

УДК 541.64

АНТИОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ**Шляпников Ю. А.**

Обсуждены физико-химические аспекты стабилизации полимеров. Основное внимание уделено старению и стабилизации полимеров в условиях переработки. Рассмотрены кинетика и механизм высокотемпературного окисления полимеров; критические явления при ингибионном окислении полимеров; теория синергизма и антагонизма антиоксидантов; причины, вызывающие различие в эффективности антиоксидантов; некоторые вопросы связи эффективности антиоксидантов со структурой их молекул.

Библиография — 132 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1105
II. Термоокислительная деструкция полимеров	1105
III. Особенности высокотемпературного окисления полимеров	1111
IV. Химические реакции, лежащие в основе процесса стабилизации полимеров	1115
V. Особенности кинетики ингибионного окисления полимеров	1118
VI. Некоторые специальные приемы стабилизации полимеров	1137

I. ВВЕДЕНИЕ

Сразу же после получения полимера или полимерного материала в нем начинают идти физические и химические процессы, объединяемые общим термином «старение». В этих процессах участвует кислород, а также другие компоненты окружающей среды: озон, вода и т. п. Старение ускоряется при повышении температуры, под действием света, жестких ионизирующих излучений и механических нагрузок, протекая особенно быстро в условиях переработки термопластических полимеров.

Мы не будем рассматривать процессы светового старения полимеров, являющиеся одной из главных причин разрушения полимеров в условиях эксплуатации, а также те виды старения, которые специфичны для твердого полимера, и остановимся на химических процессах, протекающих в расплавах полимеров при высоких температурах в отсутствие и в присутствии кислорода, которые чаще называются термической и термоокислительной деструкцией¹.

II. ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Если переработка полимера производится на воздухе или полимер до его переработки хранился на воздухе и содержит растворенный кислород, то в ходе переработки он будет подвергаться термоокислительной деструкции. Этот вид деструкции полимеров изучен наиболее хорошо.

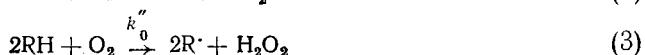
В литературе неоднократно указывалось на большое сходство механизмов окисления полимеров и жидкофазного окисления углеводородов [1, 2]. Наоборот, рассмотрению различий между процессами окисления низко- и высокомолекулярных веществ до последнего времени уделялось мало внимания. Жидкофазное окисление низкомолекулярных веществ

¹ Часто термином «деструкция» обозначают только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением молекулярной массы или степени полимеризации.

обычно исследуется при относительно низких температурах, не превышающих 130—150° С, что объясняется высоким парциальным давлением паров этих веществ при температуре опыта, тогда как температуры переработки полимера могут превышать 200° С. Данные о жидкофазном окислении низкомолекулярных углеводородов при столь высоких температурах в литературе отсутствуют.

Рассмотрим в первую очередь те стадии реакции окисления, которые являются общими для низко- и высокомолекулярных веществ. Окисление углеводорода RH представляет собой сложную радикальную цепную реакцию с вырожденным разветвлением цепи, включающую следующие основные стадии [3, 4].

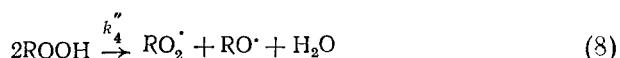
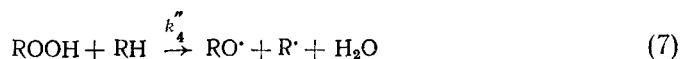
а) Зарождение цепи, которое в литературе изображается как мономолекулярная, бимолекулярная или тримолекулярная реакция:



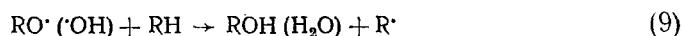
б) Продолжение (развитие) цепи:



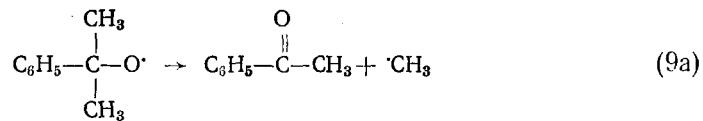
в) Разветвление цепи в результате мономолекулярного распада гидроперекиси, реакции гидроперекиси с углеводородом (полимером) или двух гидроперекисных групп между собой:



Предполагается, что радикалы RO[·] и OH[·] быстро реагируют с окружающим веществом, переходя в алкильные радикалы R[·]:



Реакции распада радикалов RO[·] могут приводить к образованию алкильных радикалов меньшей молекулярной массы, например [5]:

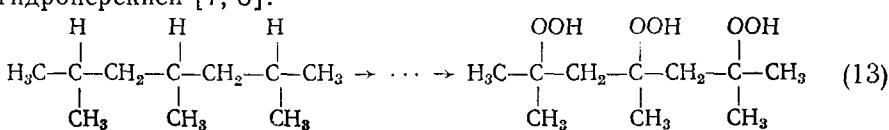


г) Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации или диспропорционирования двух любых свободных радикалов, участвующих в реакции окисления:



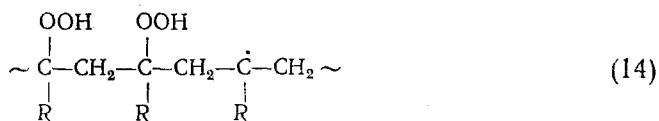
Рассмотрим отдельные стадии более подробно. Наименее изученной до настоящего времени является стадия зарождения цепи. По-видимому, этот процесс протекает согласно реакции (2), однако в реальных полимерах источником зарождения цепи могут служить также реакции различных примесей [6], в частности металлов переменной валентности, в первую очередь железа, перекисей и других соединений.

В отношении реакций продолжение цепи (4) и (5) взгляды большинства авторов полностью совпадают. Однако в веществах достаточно большой молекулярной массы и в полимерах реакция (5) может протекать по двум направлениям: радикал RO_2^{\cdot} может оторвать атом водорода либо от соседней молекулы, либо от одного из ближайших к нему атомов углерода своей молекулы. В результате последней реакции образуются ди- и даже тригидроперекиси с выходами, сравнимыми с выходом моногидроперекиси [7, 8]:

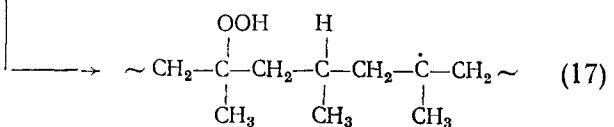
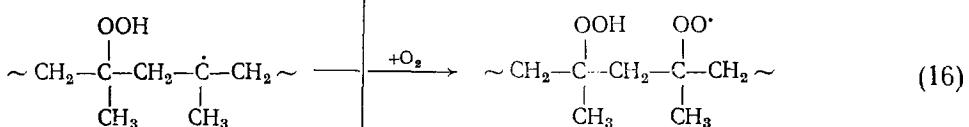
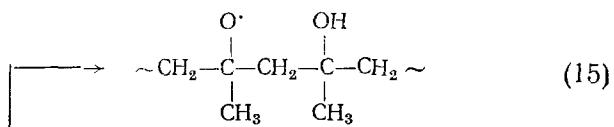


а также длинные последовательности из гидроперекисных групп, находящихся в β -положении друг к другу, в молекулах полиолефинов [9, 10].

В ходе распространения кинетической цепи реакции окисления внутри отдельной макромолекулы будут образовываться пероксиалкильные радикалы:



В таких радикалах рядом со свободной валентностью постоянно находится нестойкая гидроперекисная группа. Взаимодействие свободной валентности с только что образовавшейся гидроперекисной группой приведет к гибели этой группы. Другие возможные пути превращения пероксиалкильного радикала — присоединение молекулы кислорода и отрыв атома Н от следующего мономерного звена — приведут к удалению реакционного центра от группы $-\text{OOH}$ и к стабилизации этой группы [11]:



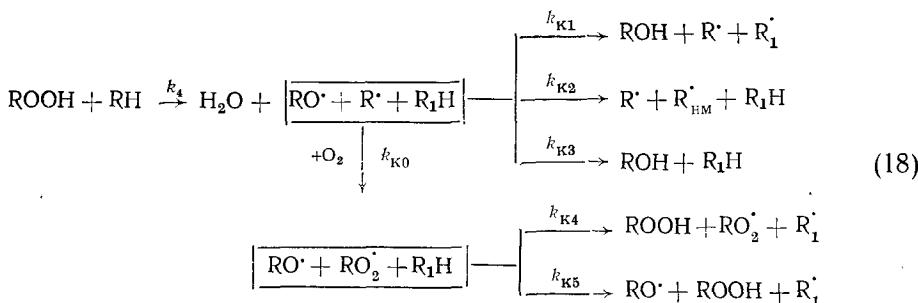
Конкуренция реакций (15), (16) и (17) приводит к снижению выхода гидроперекиси при окислении полимеров по сравнению с наблюдаемым в случае низкомолекулярных аналогов и к зависимости этого выхода от

давления кислорода. В то время как выходы гидроперекиси при окислении низкомолекулярных веществ близки к 100% [4], при окислении полиолефинов они составляют всего 5—40% [11—15].

Распад гидроперекисной группы на радикалы RO^\cdot и $\cdot\text{OH}$ требует больших затрат энергии (~ 170 кДж/моль [16]) и протекает, по-видимому, только в газовой фазе. В жидкой фазе, и, в частности, в расплаве полимера, более вероятны реакции (7) и (8) [3, 17].

Рассмотрим для определенности реакцию (7). При взаимодействии гидроперекисной группы полимера с одним из звеньев своей или соседней макромолекулы образуется пара свободных валентностей (обычно в виде радикалов R^\cdot и RO^\cdot), расположенных либо на соседних макромолекулах, либо на небольшом участке одной и той же молекулы. В полимерном веществе низкая поступательная подвижность макромолекул сочетается с относительно высокой колебательной подвижностью его сегментов, необходимой для рекомбинации радикалов. По этой причине большая часть радикалов, образующихся из гидроперекиси, будет гибнуть непосредственно после образования. Для того, чтобы распад гидроперекисной группы привел к образованию двух новых кинетических цепей (такое вторичное зарождение цепей в результате химических превращений продуктов реакции носит название вырожденного разветвления цепи), свободные валентности должны удалиться друг от друга на достаточно большое расстояние — выйти из «клетки», образованной молекулами окружающего вещества.

В полимере непосредственная диффузия первичных радикалов не играет сколько-нибудь заметной роли в выходе радикалов из клетки. Остаются три другие возможности: взаимодействие одного из радикалов пары с соседним звеном своей или другой макромолекулы R_1H , реакция одного из радикалов пары с молекулой кислорода или распад радикала RO^\cdot с образованием подвижного низкомолекулярного радикала $\text{R}_{\text{nm}}^\cdot$. Основные стадии распада гидроперекиси можно изобразить схемой:



В схеме (18) клетка, содержащая пару радикалов вместе с сегментами макромолекул R_1H , обведена рамкой. В результате каждой реакции одного из радикалов пары расстояние между свободными валентностями возрастает и вероятность рекомбинации быстро снижается. Пренебрегая для простоты вероятностью рекомбинации вторичных радикалов R_1^\cdot и $\text{R}_{\text{nm}}^\cdot$, находим средний выход свободных радикалов, образующихся при распаде ROOH:

$$\delta = \frac{w_r}{k_4[\text{ROOH}][\text{RH}]} = \frac{2(k_{k_0}[\text{O}_2] + k_{k_1} + k_{k_2})}{k_{k_0}[\text{O}_2] + k_{k_1} + k_{k_2} + k_{k_3}} \quad (19)$$

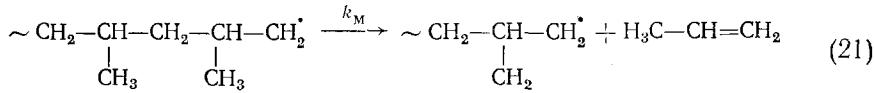
Зависимость (19) можно разложить в ряд по степеням $[\text{O}_2]$. При не слишком больших концентрациях кислорода ($[\text{O}_2] \ll k_3/k_{k_0}$) можно ог-

раничиться двумя членами разложения, т. е. положить [18]

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 [\text{O}_2]. \quad (20)$$

Существование такой зависимости при давлениях O_2 над полимером до 1 атм установлено экспериментально [18—20]. Рассмотрим одно из экспериментальных доказательств существования зависимости (20).

Радикалы R^\cdot в полимере могут быть концевыми или срединными в зависимости от того, находится ли свободная валентность на конце макромолекулы или удалена от ее концов. Радикалы со свободной валентностью на конце цепи, R_k^\cdot , могут отщеплять мономер по схеме



Реакция (21) протекает без изменения числа концевых радикалов и поэтому не учитывается в их балансе. Основным путем расходования радикалов R_k^\cdot является реакция с кислородом (реакция (4)), а образующиеся при этом радикалы $R_k\text{OO}^\cdot$, отрывая водород от следующего мономерного звена, образуют уже не концевые, а срединные радикалы R_c^\cdot .

