

УДК 541.64:542.943:547.551

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА МЕХАНИЗМ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ В ОКИСЛЯЮЩЕМСЯ ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

© 1998 г. А. В. Письменский, Б. Л. Психа, В. В. Харитонов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 29.07.97 г.
Принята в печать 29.10.97 г.

Исследована кинетика механизма действия 11 антиоксидантов класса ароматических аминов с последовательно изменяющейся структурой молекулы в окисляющемся расплаве полиэтилена низкой плотности при 120°C. Идентифицированы ключевые реакции в механизме действия антиоксидантов и определены значения соответствующих кинетических параметров. Проведено сравнение эффективности действия изученных антиоксидантов между собой и установлена связь между эффективностью действия антиоксидантов и их структурой.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных данных о торможении жидкофазного окисления углеводородов антиоксидантами класса ароматических аминов [1]. Усилия исследователей были направлены в основном на изучение отдельных стадий механизма процесса и их количественную характеристику, что позволило создать основу современных представлений о механизме ингибирующего действия ароматических аминов.

Однако этих данных недостаточно для создания количественной теории, которая устанавливала бы зависимость эффективности антиоксидантов от их структуры. Эффективность антиоксиданта определяется совокупностью большого числа реакций, одновременно протекающих в системе, и не может обсуждаться при неполном представлении о механизме его действия.

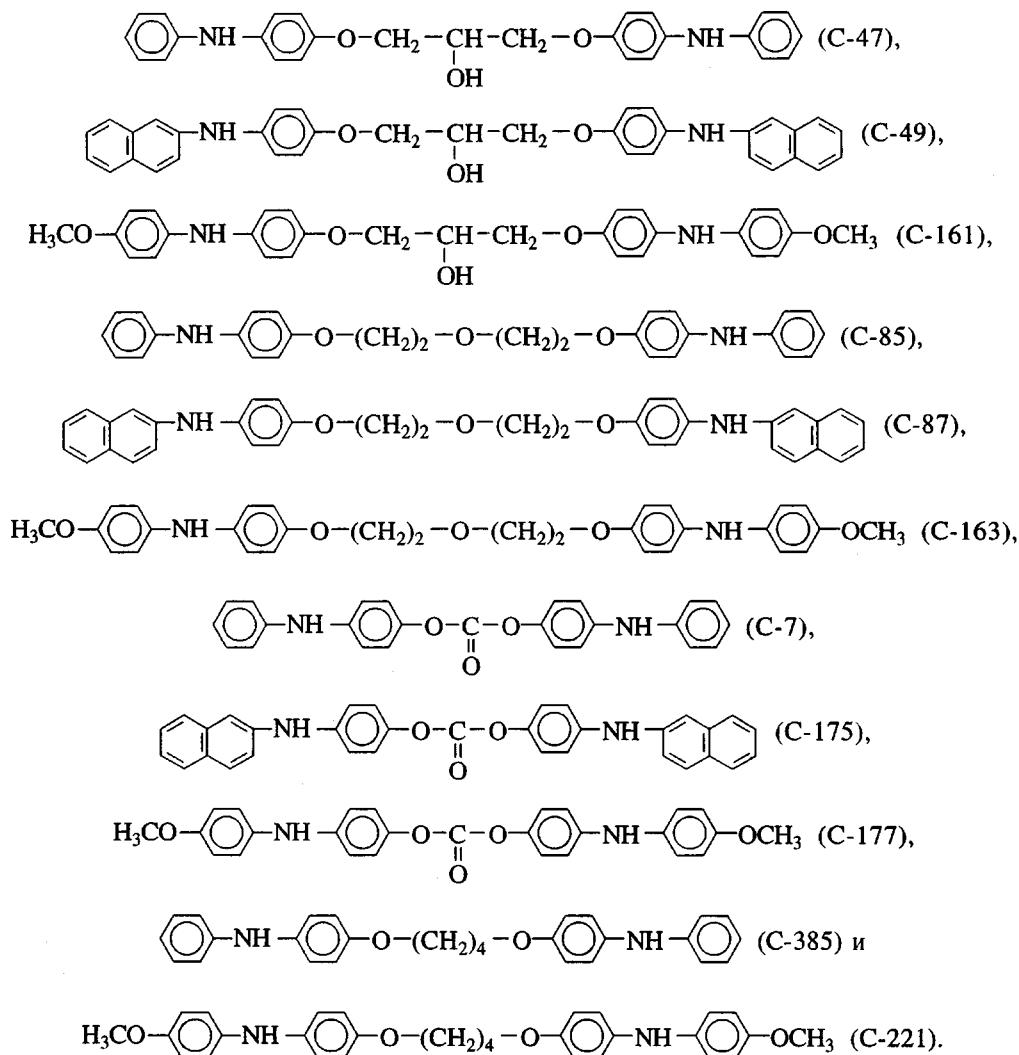
Литературные данные об отдельных реакциях, полученные различными методами и в разных условиях, не позволяют количественно описать наблюдаемые экспериментальные закономерности, поскольку заранее не известно, какие из теоретически возможных реакций ингибиранного окисления протекают в конкретных условиях, а какие нет. Кроме того, низкая точность значений кинетических констант не позволяет экстраполировать их на любые условия.

В связи с этим необходимы методы исследования, которые позволяют экспериментально идентифицировать конкретный механизм ингибираванного окисления и определять его количественные характеристики при одновременном протекании большого числа реакций. Для решения этой задачи были разработаны высокочувствительная дифференциальная манометрическая установка [2] и методы кинетического исследования, основанные на точном измерении скорости окисления [3, 4].

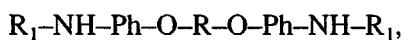
В работах [4, 5] с помощью разработанной методики был изучен механизм действия некоторых антиоксидантов класса пространственно-затрудненных фенолов в окисляющемся расплаве ПЭНП при 120–140°C, изучено влияние структуры антиоксидантов на механизм и эффективность их действия.

