

- Бредина Е. В., Бронштейн Б. Ю., Сункович Г. В., Школьник М. И. // Высоко-молек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4. С. 263.*
- 6. Беленчук Б. Г., Виленчик Л. З. Хроматография полимеров. М., 1978. 343 с.*
- 7. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 142.*
- 8. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Нариньян Ц. А., Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1156.*
- 9. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш., Киреев В. В., Копылов В. М. // Высоко-молек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 180.*
- 10. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.*
- 11. Горшков А. В., Прудская Т. Н., Филатова Н. Н., Евреинов В. В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3390.*
- 12. Gorschov A., Overeem T., Ereinov V., Van Aalten H. // Polymer Bull. 1987. V. 18. № 6. P. 513.*
- 13. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 59.*

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
01.03.91

УДК 541.64 : 542.943

© 1991 г. Н. К. Тюленева, Ю. А. Шляпников

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АΝΤИΟКСИДАНТОМ — МОНОФЕНОЛОМ

Исследовано окисление расплава ПЭВП при 200°, содержащего антиоксидант 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенол (монофенол). Монофенол — слабый антиоксидант, период индукции в его присутствии мал и линейно зависит от концентрации антиоксиданта, последний расходуется с постоянной скоростью. Начальная скорость поглощения O₂ быстро снижается при низких и медленно растет при высоких концентрациях монофенола, а в ходе отдельного опыта медленно растет со временем окисления. Подтверждены выводы о меньшей эффективности монофенолов по сравнению с бифенолами, сделанные ранее при изучении окисления ПП.

Выяснение связи между структурой молекулы антиоксиданта и его эффективностью в конкретных условиях (тип полимера, температура и т. п.) является одной из основных задач теории антиокислительной стабилизации полимеров. На примере окисления ПП ранее было показано, что фенольные ингибиторы, в молекулах которых содержится по два фенольных гидроксила, оказываются в большинстве случаев более эффективными антиоксидантами, чем их одногидроксильные аналоги — монофенолы [1, 2]. Это различие было объяснено участием ингибитора в акте вырожденного разветвления цепи, т. е. в серии вторичных процессов, следующих за реакцией распада гидропероксидной связи O—OH. Было показано, что реакция окисления ПП при всех концентрациях монофенола протекает нестационарно, самоускоренно и что добавки монофенола к ПП, содержащему бифенол, ускоряют окисление [1].

В настоящей работе исследовали окисление ПЭВП в расплаве в присутствии антиоксиданта — монофенола 2,6-ди-трит-бутил-4-фенилфенола (**ФФ**). Исследовали кинетику поглощения кислорода в течение периода индукции, расходование антиоксиданта и вычисляли (по кривым поглощения O₂) зависимость периода индукции от начальной концентрации монофенола. Цель работы — выяснение особенностей механизма действия монофенолов при окислении ПЭ.

Использовали ПЭВП с $M_w = 2,24 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 18,8$, антиоксиданты **ФФ**, т. пл. 100–101° и дилаурилтиодипропионат (**ДЛТП**), т. пл. 38,5–39°.

Антиоксиданты смешивали с порошком ПЭВП с добавлением небольших количеств спирта (ФФ) или ацетона (ДЛТП). Образцы готовили в виде пластин толщиной 0,1 см и массой 0,1 г путем прессования сухих смесей в атмосфере азота при 150° и окисляли в установке с рабочим объемом 6 см³ и чувствительным масляным манометром. Опыты проводили при 200° и стандартном давлении кислорода 300 мм рт. ст. Летучие продукты окисления удаляли твердым KOH [3]. Неизрасходованный антиоксидант анализировали, как описано в работе [4].

На рис. 1 приведены кривые поглощения кислорода при окислении ПЭВП в отсутствие и в присутствии различных концентраций ФФ. Уже небольшие концентрации ФФ сильно понижают скорость поглощения O₂: от 2,3·10⁻⁴ моль/кг·с в отсутствие антиоксиданта, когда скорость определяется (лимитируется) диффузией кислорода в образец, до величин порядка 10⁻⁶ моль/кг·с в его присутствии. В ходе отдельного опыта скорость поглощения медленно растет со временем на протяжении большей части периода индукции, и быстро — в конце его. Начальная скорость поглощения кислорода быстро снижается при малых концентрациях ФФ, а далее медленно возрастает с ростом начальной концентрации ФФ, изменяясь от 6 мкмоль/кг·с при [IH]₀=0,02 моль/кг до 10 мкмоль/кг·с при [IH]₀=0,20 моль/кг (рис. 2).