Напишем уравнение баланса для R_k^\cdot :

$$\frac{d[R_k^\cdot]}{dt} = \delta k_4 [\text{ROOH}] [\text{RH}] - k_1 [R_k^\cdot] [\text{O}_2]. \quad (22)$$

Откуда, полагая $\delta = \delta_0 + \delta_1 [\text{O}_2]$, находим выражение для зависимости скорости деполимеризации, протекающей при разложении гидроперекиси полимера, от давления кислорода:

$$w_m = \frac{k_4 k_M}{k_1} [\text{RH}] [\text{ROOH}] \{ \delta_1 + \delta_0 / [\text{O}_2] \}. \quad (23)$$

Если $\delta_1 = 0$, т. е. выход свободных радикалов при разложении гидроперекиси полимера не зависит от давления кислорода, то согласно (23) скорость образования мономера будет стремиться к нулю с ростом давления кислорода; если же $\delta_1 > 0$, то она будет стремиться к некоторому пределу, отличному от нуля.

В работе [20] измерялась начальная скорость образования пропилена при разложении двух типов гидроперекиси полипропилена: обычной, полученной путем окисления полипропилена молекулярным кислородом при 130°C , и пост-радиационной, образующейся при нагревании до комнатной температуры образца полимера, предварительно насыщенного кислородом и облученного небольшой дозой γ -радиации. Пост-радиационная гидроперекись содержала изолированные гидроперекисные группы, окруженные неокисленным веществом. Как видно из рис. 1, скорость образования пропилена для обеих гидроперекисей стремилась к конечному пределу или оставалась постоянной, т. е. в обоих случаях выход свободных радикалов возрастал под влиянием кислорода.

Благодаря конкуренции реакций (15)—(17) внутри последовательности из расположенных рядом гидроперекисных групп оказываются неокисленные звенья и другие функциональные группы, например $-\text{OH}$, соотношение между которыми зависит от условий окисления. В ходе разложения часть групп $-\text{OOH}$ разрушается; при этом на полимерной цепи будут появляться новые функциональные группы, не обязательно тождественные тем, которые образуются в первичных реакциях. Все это делает чрезвычайно неопределенным понятие «гидроперекись полимера»

и является причиной разнобоя в литературных данных, касающихся констант для «одной и той же» гидроперекиси.

Обрыв цепи реакции окисления может произойти при взаимодействии любых двух свободных радикалов, участвующих в реакции. Кроме макрорадикалов в обрыве цепи могут принимать участие «легкие» радикалы [21], образующиеся при распаде радикалов RO^{\cdot} , аналогично реакции (10). Рекомбинация двух макрорадикалов может привести к

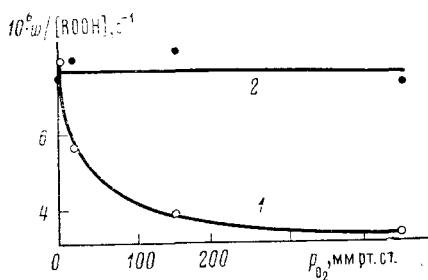


Рис. 1

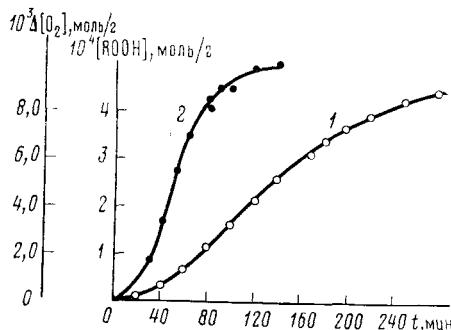


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости образования пропилена при разложении гидроперекиси полипропилена от давления кислорода при 130° С. Гидроперекись приготавливается путем окисления полипропилена при 130° С (1) и пост-радиационного окисления при комнатной температуре (2) [20].

Рис. 2. Поглощение кислорода (1) и накопление гидроперекисей (2) при окислении твердого изотактического полипропилена при 130° С и давлении кислорода 400 мм рт. ст. [18]

шиванию макромолекул, что сопровождается увеличением молекулярной массы линейного полимера и даже образованием в нем трехмерных структур, часто называемых «гель-фракцией» вследствие нерастворимости в веществах, растворяющих неокисленный полимер (см. например, [22]).

Окисление полимеров при не очень высоких температурах — автокатализитический процесс [15—17]. Автокатализ объясняется увеличением скорости образования свободных радикалов по мере увеличения концентрации гидроперекиси, а время автокатализитического течения процесса совпадает по порядку величины со временем жизни гидроперекиси, т. е. с обратным значением константы скорости ее разложения. Типичная кривая поглощения кислорода при окислении полимера (полипропилен) приведена на рис. 2. Кривая имеет S-образную форму, характерную для автокатализитических процессов. Как видно из рис. 2, времена достижения максимальной скорости поглощения кислорода и максимальной концентрации гидроперекиси приблизительно совпадают.

Часто скорость поглощения кислорода в начальный момент реакции окисления бывает неизмеримо мала, и лишь через какое-то время, называемое периодом индукции, возрастает настолько, что ее начинают чувствовать приборы, используемые для наблюдения реакции. Зависимость периода индукции окисления полимеров от давления кислорода в ряде случаев описывается формулой [23, 24]:

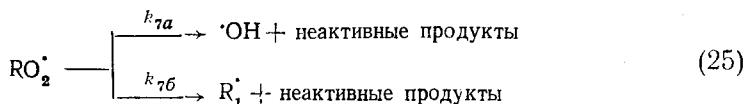
$$\tau = a + b p^{-1}, \quad (24)$$

где τ — период индукции, p — давление кислорода, a и b — постоянные, которые зависят, в частности, от чувствительности прибора, регистрирующих поглощение кислорода. Коэффициенты a и b изменяются с температурой по закону Аррениуса, причем эффективные энергии активации, вычисленные по изменению этих коэффициентов, отрицательны и, как правило, различаются между собой.

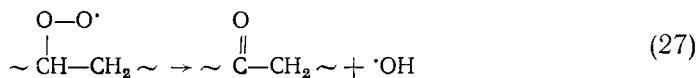
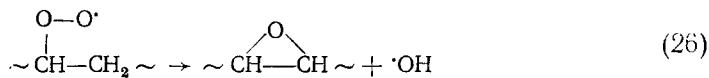
III. ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Большие периоды индукции окисления, длиющиеся от десятков минут до нескольких лет, наблюдаются обычно при температурах эксплуатации полимера (речь идет о полимере, не содержащем стабилизаторов). С повышением температуры длительность периода индукции быстро уменьшается и вблизи 200°С она измеряется уже десятками секунд, а при более высоких температурах период индукции окисления становится совершенно незаметным.

Механизм реакции окисления полимеров при 280—300°С изменяется. Основной стадией передачи цепи вместо реакции (5) становится реакция распада перекисного радикала:



Реакция распада перекисного радикала впервые предложена Ениколопяном [25] для объяснения отрицательного температурного коэффициента реакции окисления в газовой фазе, и требует, по его оценке, энергии активации ~ 85 кДж/моль. В работе [26] предложены следующие реакции изомеризации радикалов RO_2^\cdot в полиэтилене:



О протекании реакции (26) свидетельствует образование α -окисных групп в полиэтилене, окисленном при температурах выше 300°С. Карбонильные группы, образующиеся по нескольким механизмам, наблюдаются в полиэтилене, окисленном при всех температурах; содержание этих групп максимально в полимере, окисленном при 300°С.

Дополним также схему реакциями радикалов $\cdot\text{OH}$: передачей цепи



и обрывом цепи на радикале $\cdot\text{OH}$:



Составляя систему уравнений баланса радикалов R^\cdot , RO_2^\cdot , $\cdot\text{OH}$ и гидро-перекиси и решая ее по методу Боденштейна [27] в предположении, что кинетические цепи длинны, т. е. что скорость реакции (28) существенно больше скорости реакции (29), мы получим следующее выражение для скорости реакции высокотемпературного окисления полимера, содержа-

щего алифатические группы (RH) [26]:

$$w = \delta k_1 k_2 k_3 [RH]^2 [O_2] / 2k_{ta} k_3. \quad (30)$$

Согласно (30), скорость окисления полимера, которая мало меняется с давлением кислорода (если окисление протекает при низких температурах), при высоких температурах становится пропорциональной концентрации (a , следовательно, и давлению) кислорода. Этот вывод чрезвычайно важен, так как показывает возможность защиты полимера от окисления при кратковременном нагреве (например, при переработке) путем ограничения доступа кислорода или путем внесения в полимер поглотителей кислорода [28]. Последний путь может использоваться лишь для кратковременной защиты полимера от окисления при высокой температуре, но непригоден для его защиты в условиях длительного хранения или эксплуатации на воздухе. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

На рис. 3 кинетические кривые поглощения кислорода в ходе окисления полиэтилена при 360°C и различных давлениях кислорода приведены в координатах $\lg(p_0/p)$ — время. Начальные участки кинетических кривых, относящихся к разным давлениям кислорода, в этих координатах переходят в прямые. Покажем, что из этого следует наличие пропорциональности между скоростью и давлением O_2 .

В замкнутом объеме изменение количества кислорода (в молях на килограмм полимера) N_{O_2} связано с изменением его давления — Δp выражением

$$N_{O_2} = V(-\Delta p)/RTm, \quad (31)$$

где V — объем реакционной системы, а m — масса окисляющегося образца. Если скорость поглощения кислорода в ходе реакции пропорциональна его концентрации в полимере ($dN_{O_2}/dt = k_3 [O_2]$), а концентрация O_2 в полимере зависит от его давления над полимером по закону Генри ($[O_2] = \gamma p$), то можно написать:

$$\frac{d}{dt} \left\{ \frac{V(-\Delta p)}{RTm} \right\} = k_3 \gamma p. \quad (32)$$

Перенося p в левую часть, а dt — в правую и интегрируя полученное уравнение от 0 до t и от p_0 до p , получим окончательно:

$$\ln(p_0/p) = RTm \gamma k_3 t / V, \quad (33)$$

т. е. если скорость реакции пропорциональна концентрации кислорода, то кинетическая кривая трансформируется в прямую в рассмотренных выше координатах, причем наклон прямой не зависит от давления кислорода, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 3).

В знаменателе формулы (30) стоит величина k_{ta} , изменение которой с температурой соответствует энергии активации ~ 85 кДж/моль. Быстрый рост знаменателя с температурой должен (при прочих равных условиях) замедлить рост скорости. Действительно, выше 300°C , когда величина δ , входящая в числитель (30), достигает своего стехиометрического предела ($0 \leq \delta_{\max} \leq 2$), скорость окисления полиэтилена слабо растет с температурой. В области температур, переходной между низкими и высокотемпературным окислением, наблюдается более сложная картина: скорость поглощения кислорода при низких давлениях (до 60 мм рт. ст.) убывает, а при более высоких давлениях растет с ростом температуры. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода

при окислении полиэтилена высокой плотности от давления кислорода показана на рис. 4.

В мономерных звеньях многих термостойких полимеров присутствуют небольшие алифатические фрагменты, чаще всего $-\text{CH}_2-$ или $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, наряду с тяжелыми ароматическими или гетероциклическими группами. При действии кислорода в таких полимерах окислению подвергаются в первую очередь эти алифатические группы. Скорость

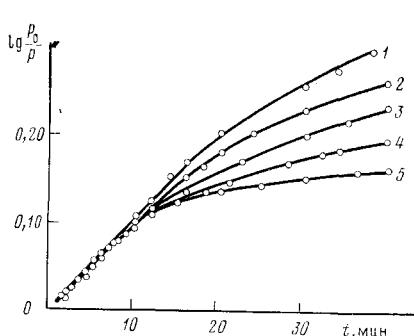


Рис. 3

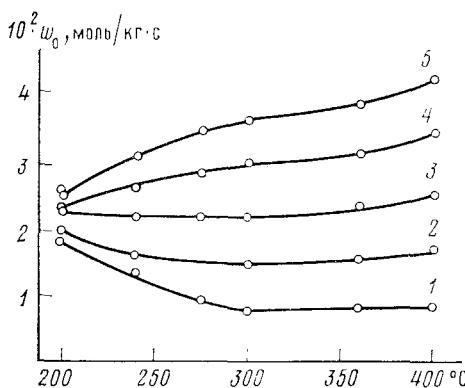


Рис. 4

Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе высокотемпературного окисления полиэтилена (расплав) при 300°C и различных давлениях 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60, 4 — 80, 5 — 100 мм рт. ст. [26]

Рис. 4. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода при окислении полиэтилена от температуры при различных давлениях кислорода [26]; 1—5 — см: подпись к рис. 3

Рис. 5. Поглощение кислорода в ходе окисления полисульфона, содержащего изопропилиденовые фрагменты ($\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2 \sim$) в цепи при 300°C (1), 350°C (2) и 400°C (3); давление кислорода 150 мм рт. ст. [29]

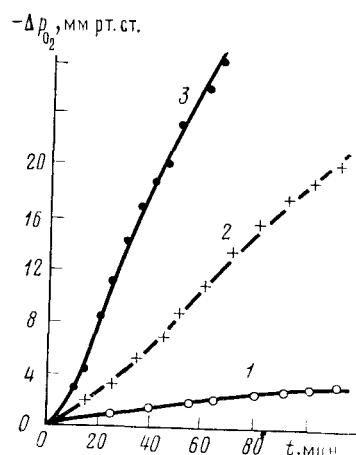


Рис. 5

такого процесса описывается формулой (30), т. е. пропорциональна давлению кислорода, и изменение скорости с температурой соответствует низким энергиям активации, лежащим в интервале 20—80 кДж/моль. В некоторых случаях скорость окисления, убывающая по мере расходования алифатических фрагментов, остается пропорциональной квадрату концентрации сохранившихся групп $-\text{CH}_2-$, что также следует из формулы (30).