В настоящей работе исследован механизм действия ряда антиоксидантов класса ароматических аминов с закономерно изменяющейся структурой молекулы, сопоставлены ингибирующие свойства изученных антиоксидантов, установлена связь между их эффективностью и структурой. Исследования проведены в окисляющемся расплаве ПЭНП при 120°C.

Ниже представлена структура изученных ароматических аминов.



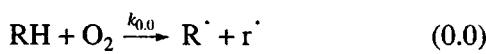
В молекуле каждого антиоксиданта содержится две функциональные аминогруппы (AmH). Общая формула этих ингибиторов имеет вид



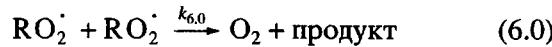
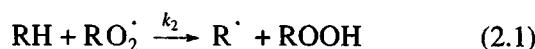
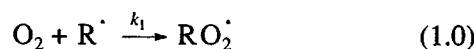
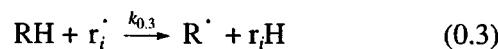
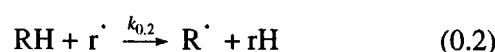
где R_1 = фенил, β -нафтил, n -анизил; R = пропиленол-2, диэтиловый эфир, карбонил, бутан.

В соответствии с разработанной методикой исследование механизма ингибированного окисления проводится в два этапа. На первом этапе необходимо изучить механизм окисления углеводородной среды, а на втором – механизм действия ингибиторов в этой среде.

В работах [4, 5] было показано, что начальные стадии окисления ПЭНП при 120°C удовлетворительно описываются следующей схемой превращения:



Здесь RH – окисляющаяся среда, I – инициатор, e – вероятность выхода радикалов инициатора в



объем, r^{\cdot} – радикал любой структуры, отличный от r_i^{\cdot} , R^{\cdot} , RO_2^{\cdot} .

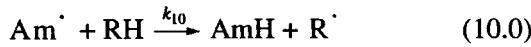
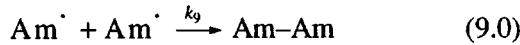
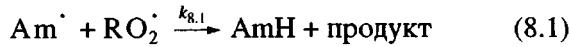
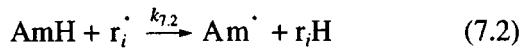
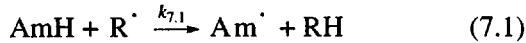
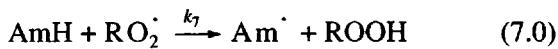
Процесс (0.0)–(6.0) протекает в квазистационарном режиме относительно концентраций радикалов и количественно характеризуется четырьмя кинетическими параметрами

$$W_0 = 2k_{0.0}[O_2][RH]_0; \quad P_6 = \frac{2k_{6.0}}{(k_2[RH]_0)^2};$$

$$k_{3.1}; \quad k_{s1} = k_{3.1} + k_{3.3}$$

Для определения этих параметров необходимо при каждой температуре провести один опыт по автоокислению ПЭНП до достижения достаточно большой глубины окисления и три–четыре опыта по инициированному окислению при достаточно большой скорости инициирования. Более подробно методика количественного исследования механизма жидкофазного окисления углеводородов изложена в работах [6, 7].

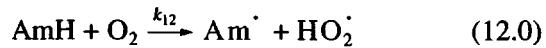
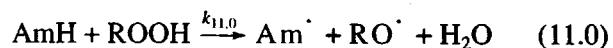
При добавлении в систему ингибитора схема дополняется реакциями с участием молекулы ингибитора (AmH) и его радикала Am^{\cdot} [1, 8]



В процессе ингибированного окисления в системе образуются AmO^{\cdot} , $AmOH$, $AmOR$ и другие продукты превращения исходных ароматических аминов, которые в принципе могут обладать ингибирующей (или инициирующей) активностью. Однако вклад указанных продуктов в суммарный процесс торможения зависит от условий, в которых протекает исследуемый процесс. Поэтому прежде чем включать в схему превращений какие-то реакции с участием данных продуктов, необходимо убедиться, что реакций исходного антиоксиданта и его радикала (7.0)–(10.0) недостаточ-

но для описания наблюдаемых кинетических закономерностей. В первом приближении мы ограничились учетом реакции регенерации молекулы исходного антиоксиданта в актах обрыва цепи (8.1) [9], которая позволяет моделировать большую длительность торможения. Необходимость учета в схеме превращений других ингибирующих продуктов должна быть установлена в ходе исследования на основании полученных экспериментальных данных.

В схему превращений не включены также реакции взаимодействия ароматических аминов с гидропероксидами и кислородом



Они могут приводить к дополнительному расходованию антиоксиданта, а реакции (11.0), (12.0) – еще и к увеличению суммарной скорости инициирования в системе. Значение суммарной константы скорости ($k_{11.0} + k_{11.1}$) в зависимости от структуры антиоксидантов и условий окисления колеблется в широких пределах [1]. В рассматриваемых условиях роль этой реакции, по-видимому, не велика. Так, в работе [10] определена соответствующая константа для фенил- β -нафтиламина с гидропероксидом в расплаве ПЭНП при 135°C ($k_{11.0} + k_{11.1} = 4 \times 10^{-3}$ л/моль с). При этом показано, что указанная реакция не вносит заметного вклада в процесс суммарного расходования ингибитора и гидропероксида и практически не влияет на скорость инициирования в системе. Относительно реакции взаимодействия ароматического амина с кислородом известно, что для аминов разной структуры значение константы скорости $k_{12} = 10^{-4} - 10^{-5}$ л/моль с [1]. В настоящей работе максимальная концентрация антиоксиданта $[AmH]_0 \sim 10^{-2}$ моль/л, концентрация растворенного кислорода $[O_2] \sim 10^{-2}$ моль/л, поэтому скорость реакции $v_{12} \sim 10^{-8} - 10^{-9}$ моль/л с, что гораздо меньше скорости инициирования $w_i = 10^{-6}$ моль/л с, задаваемой дикумилпероксидом. Следовательно, этой реакцией в рассматриваемых условиях также можно пренебречь. В ходе исследования высказанное предположение о роли реакций (11.0), (11.1), (12.0) должно быть проверено экспериментально для каждого антиоксиданта.

