

плавкого олигоэфиро- $\alpha$ -дикетона с бис-(*o*-фенилендиамином) можно осуществить непосредственно на углеродном волокне. При необходимости частоту межмолекулярных спивок можно регулировать частичной заменой бис-(*o*-фенилендиамина) на *o*-фенилендиамин.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Беломоина Н. М., Вахтангишвили Л. В., Слонимский Г. Л., Аскабский А. А., Бычко Н. А., Казанцева В. В., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 80.
2. Вахтангишвили Л. В., Беломоина Н. М., Кронгауз Е. С., Русанов А. Л., Раубах Х., Фальк Б. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 540.
3. Вахтангишвили Л. В., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М., Тугуш Д. С., Русанов А. Л. // Сообщ. АН ГССР. 1989. Т. 136. № 1. С. 69.
4. Кузьмина Н. А., Вахтангишвили Л. В., Русанов А. Л., Фидлер С. Х., Чуковская Е. Ц. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 1443.
5. Блинова Н. В., Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Вахтангишвили Л. В., Русанов А. Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 8. С. 1803.
6. Flek E. F. // J. Organ. Chem. 1947. V. 12. № 5. P. 708.
7. Лесаян Т., Новаковски Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 7. С. 498.
8. Hay A. S. // Advances Polymer Sci. 1967. № 4. P. 496.
9. Hedrick J. L., Mohanty D. K., Johnson B. C., Viswanathan R., Hinkley J. A., McGrath J. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. № 2. P. 287.
10. Viswanathan R., Johnson B. C., McGrath J. E. // Polymer. 1984. V. 25. № 12. P. 1827.
11. Hale W. F., Farnham A. G., Johnson R. N., Clendinning R. A. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. № 9. P. 2399.
12. Mohanty D. K., Hedrick J. L., Gobetz K., Johnson B. C., Lilgor J., Lilgor E., Land R., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 284.
13. Relles H. M., Orlando C. M., Heath D. R., Schluenz R. W., Manello J. S., Hoff S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 10. P. 2441.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Поступила в редакцию  
05.04.91

УДК 541.64:542.943

© 1991 г. И. Г. Калинина, К. З. Гумаргалиева, Ю. А. Шляпников

#### ВЛИЯНИЕ *n*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовано окисление полиэтилена, содержащего добавки *n*-толуолсульфокислоты и диамилфосфорной кислоты. Малые концентрации сульфокислоты ускоряют, а большие — тормозят окисление полимера, диамилфосфорная кислота только ускоряет процесс. Ускорение объясняется каталитическим разложением гидропероксидов под влиянием кислоты, а торможение — накоплением систем двойных связей за счет дегидратации участков полимерной цепи, содержащих группы —OH.

В реакциях окисления полимеров, включая ПЭ, антиоксиданты расходуются в основном в побочных реакциях, главной из которых является прямое окисление кислородом [1, 2]; скорость этого окисления прямо пропорциональна концентрации антиоксиданта. Кроме того, снижение концентрации антиоксиданта приводит не только к снижению доли вредных побочных реакций, но и к сокращению времени его действия. Выход из этого положения — создание системы, в которой основной антиоксидант образовывался бы в ходе реакции окисления полимера. В настоящей работе мы попытались создать такую систему, используя для генерации антиоксиданта реакцию каталитического разложения гидроксильных групп, накапливающихся в полимерных цепях в результате распада гид-