Окисление алифатических фрагментов макромолекулы может инициировать окислительную деструкцию ароматических фрагментов, которая в отсутствие групп $-\text{CH}_2-$ протекает при температурах до 350 — 400°C со значительно меньшими скоростями [29]. В работе [30] наблюдалось резкое снижение скорости после израсходования групп $-\text{CH}_2-$,

и высказано предположение, что в результате высокотемпературного окисления группы $-\text{CH}_2-$ в основном переходят в группы $-\text{CO}-$, причем этот процесс не сопровождается деструкцией макромолекулы окисляющегося полимера (полибензоксазола [30]).

Авторы работы [29] наблюдали автокатализитическое развитие процесса окисления полимера (полисульфон, содержащий фениленовые и изопропилиденовые фрагменты) при температурах до 400°C , причем времена автокатализа составляли десятки минут (рис. 5). Такие большие времена автокатализа нельзя объяснить накоплением гидроперекисей, так как время жизни гидроперекиси при столь высоких температурах измеряется долями секунды, а период автокатализитического развития процесса совпадает по порядку величины со временем жизни продукта, ответственного за автокатализ. Чтобы показать существование такой связи, рассмотрим уравнение баланса продукта, ответственного за автокатализ (II):

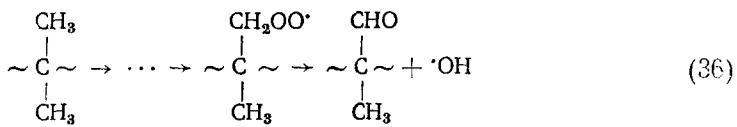
$$\frac{d[\Pi]}{dt} = \kappa w_{O_2} - k_\Pi [\Pi], \quad (34)$$

где w_{O_2} — скорость поглощения кислорода, а κ — выход Π на моль поглощенного O_2 . Полагая в первом приближении $w_{O_2} = \text{const}$, находим:

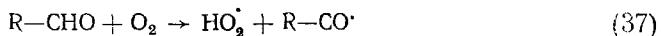
$$[\Pi] = \frac{\kappa w_{O_2}}{k_\Pi} (1 - e^{-k_\Pi t}). \quad (35)$$

Согласно (35), концентрация Π будет отличаться от своего максимального значения, равного $\kappa w_{O_2} k_\Pi^{-1}$, на 10% при $e^{-k_\Pi t} = 0,1$, или при $t = 2,3 k_\Pi^{-1}$ и на 1% при $t = 4,6 k_\Pi^{-1}$, а время жизни Π равно k_Π^{-1} [27].

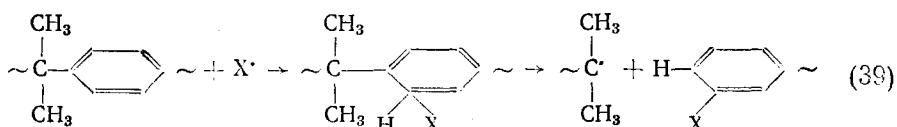
Автокатализ при высокотемпературном окислении полимеров может быть связан с образованием альдегидных групп [29]:



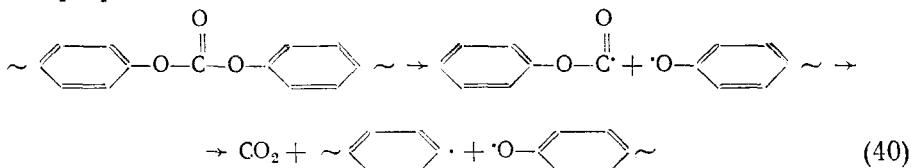
Окисление альдегидных групп может служить добавочным источником свободных радикалов [31]:



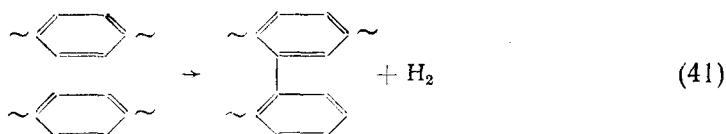
Окисление полимеров, не содержащих алифатических групп, протекает со значительно меньшими скоростями. Механизм взаимодействия таких полимеров с кислородом установлен недостаточно надежно. Кроме реакций отрыва атомов H от ароматических ядер с последующим присоединением к образовавшимся макрорадикалам кислорода и низкомолекулярных радикалов возможны реакции типа [32]:



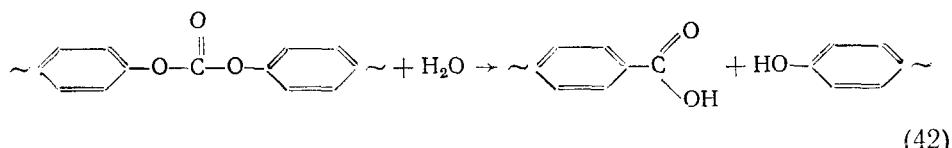
Были предложены реакции разрыва главной цепи на два макрорадикала [33]:



и реакции непосредственного соединения двух ароматических ядер с образованием молекулы водорода [34]:



Вода, образующаяся на различных стадиях высокотемпературного окисления гетероцепочных полимеров, может принимать участие в реакциях, приводящих к разрыву полимерной цепи [35]:



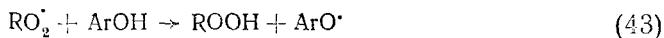
Кроме радикалов $\cdot\text{OH}$, в реакциях окисления полимеров, протекающих при высоких температурах, могут принимать участие и другие низкомолекулярные радикалы: $\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{OO}^\cdot$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ и т. п. При этом более реакционноспособные радикалы участвуют главным образом в реакциях передачи цепи, а менее реакционноспособные — в реакциях обрыва цепи.

IV. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, ЛЕЖАЩИЕ В ОСНОВЕ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

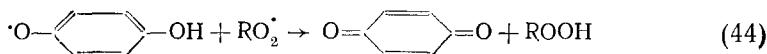
Возможны два принципиально различных пути стабилизации свойств полимерного материала, в процессе термоокислительной деструкции: снижение общей скорости реакции окисления и устранение отдельных нежелательных последствий данной реакции, например окраски, появляющейся в результате накопления в окисляющемся полимере тех или иных хромофорных групп.

Как указывалось выше, окисление органических веществ молекулярным кислородом является цепной свободно-радикальной реакцией с вырожденным разветвлением цепи, т. е. с таким разветвлением, причиной которого служат реакции промежуточных продуктов, образующихся в основной цепной реакции. Общую скорость цепной реакции можно уменьшать либо повышая скорость обрыва цепи, либо разрушая промежуточные продукты, участвующие в разветвлении.

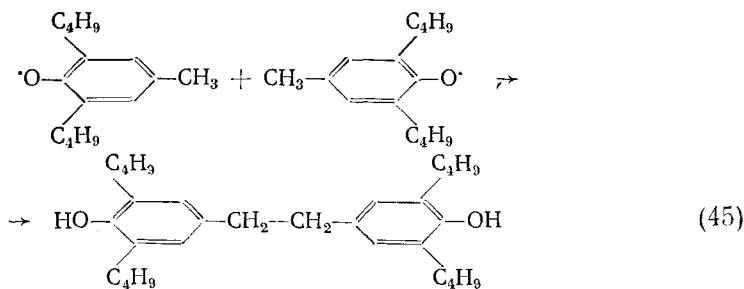
В 1947 г. Болланд и Тен Хейв [36, 37] предложили и обосновали следующий механизм обрыва цепи реакции окисления фенольными антиоксидантами: молекула фенола реагирует с перекисным радикалом, отдавая ему атом водорода; при этом образуется молекула гидроперекиси и малоактивный свободный радикал, не способный к продолжению цепи:



Вопрос о дальнейшей судьбе малоактивного феноксильного радикала явился объектом большого числа исследований [36—46]. Среди продуктов превращения антиоксиданта найдены различные вещества, образующиеся в результате димеризации феноксильных радикалов, а также соединения хиноидной структуры, которые могут образовываться при окислении и диспропорционировании этих радикалов. Так, антиоксидант гидрохинон превращается в хинон, по-видимому, в результате взаимодействия первичного радикала ArO^\cdot со вторым перекисным радикалом [37]:



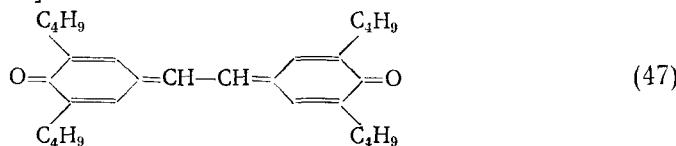
Возможно, что образование хинона является результатом диспропорционирования двух оксифеноксильных радикалов [38] или их реакции с молекулой кислорода. В случае распространенного антиоксиданта 2,6-ди-*тетр*-бутил-4-метилфенола (ионола) известны продукты димеризации первичного радикала [39—41]:



продукты взаимодействия перекисного и феноксильного радикалов [39]:



и продукты дальнейшего превращения веществ, образующихся при димеризации ArO^\cdot [39, 41]:



Однако большая часть феноксильных радикалов, образующихся из этого ингибитора в условиях обычного (неинициированного) окисления полипропилена, вступала в реакции между собой, образуя интенсивно окрашенные продукты большой молекулярной массы. При дальнейшем окислении эти продукты расходовались [42]. Радикалы могут также участвовать в реакции передачи цепи [43, 44]:



Для обрыва цепи ароматическими аминами в [43, 47] предложена схема, аналогичная (43):



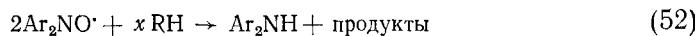
В 1954 г. Бузер и Хаммонд [48, 49] предложили другой механизм обрыва цепи, согласно которому молекула антиоксиданта первоначально обратимо присоединяет перекисный радикал, образуя комплекс. Этот комплекс реагирует со вторым перекисным радикалом, образуя неактивный продукт:



Механизм, предложенный Бузером и Хаммондом, подвергся критике со стороны многих исследователей [46, 50, 51]. Было показано, что «обычные» ингибиторы окисления — фенолы и ароматические амины — обрывают цепи окисления в соответствии с уравнениями (43) или (49). Однако позднее было показано, что некоторые малоэффективные антиоксиданты, такие как антрацен или сажа, тормозят окисление полиолефинов, обрываая цепи по механизму Бузера и Хаммонда [48], т. е. катализируя квадратичный (происходящий при взаимодействии двух активных центров) обрыв цепи окисления [52, 53].

Интересно, что фенолы и амины, которые с большими скоростями реагируют с перекисными радикалами, совсем или почти совсем не взаимодействуют с алкильными радикалами (R^\cdot). Так, Долгоплоск с сотр. [54] показали, что в отсутствие кислорода фенолы и вторичные ароматические амины не тормозят полимеризацию стирола и ряда других мономеров и лишь слабо тормозят полимеризацию аллил- и винил-акетата, в присутствии кислорода эти же фенолы и амины эффективно ингибируют полимеризацию всех перечисленных мономеров. Аналогичные наблюдения описаны в [55]. Васильев [56] показал, что в отсутствие кислорода антиоксидант 2,6-ди-трет-бутилфенол не расходуется в среде этилбензола, содержащего инициатор.

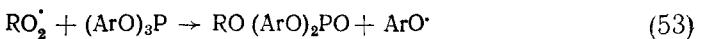
При взаимодействии молекулы фенола или амина с перекисным радикалом образуется, согласно (43) или (49), молекула гидроперекиси или гидроперекисная группа, в дальнейшем способная распасться на два свободных радикала. Для устранения этого побочного эффекта предлагалось [57] использовать в качестве антиоксидантов малоактивные свободные радикалы. Однако на практике такие радикалы оказались малоактивными антиоксидантами, так как концентрация алкильных радикалов в окисляющемся веществе чрезвычайно мала по сравнению с концентрацией перекисных радикалов, а «малоактивные» нитроксильные радикалы при больших концентрациях, необходимых для стабилизации, принимают заметное участие в инициировании процесса окисления [58]. В тех случаях, когда такие радикалы все же эффективно тормозили окисление, оказалось, что они предварительно восстанавливаются в соответствующие ароматические амины [59]:



При этом процессе на два «стабильных» радикала образуется одна молекула амина; кроме того, реакция (52) сопровождается деструкцией полимера, поэтому выгоднее вносить в полимер не $\text{Ar}_2\text{NO}^\cdot$, а соответствующий ароматический амин.

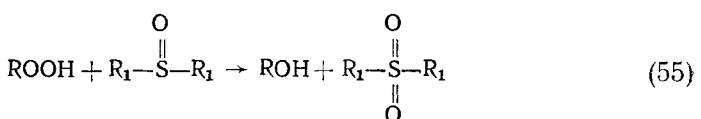
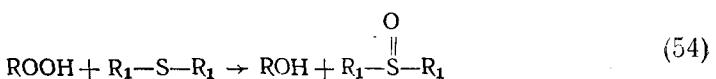
Аналогично «стабильным» радикалам ведут себя хиноны. Так, бензохинон при нагревании в среде углеводорода медленно превращается в смесь гидрохинона и его моно- и диэфиры, которые и оказываются настоящими ингибиторами [60]. Высказывалось [61] также мнение о том, что хиноны тормозят окисление, реагируя с радикалами R^\cdot .

