

**ТЕСТИРОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
МЕТОДОМ МИКРОКАЛОРИМЕТРИИ**

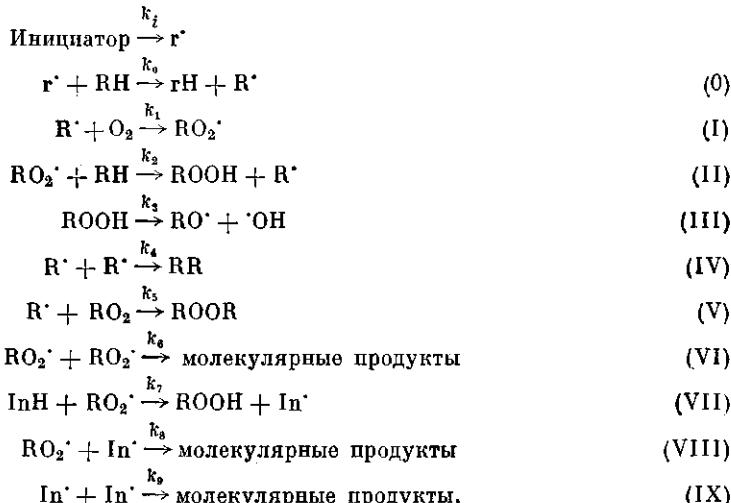
Великов А. А., Карпецкий В. И., Сизова Н. В.

Предложен метод тестирования антиоксидантов полимерных материалов по калориметрическим данным. Измерены константы скорости ингибирования некоторых промышленных стабилизаторов с помощью модельной реакции инициированного окисления кумола.

Оценка эффективности действия стабилизаторов полимерных материалов проводится с помощью модельных реакций жидкофазного окисления и реакций радикальной цепной полимеризации [1]. В настоящее время для измерения эффективности антиоксидантов используются газометрический, дилатометрический и хемилюминисцентный методы [2].

Настоящая работа посвящена разработке метода микрокалориметрии для количественной оценки ингибирующей активности различных веществ, применяемых для стабилизации полимерных материалов. Первые попытки такой работы были предприняты нами ранее [3].

Инициированное жидкофазное окисление углеводородов в присутствии ингибиторов цепных процессов можно представить следующей схемой [4]:



где  $\text{r}^*$  – радикал инициатора; RH – окисляемый углеводород;  $\text{R}^*$  – радикал углеводорода;  $\text{RO}_2^*$  – перекисный радикал углеводорода; InH – ингибитор;  $\text{In}^*$  – радикал ингибитора.

Мощность тепловыделения любой реакции связана со скоростью реакции  $w$  и ее тепловым эффектом  $\Delta H$  формулой

$$W = \Delta H w V, \quad (1)$$

где  $V$  – объем реакционной смеси.

Используя выражение для скорости окисления в квазистационарных условиях  $w = k_2 (\text{RH})^{1/2} w_i / \sqrt{k_6}$  [5] и подставляя его в выражение (1) получим формулу, связывающую мощность тепловыделения с термодинамическими и кинетическими параметрами реакции инициированного окисления

$$W = \Delta H V k_2 (\text{RH})^{1/2} \overline{w_i} / \sqrt{k_6}, \quad (2)$$

где  $k_2$  – константа скорости продолжения цепи;  $k_6$  – константа скорости рекомбинации перекисных радикалов; ( $\text{RH}$ ) – концентрация углеводорода;  $w_i$  – скорость инициирования.