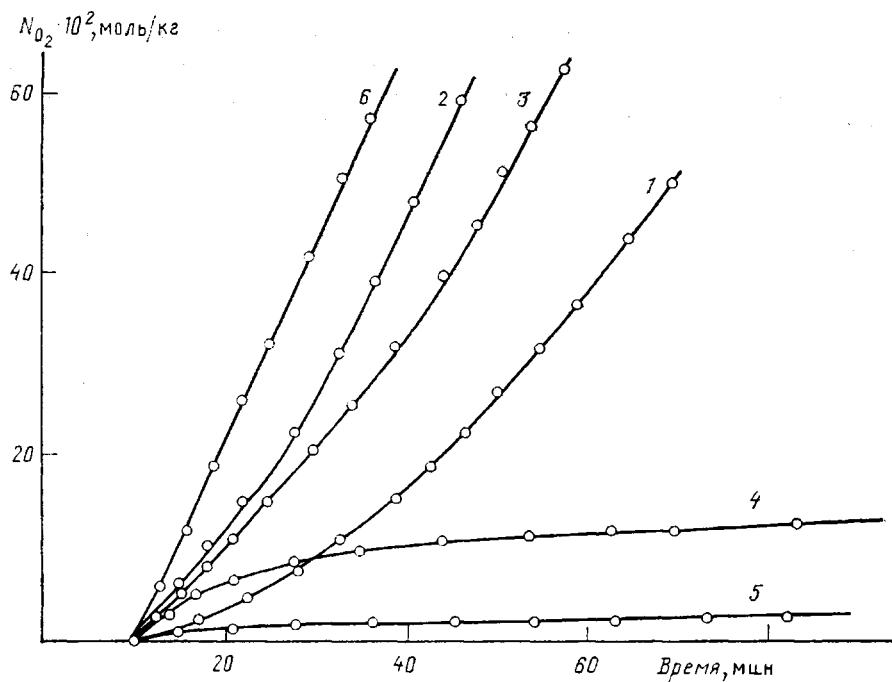


Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления полиэтилена. Кислород, 300 мм рт. ст., 160°. 1 – без добавок, 2–5 – с добавками ПТСК в количестве 0,02 (2); 0,04 (3); 0,05 (4) и 0,10 моль/кг (5); 6 – то же с добавкой диамилфосфорной кислоты, 0,10 моль/кг

ропероксидных групп. Катализатором служила *n*-толуолсульфокислота (ПТСК).

Несмотря на все недостатки сульфокислоты, в присутствии которой окисляющийся полимер приобретает темную окраску и которая едва ли может найти практическое применение в качестве стабилизатора полимера, мы исследовали действие ПТСК на окисляющийся полимер в целях проверки предлагаемого принципа.

В работе использовали ПЭВП с  $M=10,8 \cdot 10^4$  и ПТСК, перекристаллизованную из воды. Опыты проводили в статической вакуумной установке при поглощении летучих продуктов реакции твердым KOH [1], за реакцией следили по изменению давления кислорода.

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения  $O_2$  в ходе окисления ПЭВП (160°, 300 мм рт. ст.) при разных начальных концентрациях ПТСК. Видно, что в области малых концентраций (до 0,04 моль/кг) ПТСК ускоряет окисление ПЭВП, а в области больших – тормозит его. При этом скорость в начальный момент реакции всегда выше, чем в отсутствие ПТСК (рис. 2). Как начальная скорость, так и стационарная на больших глубинах реакции, пройдя через максимум при концентрации ПТСК  $\sim 0,02$  моль/кг, начиная с 0,05 моль/кг становятся значительно (стационарная – до 40 раз) ниже скорости в отсутствие ПТСК.

Реакция, протекающая при относительно высоких концентрациях ПТСК с относительно высокой начальной скоростью, через некоторое время после ее начала сильно замедляется. Это показывает, что не сама кислота, а какие-то продукты, накапливающиеся в ходе окисления, тормозят процесс окисления.

Другая, более слабая и не обладающая сильными дегидратирующими свойствами органическая кислота (диамилфосфорная) только ускоряет окисление (рис. 1).