Период индукции окисления ПЭВП приблизительно линейно растет с концентрацией ФФ (рис. 2, кривая 2), оставаясь в несколько раз короче периода индукции в присутствии бифенола, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола), изученного в работе [3] (при [IH]₀=0,02 моль/кг значения периодов индукции в присутствии ФФ и бифенола равны соответственно 50 и 500 мин). Однако, в отличие от ПП [1, 2], в среде ПЭВП между ФФ и бифенолом антагонизм не наблюдается, и период индукции окисления ПЭВП в присутствии постоянной концентрации бифенола несколько удлиняется при добавлении ФФ.

Зависимость начальной скорости поглощения O₂ от начальной концентрации ФФ изображается кривой с минимумом (рис. 2) при концентрации антиоксиданта, равной ~1·10⁻² моль/кг. При этом минимальное значение скорости оказывается существенно более высоким, чем в случае антиоксиданта — бифенола 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) (5 и 0,8 мкмоль/кг·с соответственно) [3]. В отличие от бифенола правая ветвь кривой $w_{O_2}([IH_0])$ не имеет линейной асимптоты.

В присутствии восстановителя гидропероксидов ДЛТП (в количестве 0,011 моль/кг) характер процесса изменяется: скорость поглощения O₂ снижается (рис. 3), одновременно увеличивается длительность периода индукции.

Кривые расходования ФФ во время периода индукции при [IH]₀=0,04 моль/кг близки к прямым (рис. 4). Интересно, что аналогичные кривые для значительно более эффективного бифенола на большем своем протяжении описываются законом первого порядка по антиоксиданту [1, 2, 5]: линейный закон расходования ФФ сочетается со сложным механизмом процесса. В присутствии ДЛТП скорость расходования ФФ замедляется и становится нелинейной (рис. 4, кривая 4), напоминающей расходование сильного антиоксиданта.

Если антиоксидант расходуется на протяжении периода индукции с постоянной скоростью, т. е.

$$w_i = -d[H]/dt = k_3[H][RO_2^{\cdot}] = \text{const}, \quad (1)$$

концентрация свободных радикалов должна изменяться по закону

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{w_i}{k_3[H]} = \frac{w_i}{k_3([IH]_0 - w_i t)} \quad (2)$$

Кривая, описываемая формулой (2), начинается в точке [RO₂[·]]=

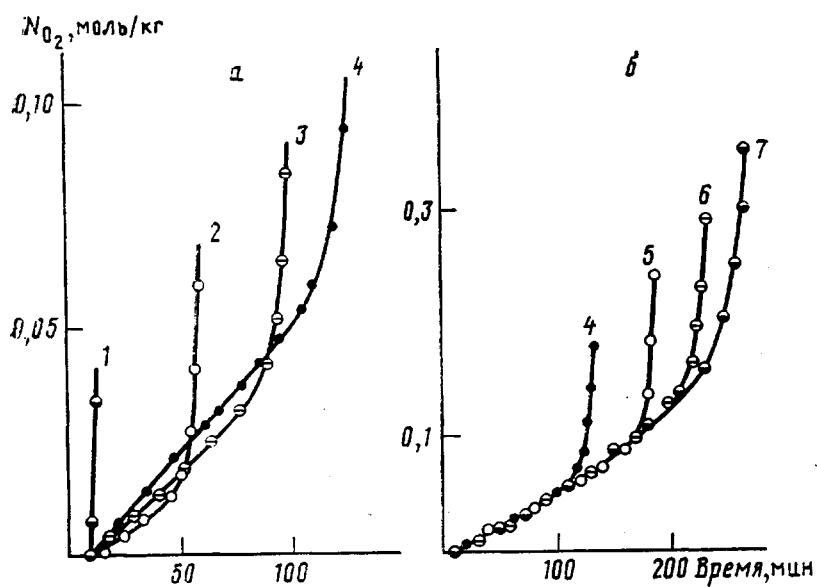


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода в ходе окисления ПЭ при 200° (кислород, 300 мм рт. ст.) при низких (а) и высоких (б) начальных концентрациях ФФ: 0 (1); 0,02 (2); 0,04 (3); 0,06 (4); 0,08 (5); 0,12 (6) и 0,16 моль/кг (7). Регистрация начинается с 10 мин (продолжительность нагревания образца до температуры опыта)