В стационарных условиях окисления концентрация перекисных радикалов остается постоянной. В присутствии ингибиторов обрыв цепей происходит по реакции (VII) и поэтому можно записать

$$w_i = k_7 (\text{RO}_2^*) (\text{InH}) \quad (3)$$

При этом скорость расходования ингибитора равна скорости инициирования [6]

$$-\frac{d(\text{InH})}{dt} = w_i \quad (4)$$

Интегрирование этого выражения дает

$$(\text{InH}) = (\text{InH})_0 - w_i t \quad (5)$$

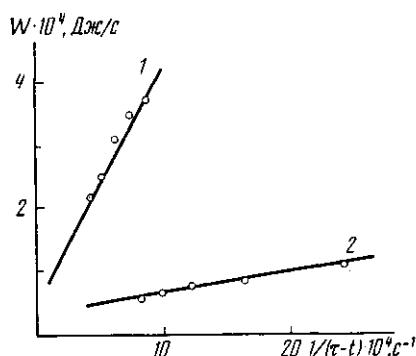


Рис. 1

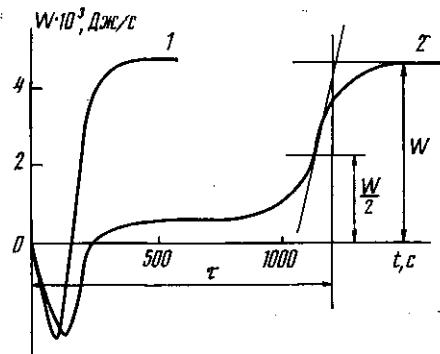


Рис. 2

Рис. 1. Анаморфоза кинетической кривой в координатах уравнения (10) для реакции инициированного окисления кумола в присутствии ингибиторов ирганокса 1010 (1) и  $\alpha$ -нафтола (2)

Рис. 2. Кривые тепловыделения реакции инициированного окисления кумола без ингибитора (1) и в присутствии ингибитора ионола,  $(InH)_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $w_i = 1,2 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с

Цепные реакции окисления в присутствии ингибитора имеют выраженный период индукции, по окончании которого концентрация ингибитора становится равной нулю. В этих условиях из уравнения (5) для периода индукции можно записать

$$\tau = \frac{fn(\ln H)_0}{w_i}, \quad (6)$$

где  $(InH)_0$  — начальная концентрация ингибитора;  $n$  — число ингибирующих групп в молекуле ингибитора;  $f$  — коэффициент ингибирования, равный количеству обрываемых цепей одной ингибирующей группой, вступившей в реакцию (VII) [1].

Для скорости окисления углеводородов справедливо выражение

$$w = k_2(RH)(RO_2^{\cdot}) \quad (7)$$

Заменим концентрацию перекисных радикалов в уравнении (7) на выражение  $(RO_2^{\cdot})$  из уравнения (3). Для скорости окисления углеводородов в присутствии ингибитора получим соотношение

$$w = \frac{k_2(RH)w_i}{k_1fn(\ln H)} \quad (8)$$

Подставив в формулу (8) значение  $(InH)$  из уравнения (5) и учитывая уравнения (1) и (6) получим новое уравнение, связывающее мощность тепловыделения реакции ингибированного окисления углеводородов с константами скорости продолжения  $k_2$  и обрыва цепей на ингибиторе  $k_1$ , периодом индукции  $\tau$  и энталпийей процесса окисления

$$W_{\text{изв}} = \Delta H V \frac{k_2}{k_1} (RH) \left( \frac{1}{\tau - t} \right) \quad (9)$$

Видно, что в координатах  $W_{\text{изв}} - \left( \frac{1}{\tau - t} \right)$  должна наблюдаться прямолинейная зависимость (рис. 1). Из угла наклона кривых, при известных  $\Delta H$ ,  $k_2$  и  $(RH)$  может быть вычислена константа скорости обрыва цепей на ингибиторе  $k_1$ .