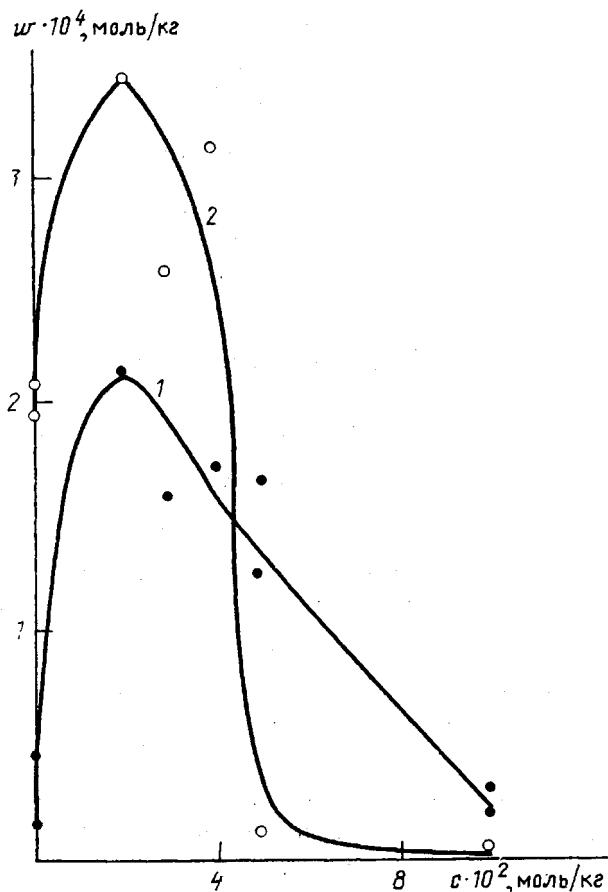
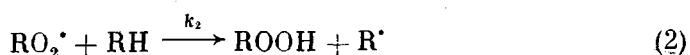


Рис. 2. Зависимость начальной (1) и стационарной (2) скоростей окисления ПЭВП от начальной концентрации ПТСК.  
Кислород, 300 мм рт. ст., 160°.

Рассмотрим простейшую схему окисления.



где  $\sigma$  — выход свободных радикалов.

Используя метод Боденштейна [2] и считая как оба радикала, так и гидропероксид короткоживущими боденштейновскими продуктами, напишем уравнения баланса гидропероксида и радикалов

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = k_2[RO_2^\cdot][RH] - k_n[ROOH] \quad (5)$$

$$\frac{d([R^\cdot] + [RO_2^\cdot])}{dt} = \sigma k_n[ROOH] - k_t[RO_2^\cdot]^2 \quad (6)$$

Полагая  $d[\text{ROOH}]/dt=0$  и  $d([\text{R}^\cdot]+[\text{RO}_2^\cdot])/dt=0$ , находим

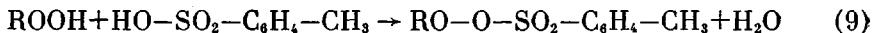
$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{\sigma k_2 [\text{RH}]}{k_n} \quad (7)$$

Как видно из формулы (7), в выражение для концентрации пероксидных радикалов не входит константа скорости распада гидропероксида  $k_n$ .

При достаточно длинных цепях  $k_1[\text{R}^\cdot][\text{O}_2]=k_2[\text{RO}_2^\cdot][\text{RH}]$ , т. е. скорость поглощения кислорода в стационарном процессе окисления равна

$$w_{\text{O}_2}=k_2[\text{RO}_2^\cdot][\text{RH}]=\frac{\sigma k_2^2 [\text{RH}]^2}{k_1} \quad (8)$$

Ускорение реакции окисления под влиянием ПТСК можно объяснить, например, реакцией



Выход свободных радикалов, образующихся при распаде гидропероксидов, невелик, порядка  $10^{-4}-10^{-2}$  [3], а выход радикалов при распаде пероксидов других типов значительно выше [4]. Поэтому превращение гидропероксидов в перэфиры приведет к росту среднего выхода радикалов  $\sigma$ , который в первом приближении можно написать в форме

$$\sigma=\sigma_0+\sigma_a [\text{ПТСК}] \quad (10)$$

Согласно выражениям (8)–(10), скорость окисления должна линейно расти с концентрацией катализатора (ПТСК).

