

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СИЛЬНЫМ АНТИОКСИДАНТОМ — АРОМАТИЧЕСКИМ АМИНОМ

*Торсунова Е. С., Тюленева Н. Е., Белов Г. П.,
Шляпников Ю. А.*

Ароматические амины наряду с алкилированными фенолами являются одним из основных классов ингибиторов окисления (антиоксидантов), применяемых для стабилизации полимерных материалов. Закономерности действия этих двух классов антиоксидантов при окислении ПЭ оказались чрезвычайно близкими: наиболее эффективные антиоксиданты обоих классов имели четко выраженные критические концентрации, выше которых они расходовались по закону первого порядка относительно антиоксиданта [1], а скорости деструкции макромолекул, измеряемые по изменению характеристической вязкости, при высоких концентрациях ингибиторов были пропорциональны этим концентрациям [2]. Было предложено объяснение этих закономерностей, согласно которому большая часть ингибитора расходуется в среде полимера путем прямого взаимодействия ингибитора с молекулярным кислородом, а также на обрыв цепей, инициируемых этой реакцией.

При изучении окисления ПЭ, стабилизированного фенольным ингибитором 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенолом), были обнаружены некоторые отклонения от первого порядка в расходовании этого антиоксиданта, связанные, по-видимому, с участием в реакции продуктов превращения ингибитора, а частично — с зарождением цепи при взаимодействии кислорода с мономерными звеньями полимера, и нелинейная зависимость эффективной константы скорости расходования антиоксиданта от давления кислорода над полимером [3].

В настоящей работе было исследовано окисление ПЭ в присутствии сильного антиоксиданта аминного типа — N-фенил-N'-циклогексил-*n*-фенилендиамина (**ФЦГА**) в тех же условиях, какие использовались в работе [3]. Цель работы — сравнение общих закономерностей действия сильных антиоксидантов — ароматических аминов и алкилфенолов.

В работе использовали ПЭ ($M=110\,000$, разветвленность ниже 0,5 групп CH_3 на 1000 атомов С). ФЦГА (т. пл. 119°) был возогнан в вакууме. Для изучения расходования ФЦГА образцы окисляли в запаянных ампулах, неизрасходованный антиоксидант анализировали по методу [4], периоды индукции окисления измеряли на статической установке [5], а молекулярную массу ПЭ определяли по характеристической вязкости в декалине (135°). Для определения нерастворимой фракции (гель-фракции) образцы перед измерением выдерживали в течение 6 ч в декалине при той же температуре [3].

ФЦГА значительно превышает по длительности действия исследованный в работе [3] фенольный антиоксидант. Критическая (минимальная работающая) концентрация ФЦГА при стандартных условиях (200°, давление $\text{O}_2 4,0 \cdot 10^4$ Па) составляет $0,6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг (для фенольного антиоксиданта $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/кг). Кривые зависимости периода индукции от начальной концентрации ФЦГА выше критических концентраций почти не отклоняются от прямых линий (рис. 1, *a*). Из трансформации кривых концентрация — период индукции в полулогарифмических координатах ($\lg i_0 - \tau$) видно, что в исследованном интервале концентраций ФЦГА формула $\tau = \tau_{kp} + k^{-1} \lg i_0 i_{kp}^{-1}$ не соблюдается (рис. 1, *b*).

Кривые расходования ингибитора ФЦГА во время периода индукции окисления ПЭ приведены на рис. 2. Ингибитор расходуется по закону первого порядка без заметных отклонений. Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости эффективной константы скорости, оказа-

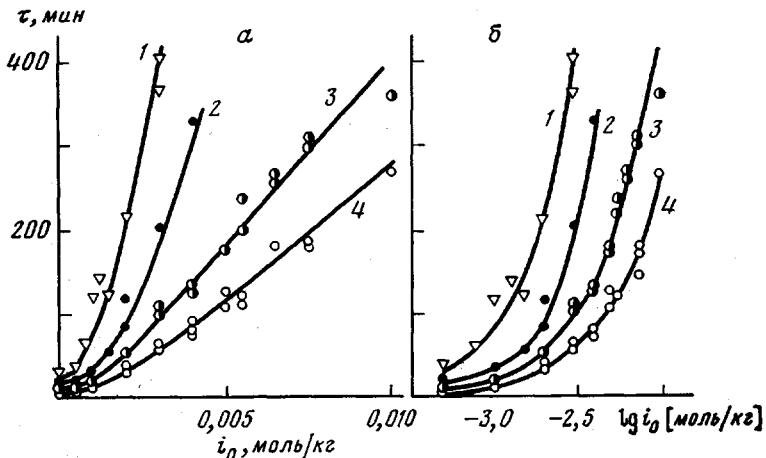


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ПЭ от начальной концентрации ФЦГА i_0 (а) и от $\lg i_0$ (б) при 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210° (4). Давление кислорода $4 \cdot 10^4$ Па