Процесс (7.0)–(10.0) протекает в квазистационарном режиме относительно концентрации

радикала Am и количественно характеризуется семью кинетическими параметрами:

$$P_{7.0} = \frac{k_7}{k_2[RH]_0}; \quad P_{7.1} = \frac{k_{7.1}}{k_1[O_2]};$$

$$P_{7.2} = \frac{k_{7.2}}{k_{0.3}[RH]_0}; \quad P_{-7} = k_{-7}C;$$

$$P_8 = \frac{k_{8.0}}{k_{8.0} + k_{8.1}}; \quad P_9 = 2k_{9.0}C^2; \quad P_{10} = k_{10}[RH]_0C,$$

где $C = k_2[RH]_0/(k_{8.0} + k_{8.1})$.

При исследовании механизма действия конкретного антиоксиданта в конкретных условиях необходимо выяснить, какие из априорных реакций (7.0)–(10.0) играют существенную роль, а какие – нет, т.е. идентифицировать механизм торможения и определить соответствующие кинетические параметры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЭНП подвергали очистке путем переосаждения и частичного фракционирования из CCl_4 (высаливали метанолом). Полученный полимер имел следующие характеристики: $M_n = 2.0 \times 10^3$, вязкость при $135^\circ C$ 65 сП, плотность 0.775 г/см³ и 100–150 разветвлений на каждые 1000 звеньев цепи.

Ингибиторы синтезировали и очищали в лаборатории Л.А. Скрипко в НИИ Химполимер (г. Тамбов). Перед использованием ингибиторы очищали возгонкой по стандартной методике.

В качестве инициатора использовали дикумилпероксид, который дважды перекристаллизовывали из этанола. Константа распада инициатора $k_{0.1} = 5.75 \times 10^{-5}$ с⁻¹ и вероятность выхода его радикалов в объем $e = 0.5$ при $120^\circ C$ были определены непосредственно в рассматриваемом ПЭНП методом ЭПР по расходованию нитроксильных радикалов различной структуры (использовали три вида NO^\cdot). Соответствующее значение константы инициирования $k_i = 2ek_{0.1}$ согласуется с полученным ранее другим методом и в других условиях [11].

Экспериментально измеряли кинетику поглощения кислорода расплавом окисляющегося полимера с помощью высокочувствительной дифференциальной манометрической установки [2]. Содержание гидропероксидов $[ROOH]_0$ в системе определяли по стандартной методике (йодометрически).

Согласно разработанной методике, для идентификации механизма действия антиоксиданта и определения кинетических параметров при каждой температуре проводили четыре серии опытов

по поглощению кислорода, варьируя следующие условия.

1. Начальные концентрации ингибитора $[AmH]_0$ (в диапазоне 10^{-5} – 10^{-2} моль/л) при заданной скорости инициирования $w_i \sim 10^{-6}$ моль/л с, парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 100\%$ и минимальной концентрации гидропероксидов $[ROOH]_0 \leq 10^{-3}$ моль/л.

2. Парциальное давление кислорода p_{O_2} (в диапазоне 21–100%) при достаточно большой концентрации ингибитора $[AmH]_0 \sim 10^{-2}$ моль/л, минимальной концентрации гидропероксидов $[ROOH]_0 \leq 10^{-3}$ моль/л и заданной скорости инициирования $w_i \sim 10^{-6}$ моль/л с.

3. Начальные концентрации гидропероксидов $[ROOH]_0$ (в диапазоне 5×10^{-3} – 5×10^{-2} моль/л) при заданном парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 100\%$, концентрации ингибитора $[AmH]_0 \sim 10^{-3}$ моль/л и скорости инициирования $w_i \sim 10^{-6}$ моль/л с.

4. Скорости инициирования w_i (в диапазоне 2×10^{-7} – 2×10^{-6} моль/л с) при заданной концентрации ингибитора $[AmH]_0 \sim 10^{-2}$ моль/л, минимальной концентрации гидропероксидов $[ROOH]_0 \leq 10^{-3}$ моль/л и парциальном давлении кислорода $p_{O_2} = 100\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемые антиоксиданты содержат по две функциональные группы NH в молекуле. Исследование проводили в предположении независимости действия этих функциональных групп друг от друга. Предположение основывается на том, что группы NH находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга и разделены “непроводящими” фрагментами. Такой подход хорошо зарекомендовал себя при исследовании бифункциональных антиоксидантов класса пространственно-затрудненных фенолов [12].

Обработку экспериментальных данных начали с дифференцирования и слаживания кинетических кривых поглощения кислорода $[O_2](t)$. В результате были получены зависимости скорости окисления от времени $v(t) = d[O_2]/dt$, которые использовали далее для идентификации механизма действия антиоксидантов и определения их кинетических параметров.

Прежде всего были уточнены кинетические параметры окисления ПЭНП. Это связано с тем, что в настоящей работе была взята новая партия ПЭНП, отличная от той, которая использовалась

Таблица 1. Кинетические параметры окисления расплава ПЭНП при различной температуре

$T, ^\circ\text{C}$	$P_6 \times 10^{-3}$	$W_0 \times 10^8$	$P_{3,1} \times 10^5$	$k_{s1} \times 10^5$
120	4.37 ± 0.03	0.87 ± 0.06	0.81 ± 0.09	1.52 ± 0.16
130	1.87 ± 0.07	8.38 ± 1.21	1.02 ± 0.22	3.12 ± 0.30
140	0.684 ± 0.017	29.8 ± 1.0	2.00 ± 0.07	5.87 ± 0.42

в работах [4, 5]. Новые значения параметров W_0 , P_6 , $P_{3,1}$, k_{s1} при 120, 130, 140°C приведены в табл. 1. Из сравнения этих данных с полученными ранее [4] следует, что при 120°C окисляемость обоих образцов практически одинакова, но с повышением температуры окисляемость нового образца растет несколько быстрее, чем у старого.