Обрывать цепи окисления способны также ароматические фосфиты. Механизм действия соединений этого класса, по-видимому, чрезвычайно сложен: они способны гидролизоваться, образуя фенолы; восстанавливать перекиси и непосредственно взаимодействовать с перекисными радикалами. Для последней реакции предложена следующая схема [62, 63]:

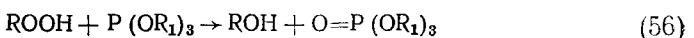


По механизму разрушения промежуточных продуктов окисления замедляют процесс органические сульфиды (тиоэфиры) и фосфиты (эфиры фосфористой кислоты).

Возрастание скорости разложения гидроперекисей в присутствии органических сульфидов впервые описали авторы работ [64, 65]. Они показали, что с наибольшей скоростью реагируют с гидроперекисями чисто алифатические сульфиды, медленнее — смешанные, и практически совсем не реагируют ароматические. В том же порядке изменяются антиокислительные свойства этих сульфидов при окислении белого масла. Как в ходе окисления, так и при взаимодействии с гидроперекисями сульфиды сначала переходят в сульфоксиды, а затем в сульфоны по схеме:



Эти наблюдения многократно подтверждены в работах других авторов (см. например [66, 67]). Выход свободных радикалов в реакциях между гидроперекисями и сульфидами, по данным [68], чрезвычайно низок и не превышает 10^{-3} радикала на молекулу прореагировавшей гидроперекиси [68]. По аналогичному механизму взаимодействуют с гидроперекисями и органические фосфиты [63]:



Некоторые фосфиты, например дифенилизооктилфосфит как восстановители гидроперекисей значительно превышают по своей эффективности органические сульфиды [69].

V. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ИНГИБИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Восстановители гидроперекисей редко используются в качестве индивидуальных антиоксидантов полимерных материалов [70], а обычно применяются в смеси с веществами, обрывающими цепи окисления — ингибиторами окисления в узком смысле этого слова. Однако последние используются в качестве как индивидуальных антиоксидантов, так и основных компонентов смесевых антиоксидантов. Оба этих случая будут рассмотрены ниже.

В качестве ингибиторов окисления используются, как указывалось выше, главным образом фенолы и вторичные ароматические амины, вещества общей формулы IН. Благодаря своей высокой реакционной способности ингибиторы окисления, внесенные в окисляющийся полимер,

принимают участие во всех стадиях реакции окисления: зарождении, продолжении, разветвлении и обрыве цепи, вступают в реакции со всеми типами свободных радикалов, образующихся в окисляющемся веществе. Первичные продукты превращения ингибиторов могут вступать в дальнейшие реакции. Все это делает механизм ингибионного окисления чрезвычайно сложным. Ниже под механизмом ингибионного окисления мы будем понимать минимальный набор основных стадий этого процесса, достаточный для количественного описания наблюдавшихся закономерностей.

Главной стадией реакции ингибионного окисления, на которой основано торможение процесса окисления, является обрыв цепи:



Радикалы I^\cdot , образующиеся в этой реакции, могут участвовать в реакции передачи цепи, взаимодействуя с окисляющимся веществом по схеме:



Если бы реакция (58) являлась единственным путем расходования малоактивных радикалов I^\cdot , то они рано или поздно накопились бы в окисляющемся веществе в такой концентрации, что скорость реакции (57) сравнялась бы со скоростью реакции (58). При этом на каждый обрыв цепи приходился бы один акт зарождения цепи с участием радикала I^\cdot , т. е. ингибитор перестал бы влиять на скорость реакции.

Учет реакции радикалов I^\cdot с алкильными радикалами R^\cdot не исправляет положения: концентрация радикалов R^\cdot в окисляющемся полимере ничтожна по сравнению с концентрацией RO_2^\cdot . Благодаря высокой вязкости среды и практической неподвижности макрорадикалов R^\cdot и RO_2^\cdot скорости реакций молекул IH и радикалов I^\cdot с макрорадикалами будут определяться частотой встречи реагирующих частиц, вследствие чего различие в реакционной способности различных веществ с радикалами полимера становится незначительным. Константы скоростей реакций макрорадикалов с молекулами ингибиторов и малоактивными радикалами в полистироле, например, различаются между собой не более чем в 10—15 раз [71].

Примем для определенности, что константа скорости реакции



превышает константу скорости реакции (57) в 10 раз, а концентрация радикалов R^\cdot составляет 0,01 концентрации RO_2^\cdot . В этом случае скорость расходования ингибиторных радикалов I^\cdot станет равной скорости их образования лишь при $[\text{I}^\cdot]/[\text{IH}] = 10$, т. е. после того, как почти весь ингибитор перейдет в ингибиторные радикалы. Таким образом, реакция (59) не может достаточно эффективно уводить радикалы I^\cdot из окисляющегося полимера.

При тех же отношениях констант скоростей и концентраций радикалов реакция:



будет протекать со скоростью, равной скорости образования I^\cdot при $[\text{I}^\cdot]/[\text{IH}] \geq 0,1$. В результате реакции (60) из малоактивного радикала I^\cdot и активного RO_2^\cdot образуется в низкомолекулярной среде хинолидная перекись (46) [39, 72], а в полимере — перекисная группа, «пришитая» к полимерной цепи. Распад такой перекисной группы приведет

к образованию двух новых радикалов, по-видимому, более активных, чем их предшественники. При достаточно высоких температурах, при которых осуществляется переработка полимеров, перекисные группы будут распадаться почти мгновенно, т. е. реакция (60) может привести к превращению малоактивного радикала Γ в активный RO^{\cdot} .

Кроме достаточно высокой константы скорости реакции обрыва цепи (57), для того чтобы данное вещество эффективно тормозило окисление полимера, необходимо, таким образом, чтобы при обрыве цепи образовался малоактивный радикал Γ^{\cdot} и чтобы радикалы Γ^{\cdot} достаточно быстро расходовались в реакциях, в которых полимер не принимает участия, например, в реакциях рекомбинации или диспропорционирования (типа (45)):



Действительно, согласно данным [73], концентрации ингибиторных радикалов, образующихся при ингибионном окислении полипропилена, при начальных концентрациях ингибиторов $(7 \div 9) \cdot 10^{-2}$ моль/кг не превышают $1 \cdot 10^{16} \text{ г}^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/кг, т. е. составляет меньше одной сотой от величины концентрации ингибитора. Следовательно, существенную роль в расходовании ингибиторных радикалов играют именно такие реакции.

В работе [74] показано, что концентрация ингибиторных радикалов (измеряемая в этой работе с точностью до неизвестного множителя) пропорциональна квадратному корню из скорости расходования ингибитора, т. е.

$$[\Gamma] = \text{const} \left(-\frac{d[H]}{dt} \right)^{1/2}, \quad (62)$$

что согласуется с механизмом расходования радикалов Γ^{\cdot} в реакциях рекомбинации или диспропорционирования, когда:

$$d[\Gamma]/dt = -d[H]/dt - k_s [\Gamma]^2. \quad (63)$$

Полагая, что при достижении стационарной концентрации Γ^{\cdot} величина $d[\Gamma]/dt = 0$, получаем для $[\Gamma]$ выражение вида (62).

Перейдем к рассмотрению закономерностей ингибионного окисления. На рис. 6 приведены кривые поглощения кислорода в ходе окисления полипропилена при 260°C в отсутствие и в присутствии ингибитора, кривые изменения суммарного давления в реакционном сосуде и количества летучих продуктов деструкции полимера, выделившихся в ходе окисления. Из рис. 6 видно, что ингибитор (в данном случае 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол), известный также под названием «антиоксидант 22-46», лишь задерживает на некоторое время начало быстрого процесса, характеризующегося большой скоростью поглощения кислорода и одновременно большой скоростью образования летучих продуктов деструкции [75]. Промежуток времени, протекающий от начала реакции до перехода ее в эту быструю стадию, носит название периода индукции. В отсутствие ингибитора период индукции невелик и при высоких температурах измеряется долями секунды, ингибитор удлиняет эту величину, иногда в сотни и тысячи раз.

При переходе реакции окисления в быструю стадию молекулярная масса и определяемые ею свойства полимера быстро, «катастрофически» изменяются, полимерный материал становится непригодным для практического использования, изделия из него разрушаются. Поэтому в даль-

нейшем нас будут интересовать только процессы, протекающие во время периода индукции.

Кривые зависимости периода индукции от концентрации ингибитора при разных температурах приведены на рис. 7. Видно, что до некоторой критической концентрации ингибитор практически не влияет на величину периода индукции окисления; выше этой величины период индукции растет с концентрацией ингибитора. Критическая концентрация ингибитора быстро растет с температурой, тогда как наклон кривых зависимости периода индукции от концентрации уменьшается. Около 280—

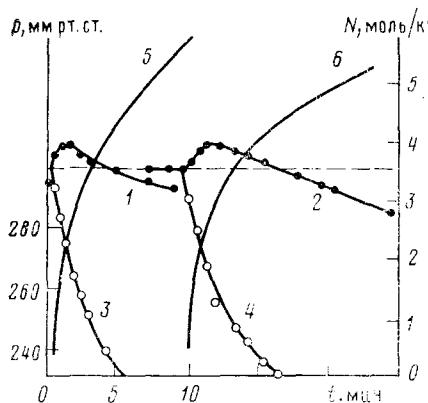


Рис. 6

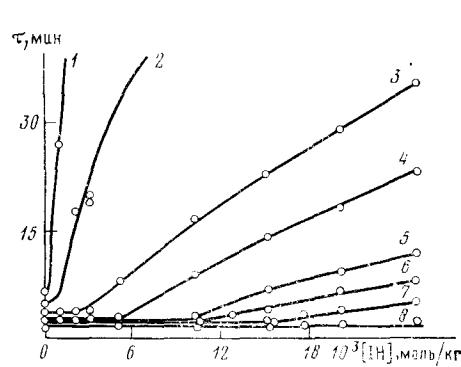


Рис. 7

Рис. 6. Изменение суммарного давления в реакционной системе при окислении полиэтилена без ингибитора (1) и в присутствии 0,1 моль/кг 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) (2); 3 и 4 — изменение парциального давления кислорода, 5 и 6 — образование летучих продуктов (N , моль/кг) при 260°C и 300 мм рт. ст.; пунктир — исходное давление [75]

Рис. 7. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена от концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) при 200 (1), 220 (2), 230 (3), 240 (4), 250 (5), 260 (6), 265 (7) и 270°C (8); 300 мм рт. ст. [76]

290°C, т. е. при температурах, при которых механизм окисления изменяется, «обычные» антиоксиданты перестают тормозить окисление. При этих температурах критические концентрации таких антиоксидантов вырастают до нескольких десятых долей моля на килограмм, что составляет от 3 до 10 масс.% и даже больше. Очевидно, что применение столь высоких концентраций антиоксидантов недопустимо по самым различным причинам, начиная от стоимости и кончая их сильным влиянием на свойства полимерного материала.

Во время периода индукции окисления полимер не остается неизменным. Во-первых, в нем расходуется антиоксидант (ингибитор). Как видно из рис. 8, кривая расходования ингибитора в окисляющемся полипропилене может быть трансформирована в прямую в координатах $\lg([IH]/[IH]_0)$ — время. В таких координатах спрямляются, как известно (см. например, [27]), кинетические кривые реакции первого порядка, описываемые также выражениями:

$$-\frac{d[H]}{dt} = k[H], \quad (64)$$

$$[H] = [H]_0 e^{-kt}. \quad (65)$$

Если бы мы увеличили на рис. 8 масштаб по оси ординат, было бы видно, что медленный процесс расходования ингибитора, подчиняющийся до некоторого момента закону первого порядка, в конце периода индукции резко ускоряется. Вслед за этим сильно возрастает скорость поглощения кислорода, т. е. период индукции заканчивается. Ускорение расходования ингибитора происходит в тот момент, когда его концентрация становится ниже упомянутой выше критической концентрации. Обозначая часть периода индукции от момента достижения критической

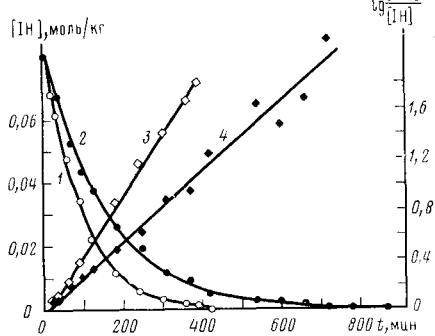


Рис. 8

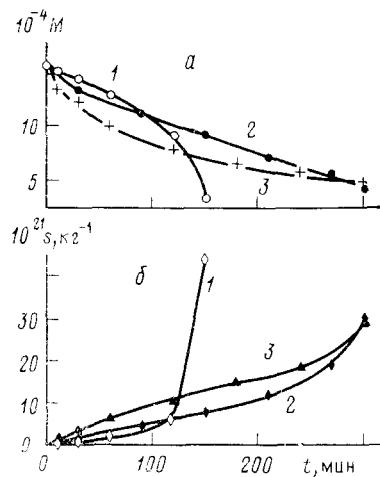


Рис. 9

Рис. 8. Изменение концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) во время периода индукции окисления полипропилена (1); то же в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида (2); 3 и 4 — то же в координатах реакции первого порядка

Рис. 9. Изменение молекулярной массы (а) и числа разрывов полимерной цепи (б) во время периода индукции ингибированного окисления полипропилена при 200°С и 300 мм рт. ст.; начальные концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) равны: 1 — 0,004; 2 — 0,025; 3 — 0,0625 моль/кг

концентрации до начала быстрой реакции τ_{kp} и полагая, что за время $\tau - \tau_{kp}$ концентрация ингибитора снижается от $[IH]_0$ до $[IH]_{kp}$, после подстановки соответствующих величин в (65) и логарифмирования полученного выражения находим формулу, связывающую величину периода индукции с концентрацией ингибитора в исходном полимере [77, 78]

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k} \ln \frac{[IH]_0}{[IH]_{kp}}. \quad (66)$$

Формула (66) хорошо описывает экспериментальную зависимость периода индукции окисления полимеров от начальной концентрации ингибитора во всех случаях, когда продукты превращения ингибитора слабо влияют на скорость окисления. Логарифмическая зависимость периода индукции от концентрации ингибитора эмпирически установлена в работах Розенвальда [79], изучавшего окисление бензина.