Торможение реакции при высоких концентрациях ПТСК, которое становится более заметным по ходу реакции, можно объяснить ростом эффективной константы скорости обрыва цепи вследствие накопления сопряженных двойных связей, катализирующих обрыв по схеме Бузера и Хаммонда [5] (БСС – блок из нескольких сопряженных двойных связей)



Об образовании в реакции полисопряженных структур свидетельствует темная окраска, которую приобретает полипропилен в ходе окисления. Полипропилен, окисляющийся в тех же условиях в отсутствие ПТСК или в присутствии алкилфенолов, остается бесцветным или слегка желтеет, а в спектре ЭПР окисленных образцов наблюдается синглет с  $g$ -фактором, равным 2,0029,  $\Delta H=8$ , характерный для систем полисопряжения [6].

В зависимости от соотношения скоростей стадий схемы (11) и обратимости или необратимости первой стадии скорость обрыва цепи может быть пропорциональна концентрации радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$ , либо ее квадрату. В последнем случае эффективная константа скорости обрыва цепи  $k_t$ , входящая в выражения (7) и (8), примет вид  $k_t=k_{t0}+k_n [\text{БСС}]$ . Однако опыт показал, что ингибирующий продукт может быть удален из окисленного ( $160^\circ$ , 1 ч,  $[\text{ПТСК}]_0=0,1$  моль/кг) ПЭВП при нагревании с дистиллированной водой ( $100^\circ$ , 3 ч), после чего скорость окисления возрастала до  $3,3 \cdot 10^{-4}$  моль/кг·с. Этот факт не согласуется с представлениями об ингибирующем действии БСС, которые являются фрагментами макромолекул и не могут быть отмыты от них растворителями.

Другой возможный механизм торможения – образование фенольного ингибитора (*n*-крезола) по схеме



был отвергнут после того, как нам не удалось обнаружить *n*-крезол в про-

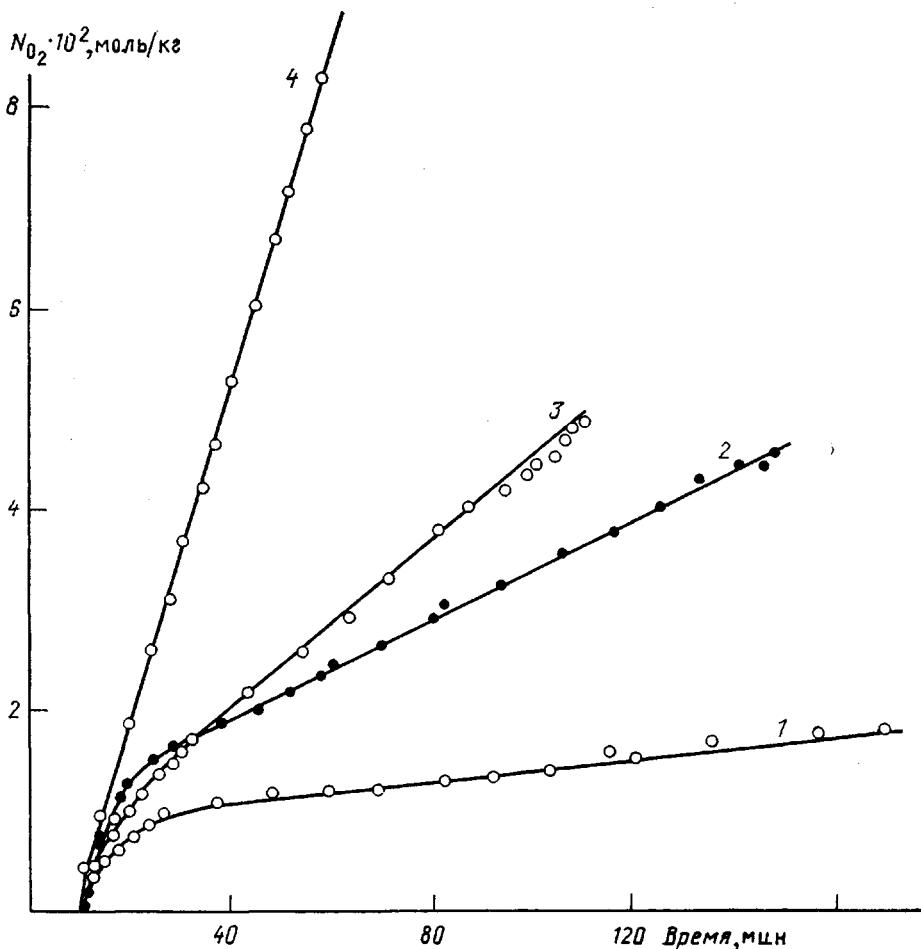
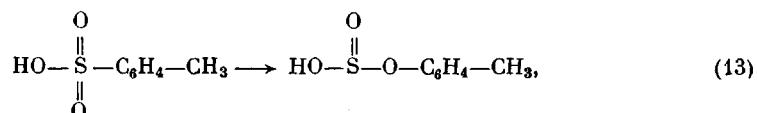


