

Исходя из упомянутых работ легко понять результаты нашего эксперимента. Чем сильнее сольватно «связана» молекула эфира с молекулой полимера, тем интенсивнее передается энергия возбуждения от макромолекулы ПВХ низкомолекулярному компоненту. По-видимому, вследствие этого небольшие количества высших фталатов подвергаются более глубоким химическим изменениям.

Разумеется, все сказанное выше является справедливым и для небольших количеств низших фталатов. Однако ввиду их большей стойкости к радиолизу химические изменения в самих пластификаторах и соответственно защита ими ПВХ выражены в значительно меньшей степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылова С. В., Овчинников Ю. В., Куликова А. Е., Литвинов Н. Р., Павлинов Л. И., Лютова Т. М. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 684.
2. Крылова С. В., Куликова А. Е., Овчинников Ю. В., Литвинов Н. Р., Лютова Т. М., Козенко С. М. Пласт. массы, 1976, № 5, с. 23.
3. Крылова С. В., Овчинников Ю. В., Куликова А. Е., Берлянт С. М. Пласт. массы, 1973, № 1, с. 16.
4. Болт Р., Кэррол Дж. Действие радиации на органические материалы / Перевод с англ. под ред. Карпова В. Л. М.: Атомиздат, 1965, с. 56.
5. Wippler C. Nucleonics, 1960, № 8, р. 68.
6. Рошупкин В. П., Гафуров У. Г. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 4, с. 869.
7. Рабинович И. Б., Каракин Н. В., Овчинников Ю. В., Теплов Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 9, с. 2086.

Поступила в редакцию
5.XII.1980

УДК 541.64:547.553

УСИЛЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АНТИОКСИДАНТОВ КЛАССА ВТОРИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ

Большакова С. И., Кузьминский А. С.

В литературе отмечен факт усиления антиокислительной способности фенил- β -нафтиламина (ФНА) по отношению к каучуку после предварительного термического окисления ингибитора [1]. При этом методом ИК-спектроскопии показано, что химические изменения молекул ФНА при окислении качественно аналогичны изменениям, сопровождающим окисление этого вещества в матрице каучука.

Цель работы — выяснение химической природы активных центров, приводящих к наблюдаемому эффекту повышения защитной функции антиоксиданта, и механизма их воздействия на каучук при окислении.

Химически чистый ФНА, полученный путем многократной перекристаллизации и возгонки технического продукта, имеющий $T_{\text{пл}}=107^\circ$, окисляли на воздухе при 90° в течение 5 сут. Добавку ФНА исходного и окисленного в концентрации 0,5 вес.% вводили в 3%-ный раствор *цис*-1,4-полибутиадиена (*цис*-ПБ). Пленки каучука толщиной 100 мкм получали из раствора путем испарения растворителя.

Исследовали методом микрокалориметрии кинетику термического окисления *цис*-ПБ, содержащего исходный и окисленный ФНА. Методика изучения описана в работе [2]. Метод позволяет графически разделить процесс окисления на две стадии, одна из которых характеризует скорость непосредственного взаимодействия каучука с кислородом w_0 , а другая является показателем скорости дальнейшего развития цепного w_1 или цепного автокаталитического процесса окисления w_2 . Возникающая в связи с этим возможность индивидуальной оценки воздействия добавок на указанные стадии окислительного процесса была использована нами в проведенном исследовании.

Кинетика окисления каучука с ФНА описывается уравнением $w_2 = w_{02}e^{k_2 t}$ (k — константа скорости), указывающим на автокаталитический характер развития процесса (рис. 1). При введении в каучук окисленного ФНА кинетика процесса изменилась, автокаталитического ускорения окисления не наблюдали, и процесс протекал по цепному механизму в соответствии с аналитической зависимостью $w_1 = w_{01} + k_1 t$ (рис. 1.)