Как видно из рис. 8, при внесении в полимер, содержащий ингибитор окисления, вещества, восстанавливающего гидроперекисные группы (ди-додецилсульфида, $(C_{10}H_{21})_2S$), первый порядок расходования ингибитора сохраняется, однако абсолютная величина константы скорости расходования ингибитора снижается [80].

Во время периода индукции окисления полимер не остается неизменным. Молекулярная масса полимера во время периода индукции окисления снижается, причем при достаточно высоких концентрациях ингибитора, в несколько раз превышающих критическую величину, между скоростью деструкции полимерных цепей и концентрацией ингибитора существует приблизительно линейная зависимость, нарушающаяся лишь тогда, когда концентрация ингибитора уменьшается приблизительно до удвоенного значения критической концентрации, после чего скорость деструкции резко возрастает [81] (рис. 9). Восстановители гидроперекисных групп, за небольшим исключением [69], не снижают скорости деструкции полимера. Таким же образом зависит от концентрации ингибитора скорость поглощения кислорода [82].

Во время периода индукции ингибированного окисления полиэтилена и полипропилена образуются летучие продукты, в частности мономеры [74, 83], однако скорости их образования невелики ($\sim 10^{-9}$ моль/кг·с при 200°C) и при достаточно больших концентрациях ингибитора не зависят ни от концентрации ингибитора [74, 83], ни от давления кислорода [74].

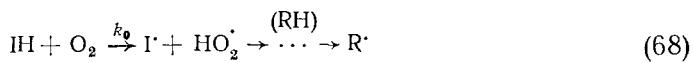
Таким образом, как это указывалось еще в первых работах по ингибированному окислению [84], антиоксиданты не останавливают процесс окисления полимера и сопровождающие его деструкционные процессы, а лишь сильно снижают их скорости.

Согласно первоначальной теории действия ингибиторов окисления, ингибитор обрывает кинетическую цепь реакции и сам расходуется в этом процессе [85]. Скорость расходования ингибитора описывается выражением

$$-\frac{d[\text{IH}]}{dt} = \frac{1}{j} w_n, \quad (67)$$

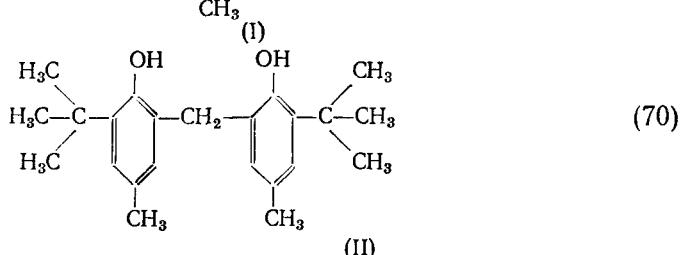
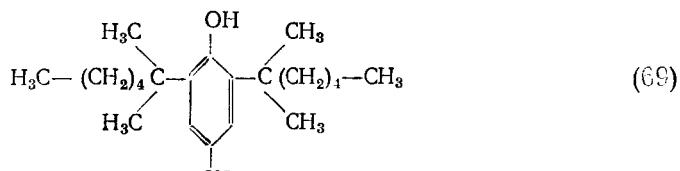
где w_n — скорость зарождения цепи, а j — стехиометрический коэффициент ингибирования, т. е. число свободных радикалов, уничтожаемых одной молекулой ингибитора.

Сравнивая (66) и (67), нетрудно заметить, что опытное и теоретическое уравнения совпадут, если положить $w_n = k[\text{IH}]$, т. е. если скорость зарождения цепи пропорциональна концентрации ингибитора, что можно объяснить только участием ингибитора в реакции зарождения цепи [86, 87]. Ароматические амины и алкилированные фенолы, используемые в качестве ингибиторов, обладают значительно более высокой реакционной способностью, чем защищаемый ими полимер, не только по отношению к перекисным радикалам, но и по отношению к молекулярному кислороду. По этой причине реакция:



уже при небольших (докритических) концентрациях ингибитора протекает со скоростями, превышающими скорость зарождения цепи без участия ингибитора, т. е. реакций (1) — (3) [77, 78, 80].

Различие в константах скорости реакции (68) может служить одной из причин различия в антиокислительной эффективности между ингибиторами, принадлежащими к одному и тому же классу веществ. Однако даже очень близкие по своей химической природе вещества могут очень сильно различаться по своей антиокислительной эффективности. Так, в работе [77] показано, что алкилфенолы (I) и (II)



при равных концентрациях фенольных гидроксилов различаются по длительности периодов индукции окисления полипропилена в десятки раз. Можно было думать, что это связано с различием в реакционной способности гидроксилов (I) и (II), однако эксперимент показал, что различие носит качественный характер: внесение в полимер, содержащий постоянную концентрацию (II), переменных концентраций (I) приводило к снижению периода индукции окисления полимера тем большему, чем выше концентрация (I), хотя суммарная концентрация ингибиторов при таком внесении второго ингибитора возрастала (рис. 10).

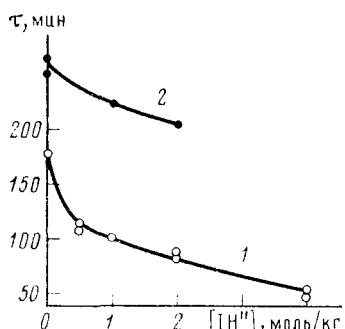


Рис. 10. Зависимость периода индукции окисления полипропилена, содержащего 0,01 (1) и 0,02 моль/кг (2) ингибитора (II) от концентраций ингибитора (I); 200°C, кислород, 300 мм рт. ст. [77]

При внесении в окисляющийся полимер наряду с ингибиторами восстановителя гидроперекиси (дидецилсульфида) качественное различие между (I) и (II) исчезало: так же, как и в случае, изображенном на рис. 7, для ингибитора (I) в присутствии сульфида появлялись изгибы на кривой зависимости периода индукции от концентрации, выше которых величины периода индукции быстро возрастали (рис. 11) [80], а кривые расходования ингибитора приобретали форму кривых первого порядка по ингибитору (рис. 12).

В связи с таким поведением ингибитора (I) различие нельзя было объяснить и предположением о значительно большей скорости прямого окисления (I) по сравнению с (II) (реакции (68)). Было высказано предположение о том, что различие между монофенолом (I) и бифенолом (II) связано именно с различием в числе активных функциональных групп, участвующих в обрыве цепи [77, 80, 88].

Свободные радикалы в окисляющемся веществе появляются и исчезают парами. Пара радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси

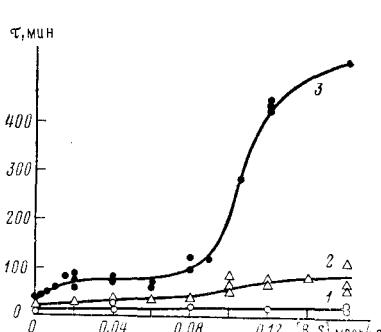


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ингибитора (I) в отсутствие сульфида (1) и в присутствии дидецилсульфида (R_2S), 0,04 моль/кг (2) и 0,08 моль/кг (3). Кислород, 300 мм рт. ст., 200° [80]

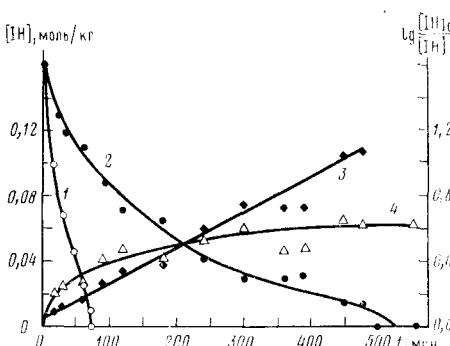
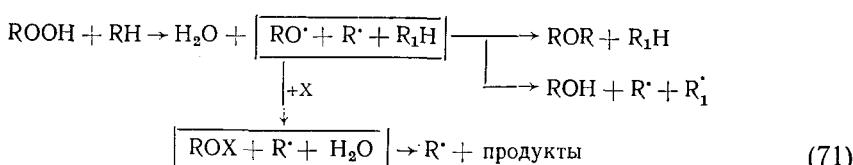


Рис. 12

Рис. 12. Кривые расходования ингибитора (I) во время периода индукции окисления полипропилена: 1 — без сульфида, 2—4 — в присутствии 0,08 моль/кг дидецилсульфида: 2 — в обычных координатах, 3 — в координатах $lg [IH]_0/[IH]$ — время, 4 — испарившийся из окисляющегося образца ингибитор; 200° С, кислород, 300 мм рт. ст. [80]

кисной группы, с большой вероятностью рекомбинирует, вследствие чего выход свободных радикалов в этой реакции невелик (см. выше схему (18)). Гипотетическая частица X, которая могла бы уничтожить лишь один из радикалов пары, сделала бы невозможной реакцию рекомбинации для второго из них:



В случае, если выход радикалов из клетки в отсутствие частицы X превышает единицу, внесение X снизит выход свободных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисной группы (и вообще любого источника радикалов). Если же этот выход меньше единицы, вещество X будет повышать выход свободных радикалов.

Для приближенной количественной оценки возможного эффекта примем, что рекомбинация частиц в клетке происходит настолько быстро, что в реакции могут принимать участие только те молекулы X, которые находились в клетке в момент ее образования. Если принять объем клетки равным $(10 \text{ \AA})^3 = 10^{-24} \text{ л}$, то в одном литре полимера будет содержаться 10^{24} клеток; при внесении в полимер вещества X в концентрации 0,01 моль/л = $6 \cdot 10^{21} \text{ л}^{-1}$ лишь 0,6% клеток будут содержать частицы X, и, если во всех этих клетках выход радикалов изменится от первоначального значения δ_0 до 1, то наблюдаемый выход радикалов в присутствии X составит $\delta_0 + 0,006(1 - \delta_0)$, что будет заметно отличаться от первоначального значения (т. е. δ_0) лишь в случае, если это значение не превышает 10^{-2} .

Реальные ингибиторы, очевидно, отличаются от рассмотренного выше вещества X. При реакции между ингибитором и активным радикалом образуется малоактивный радикал Γ' , способный к рекомбинации со вто-

рым радикалом радикальной пары; однако меньшая активность радикала Γ по сравнению с RO^\cdot или R' , а также увеличение среднего расстояния между радикалами после каждого акта реакции приведет к изменению выхода радикалов из клетки в случае, если в нее попадает молекула ингибитора. Очевидно, что с увеличением числа активных функциональных групп в молекуле ингибитора будет расти вероятность одновременного взаимодействия молекулы ингибитора с обоими радикалами пары, т. е. бифенол не должен увеличивать выход радикалов из клетки или должен увеличивать его гораздо слабее, чем монофенол.

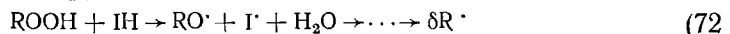
Увеличение выхода свободных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисных групп полипропилена, под влиянием ингибиторов наблюдал Пудов [89, 90]. Им было показано, что в отсутствие ингибитора выход радикалов на одну раславшуюся гидроперекисную группу составляет $\sim 10^{-2}$, и наличие заметного эффекта при внесении в полимер ингибиторов не противоречит приведенным выше оценкам. Наоборот, выход свободных радикалов при разложении низкомолекулярных перекисей или азосоединений составляет от 0,2 до 1, поэтому попытки изменить этот выход с помощью ингибиторов оказались неудачными [91].

Аналогично моно- и бифенолам различаются по своей эффективности моно- и диамины. При изучении в сопоставимых условиях диамины значительно превышают по своей антиокислительной эффективности моноамины [92].

Наличие двух групп OH в молекуле фенола является необходимым, но не достаточным условием одновременного попадания двух фенольных гидроксилов в клетку, содержащую радикальную пару. Необходимо также, чтобы при наиболее вероятных конформациях молекулы бифенола эти группы находились рядом друг с другом.