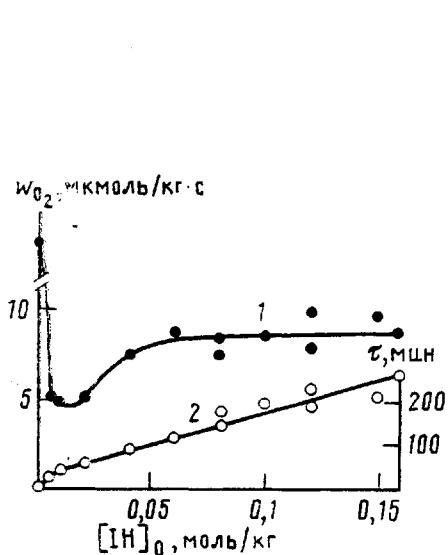


Рис. 2

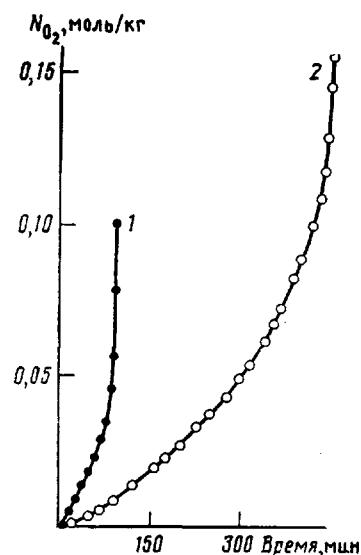


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость начальной скорости поглощения кислорода (1) и длительности периода индукции (2) от начальной концентрации ФФ

Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе окисления ПЭ при концентрации ФФ 0,04 моль/кг в отсутствие (1) и в присутствии ДЛТП в количестве 0,011 моль/кг (2)

$=w_i/k_3[IH]_0$ и быстро поднимается вверх, приближаясь к вертикальной асимптоте при $t_a=[IH]_0/w_i$. На большем своем протяжении кривая мало отличается от экспоненциальной кривой типа Ae^{wt} , заметные отклонения наблюдаются лишь при приближении текущего значения t к величине t_a . Полагая, что под линейным расходованием антиоксиданта скрывается

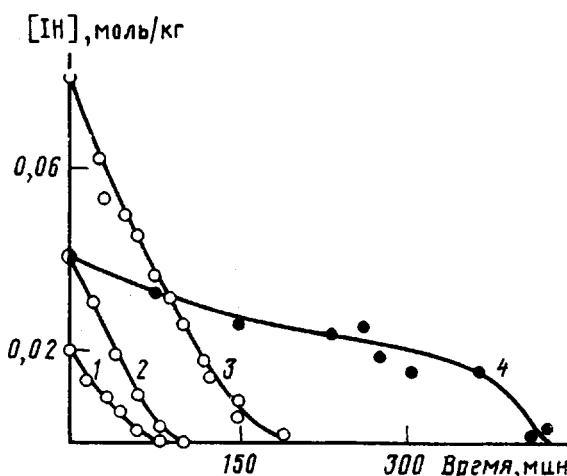


Рис. 4

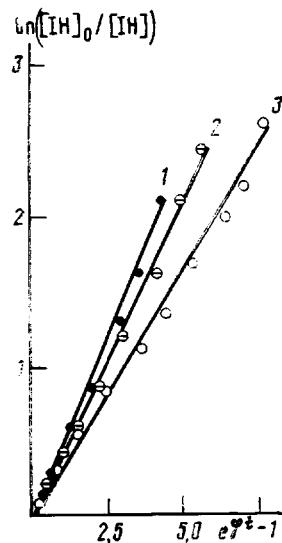


Рис. 5

Рис. 4. Изменение концентрации ФФ в окисляющем полимере в отсутствие (1–3) и в присутствии ДЛТП в количестве 0,011 моль/кг (4). $[ИH]_0 = 0,02$ (1); 0,04 (2, 4) и 0,08 моль/кг (3)