Первым шагом исследования антиоксидантов является предварительная идентификация механизма их действия. Она заключается в прямой экспериментальной проверке наличия реакций (7.1), (7.2), (10.0) в механизме действия ингибитора (7.0)–(10.0). Для оценки роли этих реакций необходимо использовать серии опытов 2) и 4), упомянутые выше.

При наличии реакции (7.1) уменьшение концентрации растворенного кислорода в среде должно приводить к понижению скорости окисления, поскольку в конкурентном взаимодействии

вии алкильных радикалов R^\cdot с аминогруппой молекулы ингибитора (реакция (7.1)) и молекулой кислорода (реакция (1.0)) роль последней реакции уменьшается с уменьшением концентрации кислорода. Рассмотрение серий опытов 2) в системе показало, что у всех исследованных антиоксидантов отсутствует зависимость скорости окисления от p_{O_2} в диапазоне 21–100%. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены соответствующие экспериментальные данные для антиоксидантов С-47 и С-49. Таким образом, роль реакции (7.1) у исследованных антиоксидантов в рассматриваемых условиях несущественна.

Кроме того, отсутствие зависимости скорости окисления от концентрации растворенного кислорода также подтверждает сделанное выше предположение о том, что роль реакции (12.0) ароматического амина с кислородом в данных условиях пренебрежимо мала.

Для оценки роли реакций (7.2) и (10.0) используется серия опытов 4. В условиях, при которых проводится эта серия опытов (большие начальные концентрации антиоксиданта), практически все пероксидные радикалы расходуются по реакциям (7.0), (8.0) и (8.1), поэтому в отсутствие реакций (7.2) и (10.0) скорость окисления будет равна скорости инициирования. Наличие в механизме действия антиоксиданта реакции (10.0) увеличивает скорость окисления из-за образования радикалов R^\cdot , а наличие реакции (7.2) уменьшает ее вследствие взаимодействия радикалов инициатора с аминогруппой антиоксиданта. Нетрудно показать, что в таких условиях зависимость величины $v/w_s^{0.5}$ от $w_i/w_s^{0.5}$ представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным $1/(1 + P_{7,2}[AmH]_0)$, и координатой пересечения с осью ординат, равной $P_{10}/P_9^{0.5}$. Скорость окисления v и скорости инициирования w_i и w_s взяты в момент времени $t = 0$ (w_s – суммарная скорость инициирования, обусловленная распадом инициатора и гидропероксидов). На рис. 2 приведены соответствующие зависимости для исследованных аминов С-47, С-49, С-161. Тангенс угла наклона прямых меньше единицы, что свидетельствует о наличии реакции (7.2). Пересечение прямой с осью ординат означает, что в рассматриваемых условиях реакция (10.0) в механизме действия играет заметную роль.

Следующим шагом исследования является определение численных значений кинетических параметров P_j . Оно осуществляется итерационно, т.е. значения P_j несколько раз уточняются. На каждой итерации параметры рассчитываются в строгой последовательности, для их определения используются зависимости скорости окисления

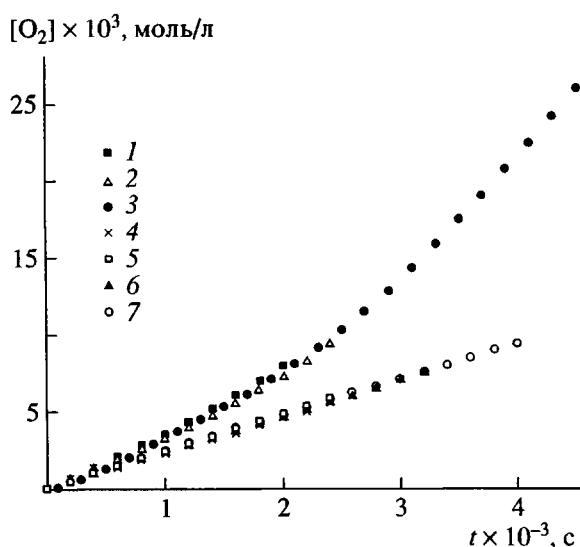


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 120°C в присутствии антиоксидантов С-47 (1–3) и С-49 (4–7). $[AmH]_0 \times 10^3 = 18$ (1–3) и 9 моль/л (4–7). Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с. Парциальное давление кислорода 75 (1), 85 (2, 5), 55 (3, 6), 100 (4) и 21% (7).

от времени $v(t)$, полученные в разных сериях опытов.

Первыми определяются параметры $P_{7,0}$, P_8 , характеризующие реакции (7.0), (8.0), (8.1). Для этого используются опыты с малыми начальными концентрациями антиоксиданта $[AmH]_0 \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л, когда влияние остальных реакций с участием молекулы антиоксиданта и его радикала очень мало и можно получить достаточно точные значения искомых параметров уже на первой итерации. Из анализа системы уравнений (1)–(8) следует, что в этих условиях зависимость $\ln((w_i - P_6 v_2^2)/(2v_2))$ от $\int_0^t v_2 dt$, рассчитанная по экспериментальной скорости окисления $v(t)$, представляет собой прямую линию, параметры которой позволяют определить значения $P_{7,0}$ и P_8 . На рис. 3 в качестве иллюстрации приведены зависимости, использованные для определения параметров $P_{7,0}$ и P_8 ингибитора С-49.

Следующим определяется параметр P_9 . Из анализа системы уравнений следует, что он может быть определен по зависимости скорости окисления от времени $v(t)$ при средних концентрациях антиоксиданта $[AmH]_0 \sim 10^{-3}$ моль/л в ограниченном, довольно узком диапазоне изменения величины $[AmH]_0$. Затем находится параметр P_{10} из серии опытов 3 по ингибиционному окислению предварительно окисленных образцов ПЭНП, содержащих заданное, достаточно большое количество гидропероксидов. Далее определяются параметры $P_{7,2}$ и P_{10} из серии опытов 4 с разными скоростями инициирования w_i при достаточно большой концентрации антиоксиданта $[AmH]_0 \sim 10^{-2}$ моль/л.