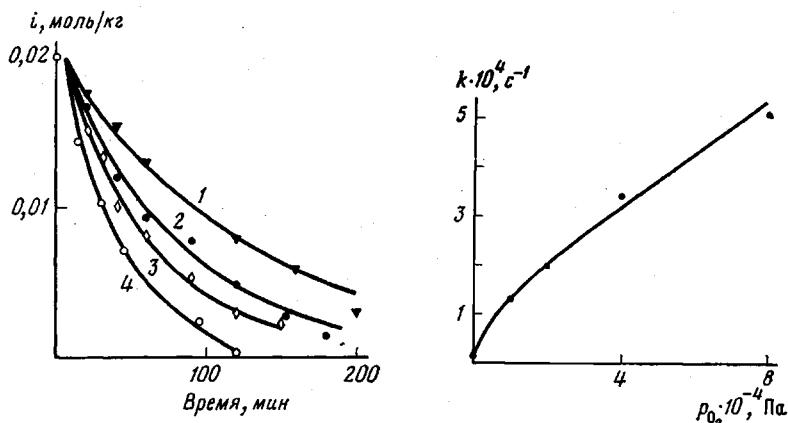


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Изменение концентрации ФЦГА во время периода индукции окисления ПЭ при 180 (1), 190 (2), 200 (3) и 210° (4). $i_0=0,02$ моль/кг, давление кислорода $4 \cdot 10^4$ Па

Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости расходования ФЦГА от давления кислорода при 200°

лась равной 65 ± 2 кДж/моль, а вычисленная из температурной зависимости критической концентрации ФЦГА — 60 ± 2 кДж/моль. Для фенольного антиоксиданта, изученного в работе [3], аналогичные величины составляли 120,4 и 80,3 кДж/моль соответственно.

Эффективная константа скорости расходования ФЦГА нелинейно (при давлениях до $2 \cdot 10^4$ Па) и линейно (при высоких давлениях) изменяется с изменением давления кислорода (рис. 3).

Следует отметить, что период индукции окисления ПЭ в присутствии исследуемого антиоксиданта заметно превышает время расходования самого антиоксиданта. Так, при начальной концентрации ФЦГА $i_0 = 0,02$ моль/кг период индукции окисления ПЭ составляет 645 ± 12 мин, а эффективная константа скорости расходования антиоксиданта — $3,3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹. При этом концентрация ингибитора достигает критической величины за 180 мин, а за 645 мин она должна понизиться до $6 \cdot 10^{-8}$ моль/кг, что в 10^4 раз меньше критической величины. Такое резкое различие между теоретическим и экспериментальным значениями времени действия антиоксиданта объясняется высокой антиокислительной эффективностью про-

дуктов превращения ФЦГА, образующихся в ходе окисления. По этой же причине опытные кривые зависимости периода индукции от начальной концентрации ФЦГА не трансформировались в прямые линии, как это следует из теории [4, 3].

Молекулярная масса ПЭ на протяжении большей части периода индукции остается приблизительно постоянной (рис. 4). В конце периода индукции в полимере появляется гель-фракция, а молекулярная масса растворимой фракции уменьшается на 35% и далее остается приблизительно постоянной.

Таким образом, закономерности окисления ПЭ в присутствии антиоксидантов аминного и фенольного типов в основных чертах совпадают. Незначительные различия в характере кривых зависимости периода индукции от начальной концентрации антиоксиданта могут быть связаны с

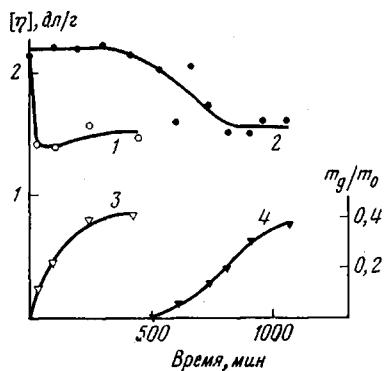


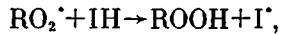
Рис. 4. Характеристическая вязкость растворимой фракции ПЭ (1, 2) и содержание нерастворимой фракции (3, 4) в зависимости от времени окисления в отсутствие (1, 3) и в присутствии ФЦГА ($i_0 = 0,02$ моль/кг) (2, 4) при 200° и давлении кислорода $4 \cdot 10^4$ Па

различием в антиокислительных свойствах продуктов превращения разных антиоксидантов.