Для оценки химических изменений, происходящих с ФНА при окислении, использовали метод масс-спектрометрии¹. В области массовых чисел

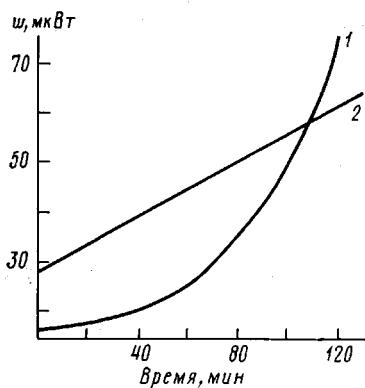


Рис. 1. Кинетика изменения скорости тепловыделения в процессе окисления цис-ПВ с добавкой ФНА (1) и окисленного ФНА (2) при 130°

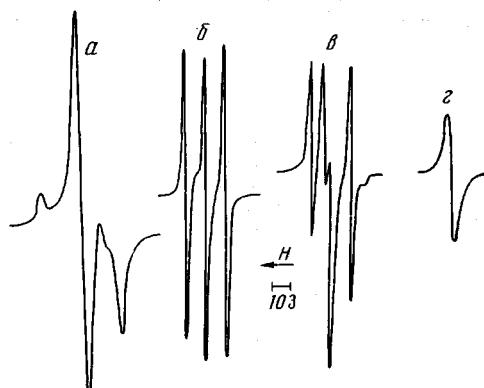
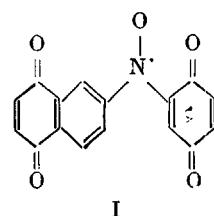


Рис. 2. Спектр ЭПР окисленного ФНА при -196° (а), в разбавленном спиртовом растворе (б), после разделения на фракции (в) и после плавления (г)

$m/e < 220$ масс-спектры ФНА исходного и окисленного совпадают. В области больших масс в окисленном продукте обнаруживаются два вещества с m/e 436 и 294, суммарная концентрация которых не превышает 0,1 вес. %. Продукт окисления ФНА с m/e 436, согласно лит. данным [3], представляет собой N,N'-дифенил-N,N'-динафтилгидразин. Продукт, имеющий массу 294, по-видимому, является стабильным азотокисным радикалом следующего строения:



Образование кетонных групп, обладающих положительным сродством к электрону и увеличивающих степень протонизации атома азота, обеспечивает высокую стабильность образовавшегося азотокисного радикала.

Методом ЭПР было установлено наличие параметрического в окисленном ФНА². Спектр ЭПР этого соединения при -196° представляет собой суперпозицию по крайней мере трех сигналов (рис. 2, а). Наиболее интенсивный сигнал является анизотропным триплетом с $\Delta H \approx 10$ Гц. При растворении этого соединения в спирте сигнал трансформируется в триплет с соотношением интенсивностей 1 : 1 : 1 и $\Delta H = 10$ Гц (рис. 2, б). Спектр характерен для стабильного азотокисного радикала, обусловлен взаимодействии

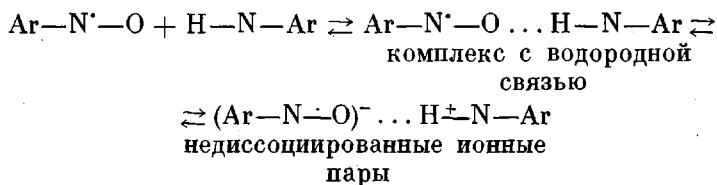
¹ Масс-спектры получены Гурьевым М. В.

² Спектры ЭПР получены Седовым В. В.

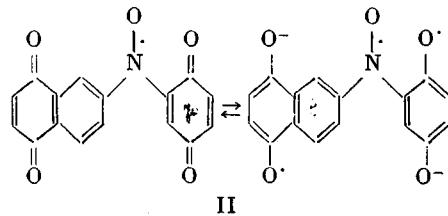
ем неспаренного электрона с ядром азота (магнитный момент I) и может быть приписан радикалу I. На этот сигнал накладывается синглет с $\Delta H \approx 5,5$ Э, отчетливо видный после разделения путем возгонки содержащихся в окисленном ФНА продуктов (рис. 2, в). Термическое воздействие при температуре выше $T_{\text{пл}}$ последовательно уничтожает синглетную и триплетную составляющие спектра ЭПР. Относительно быстро исчезающий синглет с $\Delta H = 5,5$ Э, вполне возможно, относится к ион-радикалам, стабилизированным в матрице ФНА, имеющего кристаллическую структуру. После термического воздействия остается синглет с $\Delta H = 4$ Э, относящийся, по-видимому, к полисопряженным системам.