В работе [93] для определения относительного расположения групп OH использовались инфракрасные спектры. Сближение двух групп OH приводит к появлению водородной связи O—H...O—H, которой отвечает полоса поглощения при 3440 — 3460 см^{-1} в разбавленных растворах бифенола. Образованию водородной связи между гидроксилом и системой π -электронов соседнего ароматического ядра соответствует полоса при 3520 — 3550 см^{-1} , свободному гидроксили — при 3630 — 3660 см^{-1} [94]. Опыты, описанные в [93], показали, что только те бифенолы являются эффективными антиоксидантами, в молекулах которых гидроксильные группы образуют водородную связь между собой, т. е. в основной конформации расположены близко одна к другой. Ингибитор 2,2'-диокси-3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифенил, отличающийся от ингибитора (II) только отсутствием группы $—CH_2—$ между ядрами, имеет единственную конформацию с водородными связями OH... π , при которой гидроксили удалены друг от друга, и по этой причине оказывается малоэффективным антиоксидантом. Эффективность антиоксиданта (II) сильно снижается также при замене одного гидроксила на эфирную группу [95].

Второй возможный механизм влияния ингибитора на выход свободных радикалов, образующихся из гидроперекисной группы — прямое взаимодействие этой группы с молекулой ингибитора [96, 97]:



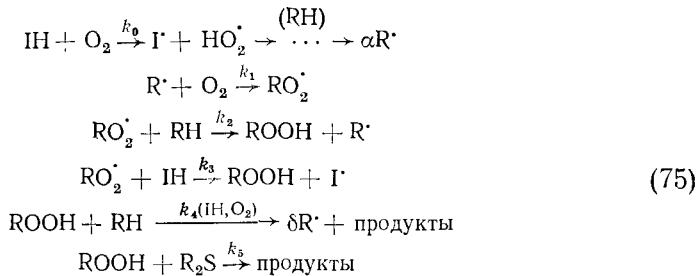
Зависимость выхода свободных радикалов от концентрации гидроперекиси (независимо от механизма) можно представить в виде ряда

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [IH] + \delta_{ii} [IH]^2 + \dots \quad (73)$$

или, в случае небольших концентраций ингибитора,

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [IH]. \quad (74)$$

Таким образом, процесс окисления, протекающий при достаточно большой концентрации ингибитора, когда можно пренебречь стадиями зарождения цепи (1)–(3) и квадратичного обрыва цепи (10)–(12), можно описать следующим набором стадий [80]:



Из схемы (75) вытекают следующие уравнения баланса R^\cdot , RO_2^\cdot и ROOH :

$$\frac{d[\text{R}^\cdot]}{\alpha t} = d[k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] + k_2 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{RH}] + \delta k_4 [\text{ROOH}] [\text{RH}] - k_1 [\text{R}^\cdot] [\text{O}_2]], \tag{76}$$

$$\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = k_1 [\text{R}^\cdot] [\text{O}_2] - k_2 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{RH}] - k_3 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{IH}], \tag{77}$$

$$\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{RH}] + k_3 [\text{RO}_2^\cdot] [\text{IH}] - k_4 [\text{ROOH}] [\text{RH}] - k_5 [\text{ROOH}] [\text{R}_2\text{S}]. \tag{78}$$

Если процесс протекает при достаточно высокой температуре, когда время жизни гидроперекисных групп мало по сравнению со временем реакции, систему уравнений (76)–(78) можно попытаться решить с помощью метода Боденштейна [98], т. е. пренебрегая скоростями изменения текущих концентраций радикалов и гидроперекиси по сравнению со скоростями их образования и расходования, положить $\frac{d[\text{R}^\cdot]}{dt} = 0$, $\frac{d[\text{RO}_2^\cdot]}{dt} = 0$ и $\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = 0$. При этом система дифференциальных уравнений (76)–(78) перейдет в систему алгебраических уравнений, решение которой легко находится обычными методами. При этом условии из уравнения (78) вытекает связь между стационарными концентрациями перекисных радикалов и гидроперекисных групп:

$$[\text{ROOH}] = \frac{k_2 [\text{RH}] + k_3 [\text{IH}]}{k_4 [\text{RH}] + k_5 [\text{R}_2\text{S}]} [\text{RO}_2^\cdot]. \tag{79}$$

Подставляя найденное выражение $[\text{ROOH}]$ в (76) и решая полученное уравнение совместно с (77), находим значение стационарной концентрации перекисных радикалов:

$$[\text{RO}_2^\cdot]_{\text{ст}} = \alpha k_0 [\text{IH}] [\text{O}_2] \cdot \left[k_3 [\text{IH}] - \frac{\delta k_4 [\text{RH}] (k_2 [\text{RH}] + k_3 [\text{IH}])}{k_4 [\text{RH}] + k_5 [\text{R}_2\text{S}]} \right]^{-1}. \tag{80}$$

Стационарная концентрация RO_2^\cdot будет конечной величиной (т. е. реакция ингибионного окисления полимера будет стационарна) только в том случае, если концентрация антиоксиданта будет превышать некоторую величину $[\text{IH}]_{\text{кр}}$:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = \delta k_2 k_4 [\text{RH}]^2 \cdot \{(1-\delta) k_3 k_4 [\text{RH}] + k_3 k_5 [\text{R}_2\text{S}]\}^{-1}. \tag{81}$$

Величина $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ представляет собой критическую концентрацию ингибитора. При $[\text{IH}] < [\text{IH}]_{\text{кр}}$ $d[\text{RO}_2^\cdot]/dt$ будет неограниченно расти, т. е. принятый нами метод Боденштейна не применим [99]. Физический смысл критической концентрации состоит в том, что ниже критической концентрации ингибитора процесс окисления протекает с самоускорением (нестационарно) до тех пор, пока рост скорости не будет ограни-

чен квадратичным обрывом цепи (реакцией (12)), а выше — стационарно и притом с очень малой скоростью. На кривых зависимости периода индукции окисления от концентрации ингибитора критической концентрации отвечает четкий изгиб, от которого начинается рост периода индукции с концентрацией [100] (см. выше рис. 6).

Подставляя в формулу (81) выражение δ из (74) и полагая $[R_2S] = 0$, получаем квадратное уравнение для определения критической концентрации ингибитора, повышающего вероятность вырожденного разветвления цепи:

$$\delta_i k_3 [IH]_{kp}^2 + (\delta_i k_2 [RH] - (1 - \delta_0) k_3) [IH]_{kp} + \delta_0 k_2 [RH] = 0. \quad (82)$$

При $0 \leq \delta_i < (1 - \delta_0^{1/2})^2 k_3 / k_2 [RH]$ квадратное уравнение (82) имеет два действительных положительных корня, т. е. ингибитор, разветвляющий кинетические цепи, имеет две критических концентрации, а процесс окисления стационарен только в тех случаях, когда концентрация ингибитора лежит в интервале между этими двумя (верхней и нижней) критическими концентрациями. Ингибитор, для которого справедливо приведенное выше соотношение между константами δ_0 , δ_i , k_2 и k_3 представляет собой антиоксидант средней силы [101].

Нижняя (обычная) критическая концентрация неоднократно наблюдалась при окислении низкомолекулярных веществ [102, 103] и полимеров [77, 78, 80, 100]. Верхняя критическая концентрация проявляется в виде резкого увеличения скорости расходования ингибитора выше некоторой его концентрации (рис. 13), которое иногда (не обязательно) резко замедляется после того, как избыток ингибитора сверх верхней критической концентрации израсходуется; в виде резкого «потолка» (рис. 14) или максимума (рис. 15) на кривых зависимости периода индукции от концентрации ингибитора. Если в интервале между нижней и верхней критическими концентрациями скорость деструкции полимера сначала снижается, а затем плавно растет с концентрацией ингибитора, то выше верхней критической концентрации эта скорость резко возрастает [104—106].

Полагая в (82) $k_3 [IH] \ll k_2 [RH]$, т. е. ограничиваясь областью низких концентраций ингибитора, находим приближенное выражение для нижней критической концентрации ингибитора, являющегося антиоксидантом средней силы [101]:

$$[IH]_{kp} = \delta_0 k_2 [RH] \cdot (k_3 - \delta_i k_2 [RH])^{-1}. \quad (83)$$

Скорость расходования ингибитора можно представить в виде суммы скоростей его прямого окисления молекулярным кислородом и реакции с радикалами $R\dot{O}_2$:

$$-\frac{d [IH]}{dt} = k_0 [IH] [O_2] + \alpha k_0 k_3 [IH]^2 [O_2] \times \\ \times \left[k_3 [IH] - \frac{\delta k_4 [RH] (k_2 [RH] + k_3 [IH])}{k_4 [RH] + k_5 [R_2S]} \right]^{-1}. \quad (84)$$

При $[IH] \gg [IH]_{kp}$ второй член в знаменателе (84) мал по сравнению с $k_3 [IH]$, и формула (84) описывает первый порядок расходования ингибитора. Ингибитор, в присутствии которого δ остается приблизительно постоянной, а первый порядок скорости расходования соблюдается даже в отсутствие R_2S , получил название сильного антиоксиданта [80].

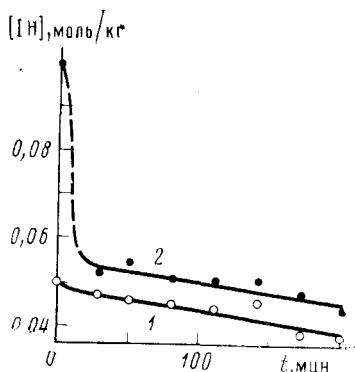


Рис. 13

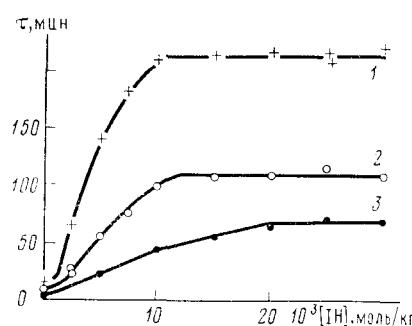


Рис. 14

Рис. 13. Изменение концентрации фенил- β -нафтиламина в начальной стадии периода индукции окисления полипропилена при начальных концентрациях 0,05 (1) и 0,10 моль/кг (2); 200°C, кислород, 300 мм рт. ст. [104]

Рис. 14. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации 2,2'-метилен-бис(4-хлор-6-трет-бутилфенола) при 180 (1), 190 (2) и 200°C (3); кислород, 300 мм рт. ст. [105]

Рис. 15. Зависимость периода индукции окисления инденкумаровой смолы от концентрации 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) при 150 (1) и 180°C (2); кислород, 300 мм рт. ст. [106]

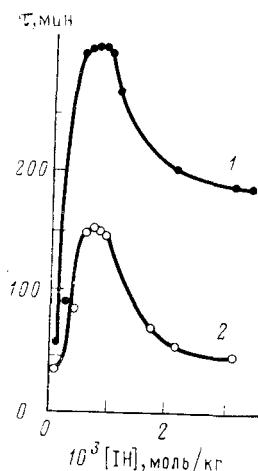


Рис. 15

В случае антиоксиданта средней силы закон расходования можно найти, подставляя в (84) значение δ из (74) ($\delta = \delta_0 + \delta_i [IH]$). Полагая также $[R_2S] = 0$, $k_3 [IH] \ll k_2 [RH]$ и $\delta_0 \ll 1$, получим:

$$-\frac{d [IH]}{dt} = \left[1 + \frac{\alpha k_3}{k_3 - \delta_i k_2 [RH] - \delta_0 k_2 [RH]/[IH]} \right] k_0 [IH] [O_2]. \quad (85)$$

Формулу (85) можно преобразовать к виду:

$$-\frac{d i}{d \theta} = \frac{i^2}{i-1} + \frac{k_3 - \delta_i k_2 [RH]}{k_3}, \quad (86)$$

где

$$i = [IH]/[IH]_{kp} \text{ и } \theta = \alpha k_0 k_3 [O_2] t / (k_3 - \delta_i k_2 [RH]),$$

— безразмерные координаты: концентрация ингибитора и время. Если α велико, а разность $k_3 - \delta_i k_2 [RH]$ мала, последним членом в (86) можно пренебречь, и зависимость скорости расходования ингибитора от его концентрации примет вид:

$$-di/d\theta = i^2 (i-1)^{-1}. \quad (86a)$$

Зависимости, описываемые формулой (86а), показаны на рис. 16. Видно, что, хотя скорость расходования ингибитора изменяется с его концентрацией по сложному закону, минимум этой зависимости лежит высоко над осью абсцисс, вследствие чего отклонения скорости от среднего значения невелики, и в интервале значений i от 1,3 до 4,7 они не превышают 20%, а в интервале $1,5 \leq i \leq 3$ — даже 5,6%. В соответствии с этим, кривые изменения концентрации ингибитора — антиоксиданта средней силы — вблизи критической концентрации близки к прямым.