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПЭВП, содержащего ПТСК (0,10 моль/кг) при 140 (1), 160 (2), 180 (3) и 200° (4). Кислород, 300 мм рт. ст.

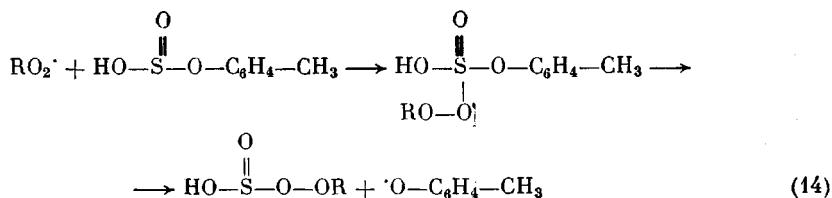
дуктах длительного нагревания смеси ПЭВП с ПТСК. Кроме того, было показано, что чистый *n*-крезол является менее эффективным антиоксидантом, чем вещество, образующееся из ПТСК или под ее влиянием. Начальная скорость в присутствии *n*-крезола мало отличается от скорости окисления чистого ПЭВП.

Интересна резкая «критичность» действия ПТСК: как видно из рис. 1, повышение концентрации ПТСК от 0,04 до 0,05 моль/кг приводит к резкому изменению характера процесса окисления. Критические (пограничные) концентрации могут наблюдаться при ингибиовании разветвленных цепных реакций, каковой является окисление ПЭВП, веществами, повышающими скорость линейного обрыва цепи в большей степени, чем скорость ее разветвления, т. е. добавочного выхода свободных радикалов в результате превращения гидропероксидов [7].

По нашему мнению, при температурах реакции часть ПТСК изомеризуется в однозамещенный фенилсульфит



способный реагировать со свободными радикалами  $R\cdot$  и  $RO_2\cdot$  по схеме, аналогичной предложенной в работе [8] для фосфитов



с последующей изомеризацией пероксида  $\text{HO}-\text{SO}(\text{OOR})$  вmonoалкильсульфат  $\text{HO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ . Обрыв цепи по такому механизму не будет приводить к образованию гидропероксидов, образующихся при обрыве цепи на «обычных» фенольных антиоксидантах.

Скорость окисления ПЭВП, ингибиранного ПТСК, растет с температурой, особенно сильно — на глубоких стадиях окисления (рис. 3). При высоких температурах (на рис. 3 — выше  $180^\circ$ ) торможения процесса окисления ПЭВП сульфокислотой не наблюдается.

Таким образом, *n*-толуолсульфокислота, не являющаяся ингибитором и даже ускоряющая реакцию окисления при низких концентрациях, при высоких концентрациях ведет себя как относительно эффективный антиоксидант. Предполагаемый механизм ее антиокислительного действия — медленный переход ПТСК в другое вещество, являющееся реальным ингибитором окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kennerly G. W., Patterson W. L. // Industr. Engng Chem. 1956. V. 48. P. 1919.
2. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.
3. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 808.
4. Шляпников Ю. А., Монахов Т. В., Гапонова И. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 875.
5. Boogler C. E., Hammond G. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 3861.
6. Блюменфельд Л. А., Воеводский В. В., Семенов А. Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, 1962. С. 220.
7. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. № 1. С. 148.
8. Юрьевичене Р. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 6. С. 444.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию  
12.04.91