Таким образом, каждый параметр определяется в условиях, при которых влияние еще не найденных параметров сведено до минимума. В процессе вычислений значения таких параметров берутся с предыдущей итерации. При правильно сформированном массиве экспериментальных данных вычислительный процесс сходится за 3–4 итерации.

В результате обработки полученных экспериментальных данных были определены кинетические параметры ингибирования для всех исследованных антиоксидантов. Найденные значения P_j приведены в табл. 2.

Необходимым этапом исследования является проверка полученных результатов. Найденные значения параметров следует подставить в систему уравнений, соответствующую схеме реакций (0.0)–(10.0), рассчитать кинетические кривые поглощения кислорода и сравнить их с экспериментальными. Удовлетворительное совпадение расчета с экспериментом будет свидетельствовать о том, что механизм действия исследованных анти-

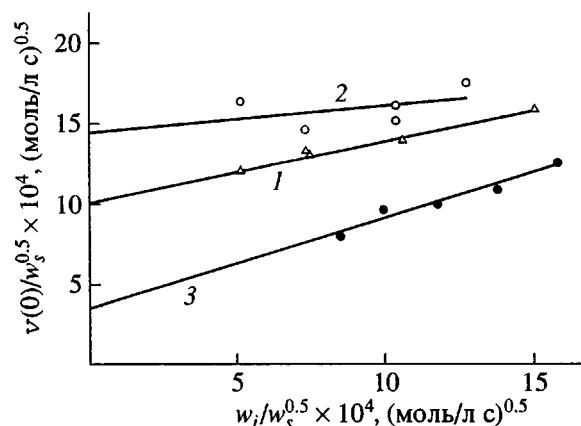


Рис. 2. Зависимость $v(0)/w_s^{0.5}$ от $w_i/w_s^{0.5}$ в расплаве ПЭНП при 120°C для антиоксидантов С-47 (1), С-49 (2) и С-161 (3). $[AmH]_0 \times 10^2 = 1.9$ (1), 0.95 (2) и 1.2 моль/л (3).

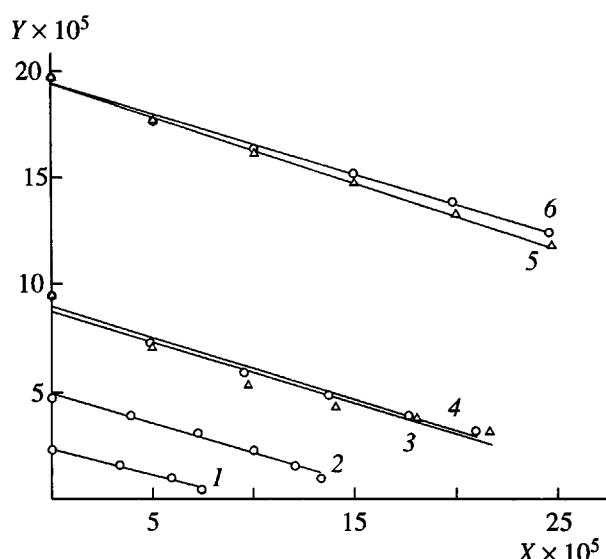
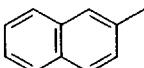
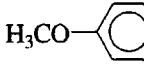
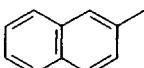
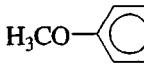
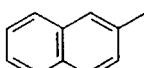
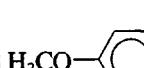
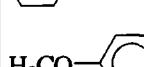


Рис. 3. Определение параметров $P_{7,0}$ и P_8 антиоксиданта С-49 по зависимости $Y = \ln((w_i - P_6 v_2^2)/(2v_2))$ от $X = \int_0^t v_2 dt$. Концентрация С-49 $[AmH]_0 \times 10^5 = 2.4$ (1), 4.7 (2), 9.5 (3, 4) и 20 моль/л (5, 6). Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с.

оксидантов идентифицирован правильно, а параметры найдены достаточно точно. В качестве примера на рис. 4 приведено сопоставление экспериментальных (точки) и расчетных (сплошные линии) кинетических кривых $[O_2](t)$ для серии опытов с разными начальными концентрациями антиоксиданта С-221.

Таблица 2. Кинетические параметры для антиоксидантов $R_1-NH-Ph-O-R-O-Ph-NH-R_1$ в расплаве ПЭНП при 120°C

$-R-$	R_1-	$P_{7.0} \times 10^{-3}$	$P_{-7} \times 10^3$	$P_{7.2} \times 10^{-2}$	$P_8 \times 10$	$P_9 \times 10^6$	$\frac{P_{10}}{\sqrt{P_9}} \times 10^4$	$P_{10} \times 10^6$	
$-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}(\text{H})-\text{CH}_2-$		(C-47)	1.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.2	3.5 ± 1.1	10 ± 1	1.9
		(C-49)	1.7 ± 0.1	1.9 ± 0.7	1.4 ± 0.2	2.8 ± 0.1	2 ± 1	14 ± 1	2
		(C-161)	2.8 ± 0.5	1.7 ± 0.8	0.51 ± 0.08	0.77 ± 0.2	1.5 ± 0.6	2.4 ± 0.1	0.29
$-(\text{CH}_2)_2-O-(\text{CH}_2)_2-$		(C-85)	1.1 ± 0.2	1.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.0 ± 0.4	1.5 ± 0.7	5.2 ± 0.1	0.64
		(C-87)	1.8 ± 0.1	3.5 ± 0.3	3.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.4	4.7 ± 0.2	0.47
		(C-163)	3.8 ± 0.7	1.5 ± 0.6	2.2 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.7 ± 0.2	2.6 ± 0.2	0.22
$\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{ }{\text{C}}}-$		(C-7)	0.6 ± 0.2	0.5 ± 0.03	0.8 ± 0.1	0.23 ± 0.06	4 ± 1	17 ± 1	3.4
		(C-175)	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.3	0.9 ± 0.1	1.4 ± 0.4	4.0 ± 0.8	24 ± 3	4.8
		(C-177)	0.5 ± 0.2	0.8 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.8 ± 0.1	4 ± 2	17 ± 1	3.4
$-(\text{CH}_2)_4-$		(C-385)	1.9 ± 0.1	2.2 ± 0.1	1.4 ± 0.2	0.55 ± 0.15	1.5 ± 0.4	17 ± 3	2.1
		(C-221)	2.6 ± 0.6	1.8 ± 0.5	0.92 ± 0.09	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.3	7.6 ± 0.2	0.76