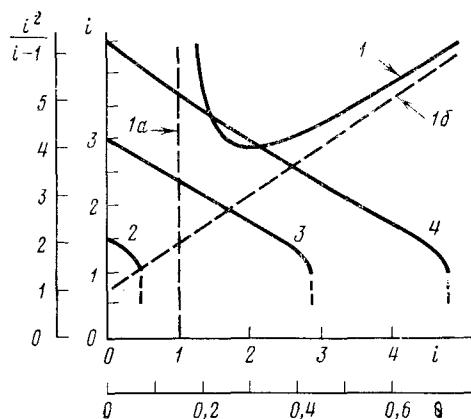


Рис. 16

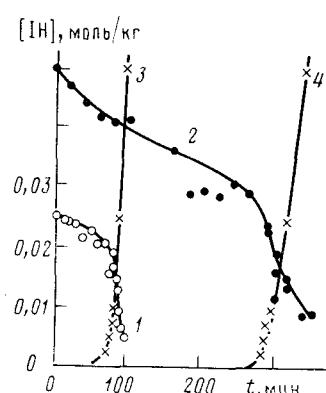


Рис. 17

Рис. 16. Зависимость безразмерной скорости расходования антиоксиданта средней силы $w = i^2/(i-1)$ от его текущей концентрации i (1) и ее асимптоты (1a, 1b); 2—4 — изменение безразмерной концентрации антиоксиданта средней силы во время периода индукции окисления при различных начальных концентрациях, θ — безразмерное время, расчет из работы [101]

Рис. 17. Изменение концентрации ингибитора фенил- β -нафтиламина (1, 2) и поглощения кислорода (3, 4) в ходе окисления полипропилена; 200° С, кислород, 300 мм рт. ст., начальная концентрация ингибитора 0,025 (1, 3) и 0,05 моль/кг (2, 4) [101]

Опытные кривые расходования многих ингибиторов, например фенил- β -нафтиламина [101] (рис. 17) по форме аналогичны расчетным, приведенным на рис. 16.

При $\delta_i > (1 - \delta_0)^{1/2} k_3 / k_2 [\text{RH}]$ уравнение (82) не имеет действительных корней, т. е. ингибитор не имеет критической концентрации. Такой ингибитор не может сделать реакцию окисления стационарной ни при каких концентрациях, т. е. является слабым антиоксидантом. В этом случае система уравнений (75) не может быть решена по методу Боденштейна. Для определения фактора самоускорения реакции окисления полимера, протекающей в присутствии слабого антиоксиданта, можно воспользоваться формулой Семенова [107]:

$$\varphi = (\nu\delta - 1)/\theta, \quad (87)$$

где ν — длина неразветвленной цепи, равная в нашем случае:

$$\nu = 1 + k_2 [\text{RH}] / k_3 [\text{IH}], \quad (88).$$

а θ — время жизни разветвляющего продукта, т. е. при $[\text{R}_2\text{S}] = 0$ величина $\theta = (k_4 [\text{RH}])^{-1}$. Подставляя в формулу (87) значения δ из (74) и из (88), находим:

$$\varphi = \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_3} \left\{ \delta_i k_2 [\text{RH}] - (1 - \delta_0) k_3 + \delta_i k_3 [\text{IH}] + \frac{\delta_0 k_2 [\text{RH}]}{[\text{IH}]} \right\}. \quad (89)$$

Выражение, стоящее в фигурных скобках, представляет собой левую часть уравнения (82), деленную на $[IH]$, и при $\delta_i > (1 - \delta_0)^{1/2} k_3/k_2 [RH]$ положительно при любых значениях $[IH]$. При некоторых средних значениях $[IH]$ можно одновременно пренебречь обоими слагаемыми в скобках (89), содержащими $[IH]$. В этом интервале концентраций скорость поглощения кислорода и других стадий окисления полимера, содержащего слабый антиоксидант, будет описываться экспоненциальным законом $w = w_0 \exp(\phi t)$ с постоянной ϕ .

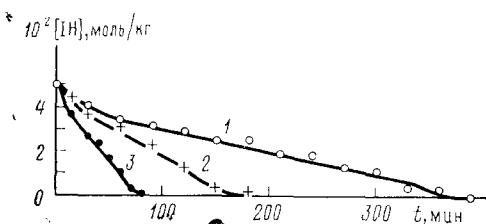


Рис. 18

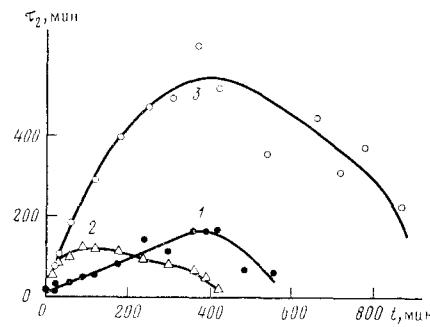


Рис. 19

Рис. 18. Изменение концентрации слабого антиоксиданта 2,6-ди-тет-бутил-4-фенилфенола во время периода индукции окисления полипропилена при 180 (1), 190 (2) и 200° С (3); кислород, 300 мм рт. ст.

Рис. 19. Зависимость периода индукции окисления полипропилена, содержащего продукты превращения антиоксидантов, от времени окисления исходных образцов. Полимер окислялся с добавками смеси 0,16 моль/кг ингибитора (1) с дидецилсульфидом (1), с 0,08 моль/кг ингибитора (II) (2) и со смесью 0,08 моль/кг (I) и 0,08 моль/кг дидецилсульфида (3). Неизрасходованные антиоксиданты удаляли отгонкой в вакууме при 200° С. Кислород, 300 мм рт. ст., 200° С [80].

Скорость расходования ингибиторов, являющихся слабыми антиоксидантами, значительно превышает скорости расходования сильных антиоксидантов. Доля прямого окисления ингибитора в этом случае незначительна по сравнению с расходованием его на обрыв цепи, скорость которого приблизительно равна произведению текущей концентрации ингибитора на величину, пропорциональную $\exp(-\phi t)$. Кривые, описываемые этим законом, имеют иногда довольно сложную форму, а иногда близки к прямым [108, 109] (рис. 18).

Пока мы рассматривали только действие исходного ингибитора. Однако продукты превращения ингибиторов, как правило, участвуют в реакциях окисления полимера, причем нередко являются довольно эффективными антиоксидантами. Продукты превращения, оставшиеся в полимере после удаления из него неизрасходованного ингибитора, могут обеспечить длительные периоды индукции (рис. 19) [80]. Как видно из формулы (81), слабый ингибитор, в присутствии которого критическая концентрация возрастает вплоть до $\delta = 1$, может вести себя как сильный антиоксидант в присутствии достаточной концентрации восстановителя гидроперекиси.

Рассмотрим случай, когда в полимере присутствуют одновременно ингибитор, который является слабым антиоксидантом или антиоксидантом средней силы, и восстановитель гидроперекиси, причем суммарная концентрация обоих антиоксидантов постоянна: $[IH] + [R_2S] = [A] = \text{const}$. Подставляя в (81) $\delta = \delta_0 + \delta_i [IH]$ и $[R_2S] = [A] - [IH]$, а также

пренебрегая $k_3[\text{IH}]$ по сравнению с $k_2[\text{RH}]$, получим уравнение для определения $[\text{IH}]_{\text{кр}}$:

$$[\text{IH}]_{\text{кр}}^2 - \left\{ \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_3 k_5} (k_3 - \delta_0 k_2 [\text{RH}]) + [A] \right\} [\text{IH}]_{\text{кр}} + \frac{\delta_0 k_2 k_4}{k_3 k_5} [\text{RH}]^2 = 0. \quad (90)$$

Квадратное уравнение (90) имеет два действительных положительных корня при $[A] > [A]_{\text{кр}}$, где

$$[A]_{\text{кр}} = \frac{k_4 [\text{RH}]}{k_3 k_5} (\delta_0 k_2 [\text{RH}] - k_3) + 2 [\text{RH}] (\delta_0 k_2 k_4 / k_3 k_5)^{1/2}. \quad (91)$$

Таким образом, для каждого значения $[A]$, превышающего некоторую критическую величину $[A]_{\text{кр}}$, существуют два критических состава смеси таких, что только в интервале между ними процесс окисления стационарен, а вне этого интервала протекает с самоускорением. На диаграммах «состав — период индукции» областям самоускоряющегося процесса соответствуют короткие периоды индукции, а области стационарного течения процесса — длинные. Если один из компонентов смеси — антиоксидант средней силы, имеющий критическую концентрацию и в отсутствие восстановителя, то при $[A] > [\text{IH}]_{\text{кр}}$ область стационарного течения процесса будет примыкать к краю диаграммы.

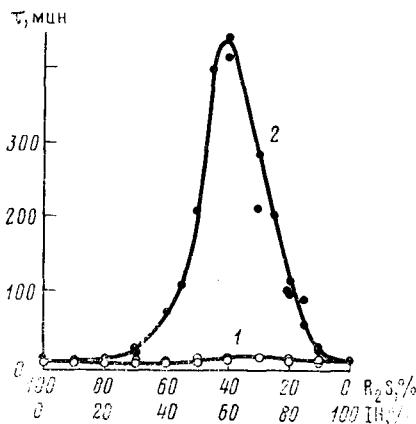


Рис. 20

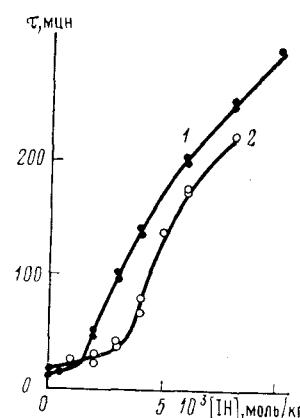


Рис. 21

Рис. 20. Зависимость периода индукции окисления полипропилена τ от состава смеси фенил- β -нафтиламина (IH) и дилаурилтиодипропионата (R₂S) при суммарной концентрации 0,005 (1) и 0,010 моль/кг (2); 200°C, кислород, 300 мм рт. ст. [97]

Рис. 21. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в отсутствие (1) и в присутствии 0,01 моль/кг 2,4,6-три-трет-бутилфенола (2); 200°C, 300 мм рт. ст. [108]

Пример диаграммы «состав — период индукции» для двух концентраций смеси, лежащих ниже и выше $[A]_{\text{кр}}$, приведен на рис. 20. Видно, что увеличение суммарной концентрации в два раза приводит к резкому изменению характера диаграммы — появляется узкий максимум [97]. В литературе приводится большое число подобных диаграмм (см. например, [80, 109, 110]).

Описанное выше явление, состоящее в том, что смесь двух антиоксидантов тормозит окисление дольше или эффективнее, чем каждый из

компонентов смеси при заданной суммарной концентрации, носит название синергизма антиоксидантов. Следует отметить, что единственным строгим критерием синергизма может служить появление максимума на кривой «состав — период индукции» или минимума на кривой «состав — скорость деструкции». С практической точки зрения выгодно заменять индивидуальный антиоксидант смесью только в том случае, если эта смесь при постоянной суммарной концентрации (или постоянной суммарной стоимости) тормозит окисление дольше или эффективней, чем каждый из ее компонентов, откуда и вытекает приведенное выше определение синергизма.

В некоторых случаях смесь двух антиоксидантов оказывается менее эффективной, чем наиболее эффективный компонент смеси при той же парциальной концентрации. Такое явление носит название антагонизма антиоксидантов. Один из примеров антагонизма был приведен на рис. 10. Другой пример мы рассмотрим более подробно.

Как видно из рис. 21, кривая зависимости периода индукции окисления полипропилена, содержащего слабый антиоксидант 2,4,6-три-трет-бутилфенол при постоянной концентрации 0,01 моль/кг, от концентрации второго антиоксиданта (II) почти на всем протяжении лежит ниже такой же зависимости для чистого полипропилена [108], причем парциальная критическая концентрация сильного антиоксиданта (II) возрастает в присутствии слабого (2,4,6-три-трет-бутилфенола).

Полагая, что оба антиоксиданта (IH' и IH'') обрывают цепи, и заменив в (81) $k_3[IH]$ на $k_{31}[IH'] + k_{32}[IH'']$, получим после небольших преобразований ($[R_2S] = 0$):

$$[IH']_{kp} = \frac{\delta k_2 [RH]}{(1 - \delta) k_{31}} - \frac{k_{32}}{k_{31}} [IH'']. \quad (92)$$

Далее, дифференцируя (92) по $[IH_2]$, находим

$$\frac{\partial [IH']_{kp}}{\partial [IH'']} = \frac{k_2 [RH]}{(1 - \delta)^2 k_3} \cdot \frac{\partial \delta}{\partial [IH'']} - \frac{k_{32}}{k_{31}}. \quad (93)$$

Производная $\partial [IH']_{kp} / \partial [IH'']$ будет положительна (т. е. критическая концентрация IH' будет расти в присутствии IH'') только в том случае, если второй антиоксидант достаточно сильно повышает вероятность вырожденного разветвления цепи, так что:

$$\frac{\partial \delta}{\partial [IH'']} \cdot \frac{k_{32} (1 - \delta)^2}{k_2 [RH]} > 0. \quad (94)$$

Следовательно, антагонизм в рассмотренном случае объясняется сильным возрастанием вероятности разветвления цепи под влиянием второго антиоксиданта: смеси двух ингибиторов, один из которых является сильным антиоксидантом, а другой — слабым, в некоторых случаях могут быть менее эффективными, чем одни из компонентов смеси (сильный антиоксидант), взятый в отдельности в той же концентрации, в которой он содержался в смеси.

Причиной снижения эффективности антиоксиданта может служить недостаточно равномерное смешение его с полимером. Так, в работе [111] наблюдалось трехкратное возрастание «неработающей» концентрации антиоксиданта диметил-бис-(*n*-фениламинофенокси)силаны при переходе от равномерного распределения к неравномерному (порошок полипропилена, состоящий из сферических частиц со средним диаметром 0,03 мм, смоченный бензольным раствором антиоксиданта и высущенный при комнатной температуре) (рис. 22).

