

нить пониженную светостойкость ПОД. Действие света сводится к активации полимера, который в результате этого становится уязвимым к различным воздействиям (гидролизу, окислению, термическому распаду).

Рассматриваемые в настоящей работе зависимости между напряженным состоянием в реальных полимерных системах, обладающих протяженными сопряжениями π-связей, и возбуждением в этих полимерах сигналов ЭПР может иметь более общее значение, чем описание конкретных эффектов в рассматриваемой здесь системе. Круг полимеров с системой π-связей достаточно широк, если иметь в виду современные термостойкие и высокопрочные полимеры, и поэтому приемы обнаружения напряженного состояния в них приобретают большое значение для изучения различных фазовых и релаксационных состояний, обусловленных технологическими приемами переработки таких полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Химия и технология полимеров, 1960, № 7/8, с. 139.
2. Кузнецов Г. А., Савинов В. М., Соколов Л. Б., Беляков В. К., Маклаков А. И., Пименов Г. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 7, с. 1491.
3. Беляков В. К., Кособуцкий В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2452.
4. Калашник А. Т., Довбий Е. В., Милькова Л. П., Кожина Г. В., Папков С. П., Щетинин В. М., Колот В. Н., Кудрявцев Г. И. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 2, с. 127.
5. Берлин А. А., Виноградов Г. А., Овчинников А. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 7, с. 1398.
6. Виноградов Г. А., Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Теорет. и эксперим. химия, 1976, № 6, с. 723.
7. Мисуркин И. А., Овчинников А. А. Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1835.
8. Калашник А. Т., Довбий Е. В., Кожина Г. В., Папков С. П., Семенова А. С., Волохина А. В., Похолок Т. В. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 805.
9. Довбий Е. В., Калашник А. Т., Кожина Г. В., Щетинин А. М., Френкель Г. Г., Папков С. П., Кудрявцев Г. И., Оприц З. Г. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 871.
10. Папков С. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
11. Барлтроп Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 446.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
2.IV.1985

УДК 541.64:542.943:547.562

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФЕНОЛА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ КАК ИНГИБИТОРА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

Пчелинцев В. В., Трунова Л. Н., Денисов Е. Т.

На примере двух фенолов нами было установлено [1], что ингибиторы по-разному тормозят окисление и окислительную деструкцию *цис*-1,4-полиизопрена (ЦПИ). Фенолы в концентрации 10^{-4} – 10^{-2} моль/л полностью подавляют деструкцию по реакции $\text{RO}_2^\cdot + \text{RO}_2^\cdot$, которая протекает в отсутствие ингибитора [2]. Однако в присутствии фенола появляется новая реакция, в которой участвуют феноксильные радикалы. Предполагается, что по реакции пероксидного радикала с феноксильным образуется нестойкий хинолидный пероксид, быстрый распад которого и вызывает деструкцию полимера. Поскольку при таком механизме деструкции ее важный участок – феноксильный радикал, то его структура, а следовательно, и строение исходного фенола должны отразиться на кинетических характеристиках деструкции ЦПИ. Поэтому настоящая

работа посвящена изучению окислительной деструкции ЦПИ в зависимости от строения фенола. Исследование выполнено на примере четырех стерически затрудненных фенолов.

Исследовали каучук СКИ-ЗС (ЦПИ), характеристики которого приведены в работе [2], инициатор — ДАК. Каучук, инициатор и антиоксиданты (2,6-ди-тет-бутил-4-метилфенол (I); 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-тет-бутилфенол) (II); 1,3,5-три-метил-2,4,6-три-(4-окси-3,5-ди-тет-бутилбензил)бензол (III); эфир 4-окси-3,5-ди-тет-бутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (IV) очищали от примесей, согласно описанным ранее методам [1, 2], где приведены также методики приготовления и окисления полимерных пленок и определения числа разрывов связей C—C каучука и скорости его деструкции. Опыты по деструкции проводили при 353 К.

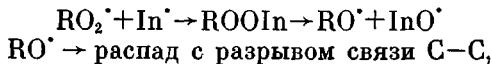
Результаты изучения деструкции ПИ в присутствии каждого из фенолов при варьировании от опыта к опыту концентрации ингибитора и скорости инициирования представлены в таблице. Из сравнения скоростей окисления и инициирования видно, что реакция окисления протекала в цепном режиме с длиной цепи от 80 до 4 звеньев. Скорость деструкции v_s в большинстве случаев соизмерима со скоростью инициирования v_i : в одних случаях $v_s > v_i$, в других $v_s < v_i$. Для всех изученных фенолов выполняется одна и та же зависимость v_s от условий окисления

$$v_s = Cv_i^2 [InH]^{-1}, \quad (1)$$

Кинетические параметры ингибированной пространственно-затруднительными фенолами термоокислительной деструкции ЦПИ
([InH] для антиоксидантов II—IV приведены в расчете на одну ингибирующую группу (353 К и $P_{O_2} = 10^5$ Па))