Рис. 5. Кривые расходования ФФ в ходе окисления в координатах $\ln([ИH]_0/[ИH]) - (e^{\varphi t} - 1)$. $[ИH]_0 = 0,02$ (1); 0,04 (2) и 0,08 моль/кг (3)

другой закон, соответствующий формуле (1) при $[RO_2^{\cdot}] = Ae^{\varphi t}$, т. е. $-d[ИH]/dt = k_3 A e^{\varphi t} [ИH]$, находим

$$\ln \frac{[ИH]_0}{[ИH]} = \frac{A}{\varphi k_3} (e^{\varphi t} - 1) \quad (3)$$

Значения φ , при которых кривые расходования трансформируются в прямые линии в координатах формулы (3), были определены методом подбора (рис. 5) и оказались равными $4,7 \cdot 10^{-4}$; $4,0 \cdot 10^{-4}$ и $2,6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при концентрациях ФФ 0,02; 0,04 и 0,08 моль/кг соответственно. Таким образом, процесс окисления в присутствии монофенола ФФ является нестационарной (самоускоренной) цепной реакцией, фактор самоускорения которой зависит от концентрации ингибитора.

Значения фактора самоускорения вырожденно-разветвленной цепной реакции, согласно Семенову [6], определяются формулой

$$\varphi = \frac{(v\delta - 1)}{\theta}, \quad (4)$$

где v — длина цепи без учета разветвлений, равная

$$v = 1 + \frac{k_2 [RH]}{k_3 [ИH]} \approx \frac{k_2 [RH]}{k_3 [ИH]} \quad (5)$$

Здесь θ — среднее время жизни разветвляющегося продукта — гидропероксида, равное обратной величине эффективной константы скорости ее разложения, т. е. $1/(k_2 [RH])$, а δ — вероятность вырожденного разветвления цепи, т. е. среднее число добавочных свободных радикалов, образующихся в результате прохождения одного звена кинетической цепью. Согласно работе [2], в присутствии антиоксидантов δ изменяется по закону

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [ИH], \quad (6)$$

заричем в случае слабых антиоксидантов δ_i велико и уже при небольших значениях $[IH]$ величиной δ_0 можно пренебречь. Подставляя выражения (5) и (6) в (4) и пренебрегая δ_0 , получаем

$$\varphi = k_4 [RH] \left(\frac{\delta_i k_2 [RH]}{k_3} - 1 \right) \quad (7)$$

До сих пор мы не касались специфики полимерного состояния вещества (в неявной форме она содержится в формуле (6)), и в частности структуры раствора антиоксиданта в полимере. В реакции обрыва цепи $RO_2 + IH$ участвуют малоподвижные макрорадикалы RO_2^{\cdot} и подвижные молекулы ингибитора IH^{\cdot} . В полимере большая часть молекул растворенного вещества содержитя в более рыхлых структурах – центрах сорбции Z , и лишь небольшая часть может свободно перемещаться между центрами. Центры Z имеют топологическую структуру, т. е. в их основе лежат переплетения полимерных цепей, устойчивые выше температуры плавления полимера [7, 8]. Доля подвижных молекул IH^{\cdot} можно определить из уравнения равновесия



откуда находим зависимость, справедливую при $[IH^{\cdot}] \ll [IHZ] \approx [IH]$, где $[IH]$ – полная концентрация антиоксиданта:

$$[IH^{\cdot}] = \frac{[IH]}{K([Z] - [IH])} \quad (9)$$

Эффективная (кажущаяся) константа скорости обрыва цепи связана с истинной константой обрыва на подвижных молекулах k_3^* зависимостью, включающей зависимость $[IH^{\cdot}]$ от $[IH]$:

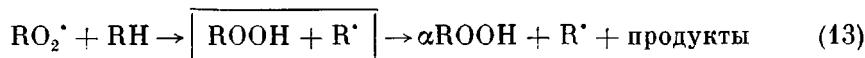
$$k_3 = \frac{k_3^*}{K([Z] - [IH])} \quad (10)$$