Особое внимание следует обратить на серию опытов при заданной концентрации $[AmH]_0$ и разных начальных концентрациях гидропероксида $[ROOH]_0$ (рис. 5). Удовлетворительное описание в рамках схемы реакций (7.0)–(10.0) опытов как по автоокислению ПЭНП (кривые 1–3), так и по инициированному окислению (кривые 4–6) свидетельствует о том, что реакции (11.0), (11.1) ароматического амина с гидропероксидом не играют существенной роли в рассматриваемых условиях. В самом деле, при большом значении $(k_{11.0} + k_{11.1})$ с увеличением $[ROOH]_0$ наблюдалось бы резкое уменьшение периода индукции вследствие быстрого расходования антиоксиданта, и описать такую серию опытов без учета этих реакций не представлялось бы возможным. Полученный результат справедлив для всех исследованных антиоксидантов, кроме C-161, C-163 и C-221, имею-

щих в качестве заместителя R_1 *n*-анизил. Они обладают спецификой тормозящего действия в окисленном ПЭНП и требуют дополнительного исследования.

Данные табл. 2 позволяют проследить зависимость эффективности действия исследованных антиоксидантов от их структуры. Эффективность антиоксиданта характеризуется двумя основными составляющими – интенсивностью и длительностью торможения процесса окисления. Интенсивность определяется главным образом параметрами $P_{7.0}$, $P_{7.2}$, P_{-7} и P_{10} . Чем больше $P_{7.0}$ и $P_{7.2}$ и чем меньше P_{-7} и P_{10} , тем меньше скорость окисления в присутствии антиоксиданта, тем больше его эффективность. Длительность торможения характеризуется параметрами P_8 и P_9 .

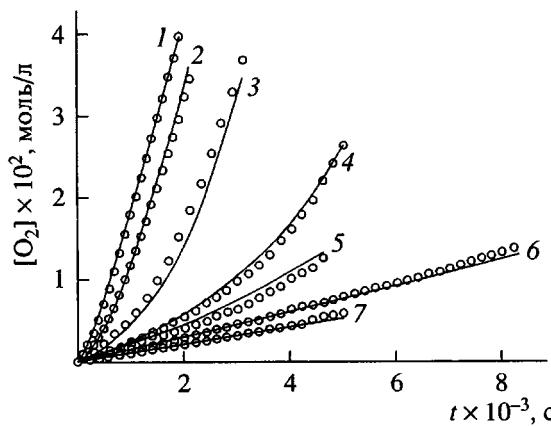


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 120°C в присутствии антиоксиданта C-221. Концентрация C-221 $[AmH]_0 \times 10^4 = 0.18$ (1), 0.54 (2), 2.2 (3), 9 (4), 18 (5), 90 (6) и 360 моль/л (7). Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с.

Чем меньше значения этих параметров, тем медленнее расходуется ингибитор.

По интенсивности торможения все исследованные антиоксиданты можно условно разде-

лить на две группы. В первую группу входят все антиоксиданты с фрагментом молекулы $R = CH_2-CH(OH)-CH_2$, $(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ и $(CH_2)_4$, а во вторую – три ингибитора с $R = C=O$. У антиоксидантов первой группы больше значение $P_{7,0}$ и меньше P_{10} , что обеспечивает большую интенсивность торможения. В то же время значение P_{-7} у них тоже больше. Это снижает их эффективность, особенно в присутствии гидропероксидов в системе.

В качестве иллюстрации на рис. 6 приведены экспериментальные кинетические кривые поглощения кислорода в присутствии антиоксидантов C-49 и C-175, принадлежащих разным группам, но с одним и тем же заместителем $R_1 - \beta$ -нафтилом. Кривые 1 и 2 получены при инициированном окислении ПЭНП с минимальным содержанием гидропероксидов $[ROOH]_0 \sim 10^{-3}$ моль/л и при равных концентрациях $[AmH]_0 = 9 \times 10^{-4}$ моль/л. Видно, что скорость окисления существенно меньше в присутствии антиоксиданта первой группы C-49. Кривые 3 и 4 получены при окислении предварительно окисленных образцов ПЭНП, содержащих 3×10^{-2} моль/л гидропероксидов ROOH при той же скорости инициирования и концентрации $[AmH]_0$. Интенсивность торможения у обоих антиоксидантов существенно уменьшилась, причем

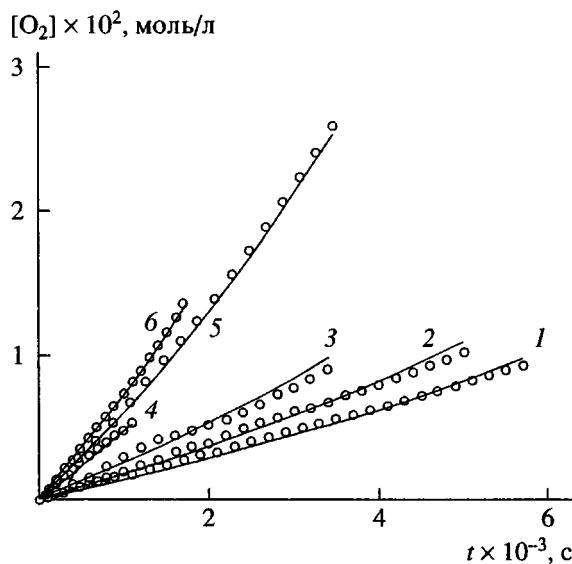


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных и расчетных кинетических кривых поглощения кислорода при автоокислении (1)–(3) и инициированном окислении (4)–(6) предварительно окисленных образцов ПЭНП в присутствии антиоксиданта C-47. Содержание гидропероксидов $[ROOH]_0 \times 10^2 = 1.1$ (1), 2.2 (2), 3.4 (3), 1.1 (4), 1.5 (5) и 2.2 моль/л (6). Концентрация C-47 $[AmH]_0 = 9 \times 10^{-4}$ моль/л. Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с. $T = 120^\circ\text{C}$.