Первый порядок расходования антиоксиданта, т. е. наличие прямой пропорциональности между концентрацией антиоксиданта и скоростью его расходования, свидетельствуют о том, что вопреки утверждениям некоторых авторов [6] реакции ингибиторов с кислородом играют основную роль в расходовании этих антиоксидантов. Тем же объясняются значительные различия в энергиях активации расходования ФЦГА и исследованного в работе [3] алкилфенола. Если бы указанные антиоксиданты расходовались в основном на обрыв цепей, в зарождении которых они не участвуют, скорости их расходования, равные с точностью до постоянного множителя скорости зарождения цепи изменялись бы с температурой с одной энергией активации.

Отклонения от первого порядка по кислороду, наблюдаемые при изучении расходования ФЦГА и алкилфенола [3] в одном и том же полимере, свидетельствуют о том, что в процессе расходования антиоксиданта заметную роль играют реакции, инициируемые окислением антиоксиданта, однако в дальнейшем развивающиеся в полимере. О том же свидетельствует образование заметных количеств нерастворимой фракции в ПЭ еще во время периода индукции ингибированного окисления. Приблизительное постоянство молекулярной массы ПЭ в начальной стадии периода индукции, в которой молекулярная масса ПП изменяется наиболее сильно [2], было объяснено в работе [3] близкими значениями скоростей деструкции и спшивания макромолекул. При высоких давлениях O_2 , когда концентрация радикалов R^\cdot становится пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией RO_2^\cdot , скорости расходования антиоксидантов линейно растут с увеличением давления кислорода.

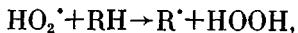
Таким образом, основные процессы, в которых принимают участие антиоксиданты (фенолы и ароматические амины), совпадают. Это реакция обрыва цепи



без которой антиоксидант не оказывал бы влияния на скорость окисления полимера, и реакция прямого взаимодействия антиоксиданта с кислородом, протекающая, по-видимому, по схеме



и сопровождающаяся реакциями с полимером, некоторые из которых, например



инициируют цепную реакцию его окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсуева Е. С. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, № 11, с. 1966.
2. Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 5, с. 352.
3. Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 181.
4. Юшкевичюте С. С., Шляпников Ю. А. Тр. АН ЛитССР, серия Б, 1969, т. 3 (58), с. 153.
5. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 9, с. 1409.
6. Денисов Е. Т. Успехи химии, 1973, т. 42, № 3, с. 361.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1980

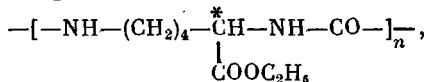
УДК 541.64:535.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОЧЕВИНЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА *L*-ЛИЗИНА

Акопян Г. В., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И.,
Даванков В. А., Курганов А. А.

Недавно [1] на основе алкиловых эфиров природных диаминокарбоно-ых кислот был получен ряд оптически активных полимочевин. В случае миграционной сополимеризации этилового эфира *L*-лизина и его α,ω -дизоцианата установлено [2], что формирующиеся макромолекулы имеют конформацию статистического клубка, если синтез осуществляется в ДМСО, но частично спирализованы, если в качестве среды синтеза используется ДМАА.

Цель данной работы — выяснение возможности и обратимости конформационного перехода спираль — клубок полимочевины



строения полученной на основе *L*-лизина.

Была изучена зависимость оптической активности и гидродинамических свойств узких фракций полимочевины от температуры и состава растворителя. Указанные свойства растворов наиболее чувствительны к конформационным переходам макромолекул.

Исходный полимер, полученный в ДМАА при 20° по методике [1], расфракционирован методом распределения между двумя жидкими фазами [3] в системе тетрахлоратан — фенол — *n*-гептан. M_w каждой фракции рассчитывали из седиментационных данных по методу неустановившегося равновесия [4] в 2,2,2-трифторэтаноле (ТФЭ) при температуре ротора 25±0,1°. Вязкости растворов фракций изменили с помощью модифицированного вискозиметра Уббелоде в интервале 25–80°