Если в ходе реакции антиоксидант превращается в продукты близкой ММ, сорбирующиеся теми же центрами Z , в формуле (9) следует заменить $[IH]$ на $[IH] + [\text{продукты}] = [IH]_0$ [7]. Подставляя последнее выражение в формулу (7) для φ , получаем

$$\varphi = k_4 [RH] \left\{ \frac{K \delta_i k_2 [RH]}{k_3^*} ([Z] - [IH]_0) - 1 \right\} \quad (11)$$

Согласно формуле (10), φ должно линейно убывать с ростом начальной концентрации антиоксиданта (очевидно, до тех пор, пока эта концентрация остается ниже растворимости IH в полимере). И действительно, приведенные выше значения φ могут быть в изученном интервале описаны эмпирической формулой $\varphi = (5,4 - 35 [IH]_0) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($[IH]_0$ – в моль/кг).

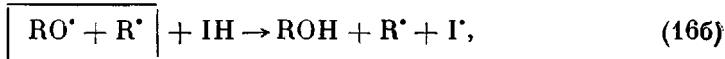
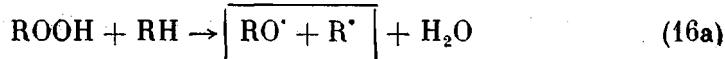
Нестационарный характер реакции окисления в присутствии высоких концентраций антиоксиданта – монофенола позволяет высказать предположение, что под влиянием этого антиоксиданта в обычные кинетические цепи окисления типа



постепенно включаются цепи типа



или



где все пероксидные радикалы реагируют с IH, а в каждом акте распада гидропероксидной группы участвует молекула антиоксиданта, повышающего выход свободных радикалов до 1 (т. е. 100%). Во всех случаях большая часть радикалов ингибитора I' гибнет, взаимодействуя между собой [9]. Очевидно, условием того, что ингибитор будет тормозить цепную реакцию, является существование процесса, в котором радикалы I' расходятся, не образуя активных свободных радикалов.

Из сопоставления данных рис. 1 и 3 следует, что на протяжении большей части периода индукции соблюдается постоянство отношения $\Delta N_{O_2}/\Delta [IH] = 1$. Это можно объяснить малой длиной кинетической цепи, при которой практически все радикалы R' реагируют сначала с O₂, переходя в RO₂', а затем с IH, образуя ROOH. Однако учет реакций (16) (ROOH+IH) или (16a) и (16b) требует, чтобы на каждую молекулу кислорода при стационарном окислении с короткими цепями расходовались две молекулы ФФ. Другое объяснение – большая длина кинетических цепей, при которой основной путь расходования антиоксиданта – реакции (16) или (16a) и (16b), причем большая часть радикалов R' рекомбинирует, не выходя из клетки, с радикалами I', согласуется также с данными исследования сильных фенольных антиоксидантов [3], в присутствии которых длина цепи остается обратно пропорциональной концентрации антиоксиданта – бифенола вплоть до 0,08 моль/кг. Это позволило выше пренебречь единицей по сравнению с $k_2[RH]/k_3[RH]$ в формуле длины цепи (5).

Из сказанного следует, что при окислении ПЭ, аналогично ПП, реакция под влиянием антиоксиданта – монофенола хотя и значительно замедляется, но сохраняет нестационарный характер, из-за чего монофенолы уступают по эффективности родственным им антиоксидантам – бифенолам. На характер реакции оказывают большое влияние специфические особенности полимерной матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Торсунова Е. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1961. № 11. С. 1966.
2. Громов Б. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1896.
3. Тюленева Н. К., Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 1. С. 145.
4. Юшкевич С. С., Шляпников Ю. А. // Тр. АН ЛитССР. Б. 1969. Т. 3 (58). С. 153.
5. Богаевская Т. А., Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 181.
6. Семенов Н. Н. // Цепные реакции. 2-е изд. М., 1986. С. 80.
7. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 219. № 6. С. 1409.
8. Shlyapnikov Yu. A., Marin A. P. // Acta chim. hung. 1987. V. 124 (4). P. 531.
9. Громов Б. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 12. С. 2637.

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

Поступила в редакцию
15.03.91