В случае, если  $\Delta H$  неизвестно или определение ее затруднено, возможно использование уравнения

$$W_{\text{изв}} = \frac{W \bar{k}_6}{\gamma w_i k_1} \left( \frac{1}{\tau - t} \right), \quad (10)$$

полученного из формул (2) и (9). Из уравнения (10) при известной константе скорости рекомбинации перекисных радикалов  $k_6$  возможен расчет  $k_1$ . Константа  $k_6$

## Константы скорости ингибирования некоторых промышленных инициаторов

Ингибитор	$c \cdot 10^5$ , моль/л	$w_i \cdot 10^6$ , моль/л·с	$k_7 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·с	$k_7 \cdot 10^{-4}$ , л/моль·с (по лит. данным)
Ионол	5	1,2	2,3	2,2 [10]
$\alpha$ -Нафтол	10	1,2	22	19 [12]
Фенол	8	1,0	0,87	0,85 [7]
Ирганокс 1010	5	1,2	1,8	1,47 [10]
Гидрохинон	5	0,7	19	20 [12]

определенна для многих углеводородов методами ЭПР или хемилюминесценции [5, 7]. При неизвестных  $k_6$  значения параметра  $\sqrt{k_6/k_7}$  также может характеризовать эффективность ингибиторов окисления.

В качестве модельной реакции использовали реакцию инициированного окисления кумола при 60°. Измерения проводили с помощью дифференциального микрокалориметра по типу МКДП-2 [8]. Использовали ячейку из стекла объемом 10 см<sup>3</sup>. Объем реакционной смеси 4 см<sup>3</sup>. Инициатор размещался в капсуле, подвешенной за крышку ячейки. Материал крышки и капсулы — тefлон. Для предотвращения испарения кумола ячейку герметизировали накидными гайками. После заполнения ячейку продували кислородом. Этого было достаточно для регистрации тепловыделения в режиме стационарного окисления. Подготовленную таким образом ячейку размещали в калориметре. После достижения устойчивого экспериментального нуля микрокалориметр переворачивали и затем периодически колебали до конца измерений.

В качестве инициатора использовали ДАК, очищенный перекристаллизацией из этилового спирта, ацетона, бензола. Кумол очищали перколяцией через слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Скорость инициирования рассчитывали по формуле  $w_i = ek[\text{ДАК}]$ , где  $k = 1,58 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-30800/RT)$  [9],  $e = 1,1$  — выход радикалов на одну распавшуюся молекулу инициатора [11]. При 60° [RH] = 6,9 моль/л;  $\sqrt{k_6} = 4,3 \cdot 10^2$  л/моль·с [1].

В работе использовали ингибиторы: ионол,  $\alpha$ -нафтол, ирганокс 1010, фенол, гидрохинон. Период индукции определяли в соответствии с рекомендациями работы [10], и для нашего случая находили пересечением прямых линий, одна из которых является продолжением прямой, соответствующей мощности тепловыделения в стационарном режиме окисления, а другая — касательная в точке, где мощность равна половине мощности, максимальной для данного случая (рис. 2).

Примеры записи кривых окисления кумола представлены на рис. 2. В момент старта реакции наблюдается эндотермический эффект растворения инициатора, после которого кривая выходит на стационарную мощность окисления. В присутствии ингибитора на кривой мощности тепловыделения наблюдается период индукции, пропорциональный концентрации ингибитора (рис. 2, кривая 2).

В таблице приведены значения  $k_7$  для некоторых промышленных стабилизаторов, определенные методом калориметрии и известные по литературным данным.

Хорошее совпадение полученных нами данных с литературными значениями позволяет надеяться, что метод калориметрии с успехом будет использоваться для тестирования антиоксидантов полимерных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Гладышев Г. П., Денисов Е. Т., Цепалов В. Ф., Харитонов В. В., Пиогровский К. Б. Тестирование химических соединений как стабилизаторов полимерных материалов: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1976. 35 с.
2. Эмануэль Н. М., Гал Д. Окисление этилбензола (модельная реакция). М., 1984. 376 с.
3. Великов А. А., Карпицкий В. И., Сизова Н. В. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений. Куйбышев, 1985. С. 165.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1985. 279 с.
5. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикальноцепных реакциях окисления органических соединений. М., 1973. 279 с.
6. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. С. 151.
7. Шляпникова В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М., Захаров И. В., Вичутинский А. А., Цепалов В. Ф. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М., 1966. 300 с.
8. Дифференциальный микрокалориметр МКДП-2. Проспект. Томск: Институт химии нефти СО АН СССР. 1988.
9. Van Hook P. V., Tobolsky A. V. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 4. P. 779.
10. Цепалов В. Ф., Харитонова А. А., Гладышев Г. П., Эмануэль Н. М. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1261.