Обозначение антиоксиданта	Формула антиоксиданта	[InH], моль/кг	$v_i \cdot 10^6$	$v \cdot 10^6$	$v_s \cdot 10^6$	$\frac{v_s [InH]}{v_i^2} \cdot 10^6$
			моль/кг·с	моль/кг·с	моль/кг·с	
I		4,5	1,90	9,40	4,02	5,0
		11,0	1,90	7,21	1,86	5,7
		22,0	1,90	6,30	0,80	4,8
		45,0	1,90	5,92	0,46	5,9
		4,5	0,45	2,20	0,28	6,3
		4,5	0,91	4,51	1,00	5,3
		4,5	1,42	6,71	2,50	5,6
		4,5	1,90	9,40	4,02	5,0 $5,5 \pm 0,4$
II		2,9	1,90	11,1	2,50	2,0
		4,5	1,90	9,40	1,80	2,3
		22,6	1,90	6,12	0,41	2,5
		45,0	1,90	5,81	0,22	2,7
		4,5	0,45	2,20	0,12	2,7
		4,5	0,90	4,51	0,51	2,7
		4,5	1,42	6,70	1,12	2,5
		4,5	1,90	9,40	1,80	2,3 $2,5 \pm 0,2$
III		0,15	1,26	99,3	15,3	1,4
		0,58	1,26	26,5	3,60	1,3
		1,16	1,26	13,9	2,26	1,7
		2,32	1,26	1,8	0,83	1,2
		1,16	0,84	11,2	0,85	1,4
		1,16	1,26	13,9	2,26	1,7
		1,16	1,68	15,5	3,62	1,5
		1,16	2,10	17,2	5,60	1,5 $1,5 \pm 0,1$
IV		1,0	1,26	11,7	5,18	3,3
		2,0	1,26	6,5	3,44	4,4
		4,0	1,26	3,9	1,71	4,3
		2,0	0,63	5,0	0,93	4,8
		2,0	1,26	6,5	3,44	4,4
		2,0	1,89	7,6	5,60	3,1 $4,1 \pm 0,6$

что совпадает с результатами работы [1], C – коэффициент пропорциональности. Такую зависимость можно объяснить реакциями [1]



где RO_2^\cdot – пероксидный радикал ЦПИ, имеющий в своем составе пероксидный мостик по соседству с OO -группой; ROOIn – нестойкий хинолидный пероксид. Полагая в квазистационарных условиях $[\text{In}^\cdot] = dv_i$, d – коэффициент пропорциональности и $[\text{RO}_2^\cdot] = v_i/fk$, $[\text{InH}]_0$, где k , и f – константа скорости и стехиометрия обрыва цепей на феноле, получаем

$$C = k_s d / f k_7 \quad (2)$$

Из сравнения коэффициентов C видно, что эти коэффициенты, рассчитанные на одну фенольную группу, заметно (в ~4 раза) различаются в зависимости от структуры фенола. По своей активности в подавлении окислительной деструкции фенолы располагаются в последовательности: III>II>IV>I.

Целесообразно сравнить эффективность этих фенолов как ингибиторов окисления и деструкции. В работе [1] было установлено, что эти фенолы тормозят окисление ЦПИ, обрываая цепи по реакции с пероксидными радикалами. Ниже приведены значения констант скорости реакции пероксидных радикалов k_7 с этими фенолами.

Фенол	I	II	III	IV
$k_7 \cdot 10^{-4}$, кг/моль·с	$1,35 \pm 0,3$	$1,33 \pm 0,3$	$0,92 \pm 0,2$	$1,23 \pm 0,2$
$C \cdot 10^{-3}$, с $^{-1}$	$5,5 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,6$
$k_s d \cdot 10^{-7}$, кг/моль·с	14,8	8,7	2,6	10,1

Из сравнения k_7 с коэффициентом C видно, что фенолы по-разному тормозят окисление и окислительную деструкцию ПИ. Это различие становится еще более сильным, если, используя значения $f k_7$, вычислить и сравнить $k_s d$. Как видно из последней графы таблицы, по своей эффективности в подавлении только деструкции фенолы I и IV различаются в 5 раз. Трудно дать однозначное объяснение такому различию в способности феноксильных радикалов, образующихся из фенолов I, II, IV, с одной стороны, и III, с другой, вызывать деструкцию. Видимо, определенное влияние здесь оказывает бензольное кольцо. Возможно, что RO_2^\cdot реагируют с феноксильными радикалами как с образованием хинолидного пероксида, так и другим путем, и в случае III выход хинолидного пероксида меньше. Не исключен и другой вариант. Интенсивность деструкции зависит также и от выхода радикалов в объем после распада хинолидного пероксида. Возможно, что в случае, когда ингибитором служит III, этот выход меньше. Во всяком случае, совершенно очевидна отмеченная в работе [1] важность отбора ингибиторов окисления полимеров по их способности тормозить окислительную деструкцию. Налицо также существенное различие между фенолами в этой их способности при близкой эффективности как ингибиторов окисления.

ЛИТЕРАТУРА

- Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1035.
- Пчелинцев В. В., Денисов Е. Т. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 4, с. 181.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
2.IV.1985