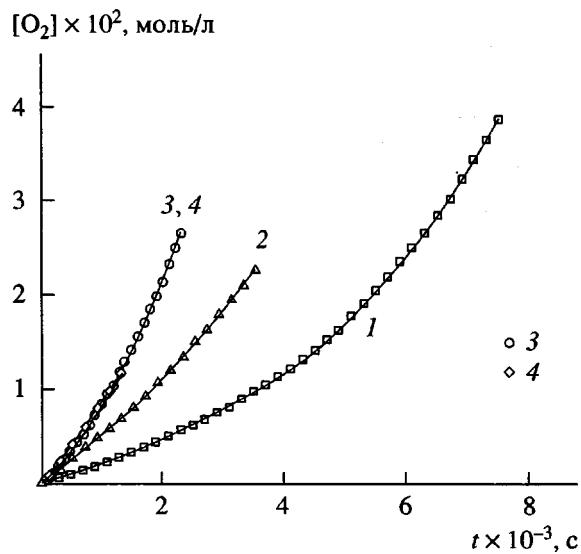


Рис. 6. Экспериментальные кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 120°C в присутствии антиоксидантов C-49 (1, 3) и C-175 (2, 4). Концентрация антиоксидантов $[AmH]_0 = 9 \times 10^{-4}$ моль/л. Концентрация гидропероксидов $[ROOH]_0 = 0$ (1, 2) и 3×10^{-2} моль/л. Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с.

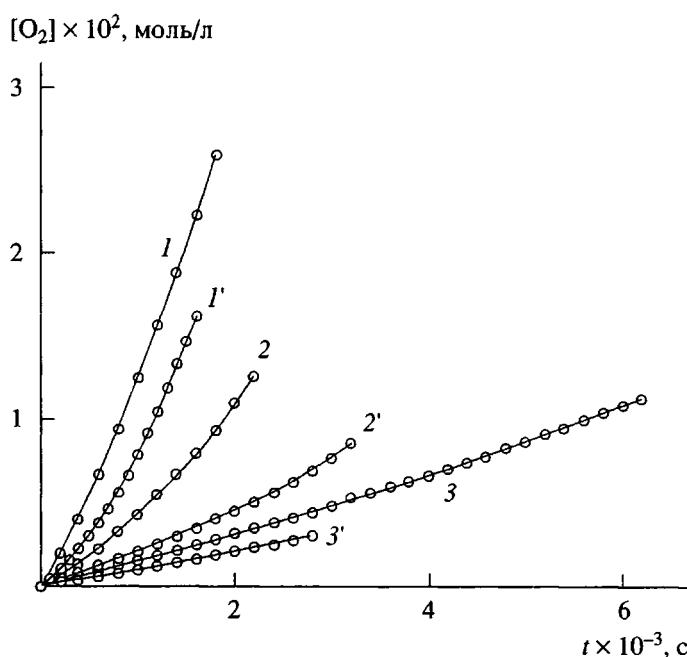


Рис. 7. Экспериментальные кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 120°C в присутствии антиоксидантов С-47 (1–3) и С-161 (1'–3'). Концентрация антиоксидантов $[AmH]_0 \times 10^5 = 6$ (1, 1'), 60 (2, 2') и 600 моль/л (3, 3'). Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с.

у С-49 в большей степени, поскольку P_{-7} у него больше, чем у С-175.

Рассмотрим зависимость эффективности исследованных антиоксидантов от природы заместителей R_1 . У ингибиторов первой группы наблюдается строгое увеличение параметра $P_{7.0}$ в ряду фенил, β -нафтил, *n*-анизил. В связи с этим естественной представляется наблюдаемая тенденция к уменьшению в этом ряду параметра P_{10} , который характеризует активность радикала Am^\cdot по отношению к молекуле субстрата RH. Для параметра $P_{7.2}$ такой четкой корреляции нет. Он возрастает при переходе от $R_1 =$ фенил к β -нафтил, но заметно уменьшается для $R_1 =$ *n*-анизил. Параметры P_{-7} и P_9 с учетом точности их определения в целом слабо зависят от природы заместителя R_1 , хотя для ряда структур наблюдается корреляция их значений с величиной $P_{7.0}$. Так, при наличии в молекуле антиоксиданта фрагмента $R = CH_2-CH(OH)-CH_2$ и $(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ увеличение $P_{7.0}$ при переходе от β -нафтил к *n*-анизил сопровождается уменьшением P_{-7} и P_9 .

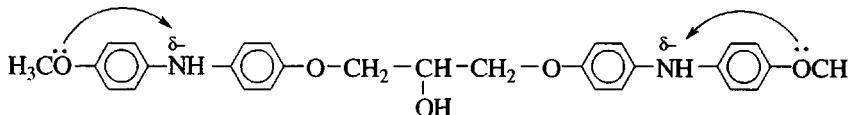
Особое внимание следует обратить на параметр P_8 , характеризующий длительность тормозящего действия антиоксидантов. Во-первых, для всех исследованных ингибиторов максимальный коэффициент ингибирования $f = 2/P_8 > 2$, что в рамках схемы реакций (7.0)–(10.0) означает наличие регенерации ингибитора в актах обрыва цепи

на аминильных радикалах (реакция (8.1)). Во-вторых, из табл. 2 видно, что значения P_8 сложным образом зависят от сочетания фрагментов R и заместителей R_1 в молекуле. По всей видимости, рассматриваемый процесс, который моделируется реакциями (8.0)–(8.1), имеет более сложный механизм и не сводится к двум элементарным реакциям. Известно, что в механизме торможения ароматических аминов определенную ингибиющую роль играют продукты их превращения, в частности, нитроксильные радикалы AmO^\cdot . В рамках схемы реакций (7.0)–(10.0) их действие моделируется реакцией регенерации антиоксиданта в актах обрыва цепи (8.1), что позволяет удовлетворительно описать экспериментальные данные в рассматриваемых условиях окисления. Вполне вероятно, что при изменении этих условий, например, природы окисляющейся среды или температуры, потребуется включить в исходную схему превращений реакции с участием продуктов превращения антиоксидантов.