11. Цепалов В. Ф., Коцюба Е. М. // Изв. АН СССР. 1967. № 6. С. 1220.  
12. Цепалов В. Ф. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975. 378 с.

Институт химии нефти  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
17.III.1988

TESTING OF ANTIOXIDANTS OF POLYMER MATERIALS  
BY MICROCALORIMETRY METHOD

Velikov A. A., Karpitskii V. I., Sizova N. V.

Summary

The method of testing of antioxidants of polymer materials from the calorimetric data is proposed. The rate constants of inhibition of some commercial stabilizers have been measured using the model reaction of initiated oxidation of cumene.

УДК 541.(64+24):543.544

ОСОБЕННОСТИ ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОВ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
МАССОЙ БОЛЕЕ  $2 \cdot 10^6$

Нестеров В. В., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г.

Исследованы особенности эксклюзионной хроматографии ПММА с  $M > 2 \cdot 10^6$  на макропористых стеклах. Использование общепринятого в «классической» эксклюзионной хроматографии ТГФ в качестве элюента для ПММА приводит к значительной деструкции образцов. Предложен новый элюент и оптимизированы другие рабочие характеристики хроматографической системы, позволяющие использовать эксклюзионную хроматографию для точного и воспроизводимого определения ММР сверхвысокомолекулярных ПММА.

Современным экспрессным методом определения ММР полимеров является эксклюзионная хроматография (ЭХ). Однако при применении ЭХ к анализу полимеров с  $M > 10^6$  возникает ряд специфических проблем, связанных с нахождением адекватной калибровки хроматографической системы и устранением побочных эффектов (адсорбция, концентрационные эффекты, деструкция и др.), нарушающих молекулярно-ситовой механизм распределения.

Особенностям элюционного поведения «больших» молекул был посвящен ряд работ [1–4]. В результате были разработаны методики анализа, позволяющие проводить ЭХ в условиях, исключающих побочные эффекты, и, следовательно, корректно и воспроизводимо определять ММР исследуемых полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей ЭХ полиметилметакрилата с  $M > 2 \cdot 10^6$  с целью применения метода ЭХ для надежного и воспроизводимого определения ММР сверхвысокомолекулярных ПММА.

ЭХ проводили на системе из четырех хроматографических колонок ( $0,4 \times 30$  см), заполненных макропористыми стеклами (МПС) со средними размерами пор соответственно  $4 \cdot 10^3$  (2 колонки),  $1,2 \cdot 10^3$  и  $2,5 \cdot 10^3$  Å. Размеры частиц МПС составляли  $15 \pm 3$  мкм. Указанная система колонок с учетом удельной пористости каждого из МПС обеспечивала линейную калибровочную зависимость удерживаемых объемов от молекулярной массы ПС в ТГФ в диапазоне  $10^4$ – $10^8$ . Принципы конструирования такой линейной хроматографической системы были сформулированы нами ранее [5]. Элюентом служил ТГФ, выдержаный над гранулированной щелочью и затем перегнанный над свежей порцией гранулированной щелочи, в который добавляли ацетонитрил и этанол.

Концентрация ПММА, а также высокомолекулярных ПС в пробе не превышала 0,1%, объем пробы составлял 20 мкл.

Для получения воспроизводимых и количественно обработанных хроматограмм в выбранных условиях эксперимента была собрана специальная установка, основными элементами которой были: шприцевой насос от хроматографа фирмы «Варикон» (США) и дифференциальный рефрактометр растрового типа от хроматографа ХЖ-1304. Дополнительная модернизация электрической и оптической схемы детектора позволила поднять его чувствительность по сравнению с паспортными данными в  $\sim 2$  раза.