глубоких стадиях окисления может быть связано с тем, что продукты превращения фенил-2-нафтиламина обладают ингибирующими действиями, чего не учитывает рассмотренная схема превращений ингибированного окисления полимера.

Приведенное сопоставление демонстрирует преимущества комплексной характеристики ингибиторов с помощью набора констант скоростей соответствующих реакций. Оно дает возможность априорного и количественного описания эффективности стабилизаторов в разнообразных условиях их использования: при разных  $w_i$ ,  $[InH]_0$  и  $[ROOH]_0$ . Для этого достаточно провести расчет при выбранных начальных условиях. Очевидно, еще большие возможности открываются при известных значениях энергий активации рассмотренных реакций. Кроме того, детальное исследование механизма действия ряда однотипных ингибиторов с последовательным усложнением структуры позволит установить корреляцию между структурой  $InH$  и его способностью реагировать по разным направлениям: (7), (-7), (10), (11).

и т. д. и выяснить, какие именно элементы структуры усиливают или ослабляют одно или несколько из этих направлений. Эффективность любого стабилизатора есть суммарный эффект одновременного протекания этих реакций и для конкретных условий может быть рассчитана. Описание действия стабилизаторов с помощью одного параметра, будь то значение  $k_t$  или период индукции  $\tau$ , не позволяет этого сделать.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1975

### Литература

1. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Кинетика и катализ, 14, 823, 1973.
2. Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев, Е. Т. Денисов, В. Ф. Цепалов, В. В. Харитонов, К. Б. Шногровский, Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, Черноголовка, 1973.
3. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Кинетика и катализ, 15, 866, 1974.
4. В. В. Федорова, В. В. Харитонов, Ж. физ. химии, 47, 2425, 1977.
5. Е. Т. Денисов, Успехи химии, 42, 361, 1973.
6. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
7. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.

### METHOD OF THE QUANTITATIVE INVESTIGATION OF THE ANTOXYDANT ACTING MECHANISM IN KINETIC REGION

*Kharitonov V. V., Fedorova V. V.*

#### Summary

The method of the quantitative investigation of the complex mechanism of the inhibitor action has been developed. The experiment has been conducted at kinetically controlled standard conditions using the model oxydation reaction. The technique has been illustrated by the retarding action of phenyl- $\beta$ -naphthylamine in oxydation reaction of polyenylene melt. Rate constants ratios have been determined and using the computer technique the kinetics of the inhibited oxydation has been determined. The results obtained are compared with experimental data.

УДК 541.64:532.135

### МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

*Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П.,  
Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К.,  
Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А.*

Описана установка для комплексных измерений вязкоупругих характеристик полимерных систем в условиях непрерывного гармонического сдвигового деформирования. Приведены принципиальная схема установки, ее технические характеристики и типичные примеры определения реологических характеристик полимерных систем.

Механическое поведение растворов и расплавов полимеров определяется весьма сложным комплексом их реологических свойств [1]. Поэтому для характеристики этих полимерных систем совершенно недостаточны традиционные измерения вязкости. Хотя растворы и расплавы относятся по первичной классификации к «жидкостям», но они представляют собой вязкоупругие жидкости и поэтому для характеристики их свойств требуется оценка вязкоупругих эффектов, сопровождающих течение. К числу важнейших таких эффектов относится возникновение нормальных напряжений при сдвиге и релаксационные явления. Необходимость измерения разносторонних характеристик полимерных растворов и расплавов связана с тем, что структурные особенности системы (природа компонент, молекулярные характеристики, состав системы и т. п.) в общем случае по-разному влияют на их реологические свойства. Поэтому измерение различных физических показателей оказывается эффективным приемом оценки структуры исследуемого материала. Другой стороной этого является взаимосвязь между структурой и технологическими свойствами полимерных систем и, следовательно, возможность оценки материала по его измеряемым реологическим характеристикам.

Из сказанного выше вытекает необходимость создания методов и экспериментальной техники, которые бы позволили проводить комплексную оценку реологических свойств полимерных систем по совокупности различных измеряемых па-