Таким образом, можно сделать вывод, что в первой группе наибольшей эффективностью обладают антиоксиданты с $R_1 =$ *n*-анизил, поскольку при всех R ингибиторы с таким R_1 характеризуются наибольшей интенсивностью и длительностью торможения. В качестве иллюстрации на рис. 7 сопоставлены экспериментальные кинетические кривые $[O_2](t)$ в присутствии антиоксидантов С-47 и С-161, имеющих одинаковый

фрагмент в молекуле $R = \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$ и разные заместители R_1 : *n*-анизил (С-161) и фенил (С-47). Видно, что С-161 обладает большей эффективностью во всем диапазоне изменения $[\text{AmH}]_0$.

Вероятно, это связано с электронодонорными свойствами метоксильного заместителя в *пара*-положении к аминогруппе, которые способствуют увеличению скорости реакции (7.0) аминогруппы AmH с пероксидным радикалом RO_2^\cdot



Действительно, константа Гаммета для $\text{O}-\text{CH}_3$, в *пара*-положении к функциональной группе $\sigma_p = -0.23$ [13].

Рассмотрим теперь влияние заместителей R_1 на эффективность антиоксидантов второй группы (амины с фрагментом $R = \text{C}=\text{O}$). С учетом точности определения кинетических параметров можно утверждать, что все параметры, за исключением P_8 , практически не зависят от природы R_1 . Таким образом, влияние центральной части $\text{C}=\text{O}$ оказалось настолько велико, что исключительно им определяются ингибитирующие свойства молекулы исходных антиоксидантов. На рис. 8 приведены экспериментальные кривые $[\text{O}_2](t)$ для антиоксидантов С-7, С-175 и С-177 с карбонильной

центральной частью $>\text{C}=\text{O}$. Видно, что эффективность действия у них практически одинакова.

Авторы выражают глубокую благодарность Г.Е. Чикишевой за помощь в постановке эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисов Е.Т. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Кинетика и катализ. 1987. Т. 17. С. 3–115.
2. Харитонов В.В., Житенев Б.Н., Станиловский А.И. А. с. 582481 СССР // Б. И. 1977. № 44.
3. Харитонов В.В., Психа Б.Л. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 4. С. 892.
4. Kharitonov V.V., Psikha B.L., Zaikov G.E. Quantitative Aspects of Polymer Stabilizers / Ed. by Zaikov G.E. New York: Nova Science Publ., 1996. P. 67.
5. Харитонов В.В., Психа Б.Л., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 4. С. 682.
6. Харитонов В.В., Психа Б.Л., Крашаков С.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 2. С. 218.
7. Харитонов В.В., Психа Б.Л. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 1. С. 85.
8. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т. // Нефтехимия. 1976. Т. 16. № 3. С. 366.
9. Денисов Е.Т., Харитонов В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 12. С. 2222.
10. Федорова В.В., Харитонов В.В. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 2425.
11. Харитонов В.В., Иванченко П.А., Денисов Е.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 9. С. 688.
12. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. С. 17.
13. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. С. 356.

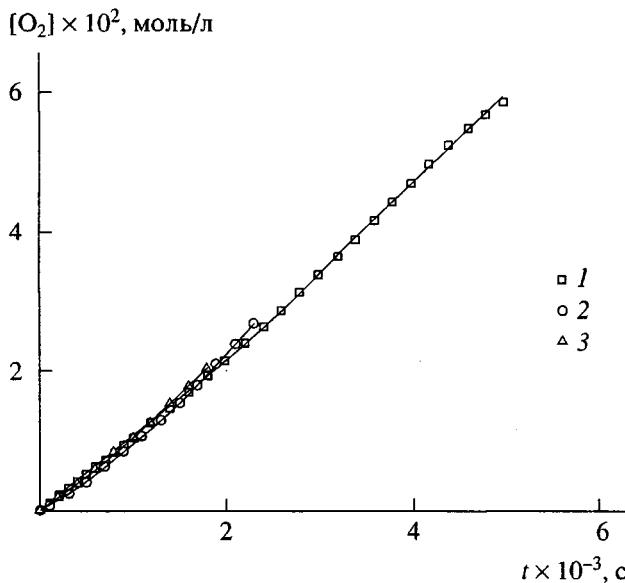


Рис. 8. Экспериментальные кинетические кривые поглощения кислорода в инициированном окислении расплава ПЭНП при 120°C в присутствии ингибиторов С-7 (1), С-175 (2) и С-177 (3). Концентрация антиоксидантов $[\text{AmH}]_0 = 2 \times 10^{-4}$ моль/л. Скорость инициирования $w_i = 1.1 \times 10^{-6}$ моль/л с.

**Effect of the Structure of Some Aromatic Amines
on the Mechanism and Efficiency of Their Inhibiting Action
on the Low-Density Poly(ethylene) Oxidation**

A. V. Pis'menskii, B. L. Psikha, and V. V. Kharitonov

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The kinetics of inhibition of the oxidation of melted low-density poly(ethylene) (LDPE) at 120°C was studied for a series of 11 antioxidants with regularly varied molecular structure belonging to the class of aromatic amines. The key reactions determining the mechanism of action of these antioxidants were established and the corresponding kinetic parameters were calculated. A comparative study of the antioxidant activity was performed and a relationship between the inhibition efficiency and structure was found.