Анализ полученных данных позволяет связать особенности кинетики окисления *цис*-ПБ, содержащего окисленный ФНА, с образованием стабильного азотокислого радикала I. В литературе содержатся сведения об ингибирующем воздействии радикалов этого типа на процесс окисления полимеров, однако защитный фактор в этом случае выражен слабо даже при значительных концентрациях добавки. Эти соединения не только акцептируют алкильные радикалы, но и со значительным выходом дегидрируют углеводороды [4].

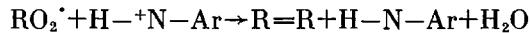
Поскольку концентрация образовавшегося радикала I чрезвычайно мала ($< 5 \cdot 10^{-2}$ вес. %), наблюдаемый эффект защиты следует рассматривать как синергитический, возникающий в результате участия этого соединения в химических реакциях, имеющих катализическую природу. Азотокислый радикал I, обладающий электроноакцепторными свойствами, образует активный комплекс с ФНА как с электронодонорным соединением.



При образовании ионной пары соединение I выступает в роли органического ион-радикала



В результате образования комплексов с переносом заряда (КПЗ) или ионной пары ингибитор действует катализически, переводя активный радикал RO_2^{\cdot} в малоактивные радикалы или молекулярные продукты, например по схеме



Отсюда и отмеченное отсутствие разветвления процесса окисления каучука, содержащего окисленный ФНА (рис. 1).

Подтверждением катализического воздействия активного комплекса на кинетику окисления является относительно малый расход ФНА в процессе окисления каучука, содержащего добавку как в исходном, так и в окисленном виде, не превышающей 25 % от начального его содержания. Более того, результаты работы [5] дают основание считать, что эта доля превращения добавки является следствием непосредственного окисления ФНА молекулярным кислородом. Аналогичным образом увеличение скорости окисления до разветвления связано с возрастанием химической ак-

тивности ФНА в системе КПЗ при отрыве атома водорода от макромолекулы.

Поскольку при окислении каучука, содержащего в качестве ингибитора вторичный ароматический амин, как известно [6], в результате химических превращений последнего образуется стабильный азотокислый радикал, можно предположить, что предложенный механизм воздействия на процесс окисления активного комплекса, образуемого азотокислым радикалом и ФНА, является одним из возможных механизмов защиты каучуков от окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ангерт Л. Г. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, им. М. В. Ломоносова, 1959, с. 20.
2. Большакова С. И., Кузьминский А. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 6, с. 1366.
3. Чикишев Ю. Г., Клюев Н. А., Жильников В. Г., Истратов Э. Н. Каучук и резина, 1975, № 4, с. 51.
4. Каун С. М., Бучаченко А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 9, с. 661.
5. Залукаев Л. П., Сорокина Г. И. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 2, с. 353.
6. Бучаченко А. Л. Стабильные радикалы. 1-е изд. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 172.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
26.XII.1980

УДК 541.(127+64+24)

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИСТИРОЛА НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

Игнатюк В. П., Гацуря В. М.

Термическая деструкция ПС и ряда сополимеров на его основе подробно изучена в работе [1]. Значение эффективной энергии активации, по данным различных авторов, находится в пределах от 31 до 55 ккал/моль [2, 3]. Значительный разброс данных объясняют наличием в ПС «слабых связей» [1, 3].

С целью выявления природы слабых связей в ПС нами изучены некоторые кинетические параметры термодеструкции ПС и их связь с молекулярной массой полимера \bar{M} .

Ниже в таблице приводится перечень и характеристика исследуемых образцов ПС.

Образцы ПС получали методом радикальной полимеризации. Очистку от мономера проводили трехкратным переосаждением в метаноле с последующей вакуумной

Характеристика исследуемых образцов ПС

Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание стирола, вес.%	Образец, №	$M \cdot 10^{-3}$	Содержание стирола, вес.%
1	1,2	0,5	5	69,3	0,5
2	7,8	0,6	6	108,2	0,5
3	21,5	0,8	7	121,5	0,5
4	53,5	0,6			

сушкой при 50–60° до постоянного веса. Молекулярную массу ПС определяли по методике, изложенной в работе [4].

Кинетику термической деструкции изучали на дериватографе системы «Паулик – Паулик – Эрдей» в динамическом режиме при скорости нагревания образца 5,8 град/мин. Величина навески составляла 100 мг. Образцы нагревали в среде воз-