Теория окисления неравномерно ингибиранного полимера рассмотрена в [112]. В основу расчетов положена упрощенная схема развития разветвленной цепной реакции, имеющей один тип активных центров. Изменение концентраций активных центров (n) и ингибитора (i) в ходе такой реакции может быть описано системой уравнений [100]:

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + \varphi n - kin, \quad (95)$$

$$-di/dt = kin, \quad (96)$$

где φ — фактор самоускорения, w_0 — скорость зарождения цепи, k — константа скорости обрыва цепи ингибиторов. Критическая концентрация ингибитора в реакции, описываемой системой уравнений (95) и (96),

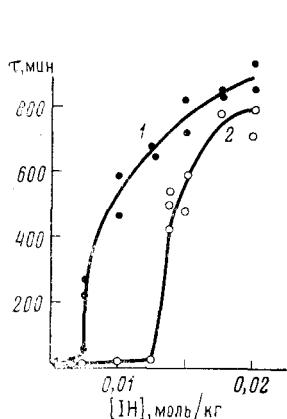


Рис. 22

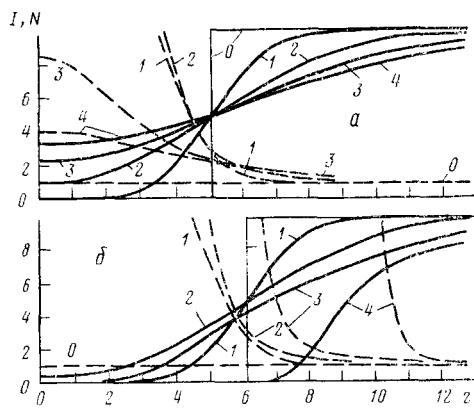


Рис. 23

Рис. 22. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации диметил-бис-(4-аминофенил)феноксисилана при неравномерном (1) и равномерном (2) смешении ингибитора с полимером; 200°С, 300 мм рт. ст. [111]

Рис. 23. Распределение безразмерных концентраций ингибитора I и активных центров N в одномерном образце при значениях z_1 равных 5,125 (а) и 6,15 (б), в разные моменты времени развития процесса θ : 0 (0); 1 (1); 5 (2); 10 (3а), 15 (4а), 12,5 (3б) и 17,5 (4б); $\gamma=1$, $I_2=10$ [112]

равна $i_{kp}=\varphi/k$; при $i < i_{kp}$ реакция протекает с самоускорением, при $i > i_{kp}$ — стационарно.

Для протяженного неравномерно-ингибиранного образца следует учитывать перераспределение ингибитора и активных центров в результате диффузии. С этой целью в уравнения (95) и (96) следует ввести члены, учитывающие диффузию [113]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + w_0 + \varphi n - kin, \quad (95a)$$

$$\frac{\partial i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 i}{\partial x^2} - kin, \quad (96a)$$

где D — коэффициент диффузии активных центров, D_i — ингибитора, а x — координата.

В работе [112] рассмотрено окисление длинного одномерного образца, часть которого ($0 \leq x < x_1$) лишена ингибитора, а остальной образец содержит ингибитор при постоянной концентрации i_2 ; начальная концентрация активных центров во всем образце равна их стационарной концентрации в ингибиранной части: $n_0 = w_0 / (ki_2 - \varphi)$. Система уравнений интегрировалась на электронно-вычислительной машине в преобразо-

ванном виде:

$$\partial N / \partial \tau = \gamma \partial^2 N / \partial z^2 + N(1 - I) + (I_2 - 1), \quad (97)$$

$$\partial I / \partial \tau = \partial^2 I / \partial z^2 - AIN, \quad (98)$$

где N, I — безразмерные концентрации, соответствующие n и i , z — координата, τ — время:

$$dz = (\phi/D_i)^{1/2} dx; d\tau = \phi dt; N = n/n_0 \text{ и } I = ki/\phi = i/i_{kp},$$

а коэффициенты равны: $A = kn_0/\phi$ и $\gamma = D/D_i$. При расчетах принималось $A = 10^{-3}$, $\gamma = 1$, равномерное начальное распределение активных центров ($N = 1$) и неравномерное распределение ингибитора ($I = 0$ при $0 \leq z < z_1$ и $I = I_2$ при $z \geq z_1$). Решения уравнений (97) и (98) показаны на рис. 23.

На рис. 23 показаны распределения безразмерных концентраций ингибитора и активных центров в образцах, различающихся размером первоначально неингибиранной части z_1 . Вначале процесс в обоих случаях развивается одинаково: в первоначально неингибиранном участке образца возрастают как N , так и I . Однако через некоторое время проявляется различие: при $z_1 = 5,125$ величина I во всем интервале $0 \leq z < z_1$ монотонно возрастает, но N через некоторое время начинает уменьшаться, т. е. процесс, начавшийся в неингибиранной части образца, затухает. При $z_1 = 6,15$, наоборот, через некоторое время после начала процесса I начинает снижаться, тогда как N продолжает расти. Возникает фронт реакции: в относительно узком интервале изменения z величина I изменяется от $I \approx 0$ слева до $I > 1$ справа, в том же интервале резко снижается N . Фронт реакции постепенно смещается вправо, в сторону больших z . Таким образом, существует некоторый предельный размер первоначально неингибиранной области такой, что если фактический размер лишенной ингибитора части образца меньше предельного, то процесс в этой части затухает; если размер части, лишенной ингибитора, больше критического, то в ней возникает устойчивая область быстрого окисления, распространяющаяся на весь образец.

На рис. 24 показано распределение концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)а, (ингибитор (II)) в образцах атактического полипропилена на неравномерном начальном распределении ингибитора, показанном ломанными линиями 0, через 150 и 300 мин после начала окисления (190° С, воздух). Из рис. 24 видно, что, если длина участка образца, лишенная ингибитора, составляет 0,8 см, то ингибитор через некоторое время после начала реакции проникает в левую (неингибиранную) часть образца, подавляя окисление. Если длина неингибиранной части составляет 2,0 см, то ингибитор в левой части образца не обнаруживается, хотя продукты превращения ингибитора в обоих случаях проникают в образец до самого края ($z = 0$). Размер области, лишенной ингибитора, через 300 мин окисления становится больше того, каким он был через 150 мин после начала реакции. За исключением некоторых деталей, таких как максимум на кривых распределения ингибитора на рис. 24а, связанный с повышением его растворимости в слабоокисленном полимере, и большей скорости расходования ингибитора в правой части (рис. 23 и 24), расчет и эксперимент практически совпадают [114, 115].

Почти все рассмотренные выше экспериментальные результаты относились к окислению полипропилена, поскольку систематические данные для других полимеров в литературе отсутствуют. При переходе от одного полимера к другому изменяются в первую очередь легкость отрыва атома водорода от мономерного звена RH , расстояния между ними и растворимость кислорода, т. е. изменяются константы скоростей k_o , k_1 ,

k_2 , k_4 и константы скоростей квадратичного обрыва цепи, а также выходы гидроперекиси α и выходы радикалов при ее распаде δ . Изменения этих параметров ведут за собой изменения скоростей как неингибиционного, так и ингибиционного окисления.

Как указывалось выше, ингибиторы тормозят процесс окисления, взаимодействуя с перекисными радикалами RO_2^{\cdot} . Реакционная способность таких радикалов мало зависит от строения остатка R, сильно удаленного от реакционного центра. Скорость обрыва цепи, т. е. скорость взаимодействия радикалов RO_2^{\cdot} с молекулами ингибитора, зависит не только от реакционной способности реагирующих частиц, но и от числа

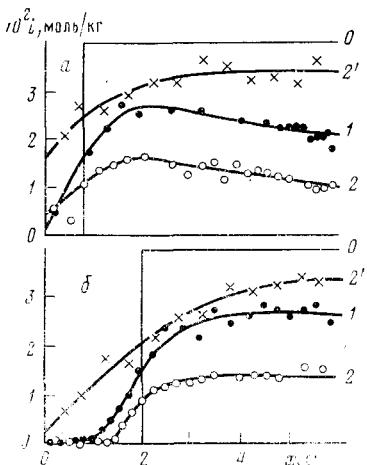
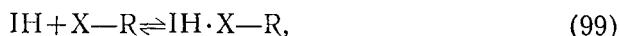


Рис. 24. Распределение концентрации ингибитора 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) по длине образца атактического полипропилена при разных размерах первоначально неингибиированной области x_1 : a — 0,8; b — 2,0 см; времена окисления: 0 — 0, 1 — 150, 2 — 300 мин; 2' — распределение концентрации радиоактивных ингибитора и продуктов его превращения после 300 минут окисления с использованием меченого ингибитора; 190°С, парциальное давление кислорода 150 мм рт. ст. (атмосфера) [114]

соударений между ними, т. е. от концентраций и коэффициентов диффузии.

Если полимер содержит функциональные группы, способные образовывать комплексы с молекулами ингибитора



то концентрация подвижных молекул ингибитора, не связанных в комплексы, будет составлять только часть его общей концентрации в полимере, $[\text{IH}]_n$. В простейшем случае, когда $[\text{IH}] \ll [\text{IH}]_n$ и $[\text{IH}]_n \ll [\text{X}-\text{R}]$, получим:

$$[\text{IH}], \text{ моль/кг} = \frac{[\text{IH} \cdot \text{X} \text{R}]}{k [\text{X}-\text{R}]} = \frac{m [\text{IH}]_n}{1000 k n}, \quad (100)$$

где m — эквивалентная масса мономерного звена, а n — число функциональных групп звена, участвующих в комплексообразовании. При прочих равных условиях эффективная константа скорости обрыва цепи ингибитором, образующим комплексы с теми или другими функциональными группами полимера, будет ниже константы скорости обрыва цепи ингибитором, не способным к комплексообразованию. Этим, по-видимому, объясняется низкая эффективность ингибиторов-фенолов в полiamидах [116].

Кроме полярных групп удерживать молекулы ингибиторов способны узлы нарушения порядка в относительном расположении макромолекул [117]. Сорбционную емкость полиолефинов, т. е. число узлов, способных удерживать низкомолекулярные вещества, можно повысить путем специальной обработки их расплавов [118—120]. Повышение сорбционной

емкости приводит к некоторому повышению критической концентрации ингибитора и одновременному снижению скорости его расходования, что при высоких концентрациях ингибитора может привести к увеличению времени его действия.

Для одного и того же полимера в твердом состоянии параметры формулы (66) — k и i_{kp} для одного и того же ингибитора зависят от температурно-временного режима приготовления образца [121, 122]. В работе [123] показано, что хорошая совместимость ингибитора с полимером приводит к снижению эффективности ингибитора. В качестве меры совместимости в [123] использовалась скорость испарения ингибитора из полимера, т. е. величина, пропорциональная концентрации подвижных (не сорбированных никакими центрами) молекул ингибитора.

Переход от гомополимера этилена к сополимеру этилена с пропиленом и с винилхлоридом приводит к возрастанию скорости ингибиранного окисления [124, 125]; при этом возрастают оба параметра формулы (66) — k и i_{kp} , проходя через максимумы при некоторых содержаниях ионогенных звеньев. Указанные параметры возрастают также с дозой γ -облучения полиэтилена [126]. По-видимому, любое нарушение порядка в расположении макромолекул приводит к снижению стабильности полимера.

VI. НЕКОТОРЫЕ СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

С ростом температуры эффективность всех известных антиоксидантов быстро снижается, и в интервале 270—390° С все обычные антиоксиданты перестают тормозить окисление полимеров. Существуют однако возможности замедлять окисление полимеров и при высоких температурах.

Защищать полимер от окисления в условиях переработки можно, проводя переработку в инертной атмосфере (азот, CO_2). В мелкомасштабном производстве для создания инертной атмосферы в замкнутом объеме можно использовать поглотители кислорода, однако эти поглотители не могут защищать полимер от окисления в условиях хранения и эксплуатации [127]. Для оценки времени действия поглотителя кислорода примем коэффициент диффузии O_2 в полимере при комнатной температуре равным $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [128], а коэффициент растворимости $2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг·атм. На воздухе ($p_0 = 0,2$ атм) концентрация кислорода на поверхности полимера будет равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг или $4 \cdot 10^{-6}$ моль/ см^3 . Пусть весь кислород поглощается в слое толщиной 0,1 см. Тогда поток кислорода через 1 см^2 поверхности будет не менее $4 \cdot 10^{-11}$ моль/ $\text{см}^2\cdot\text{сек}$, и если концентрация поглотителя равна 0,1 моль/кг или 10^{-5} моль/ см^2 в слое 0,1 см, то поглотитель израсходуется за $2,5 \cdot 10^5$ с или за трое суток. Это время будет уменьшаться с ростом температуры.

Одним из следствий термоокислительной деструкции является образование летучих продуктов, среди которых могут быть и токсичные вещества [129]. Для устранения этого явления в полимеры вносят специальные поглотители. Так, для поглощения HCl , образующегося при деструкции поливинилхлорида, к нему добавляют бариевые, свинцовые или другие соли слабых органических кислот [130], для поглощения формальдегида, образующегося при окислительной деструкции полиметиленоксида, к нему добавляют полиамиды, и т. п.

Появление окраски в ходе окисления полимеров связано с образованием системы сопряженных связей. Вещества, способные присоединяться к системе сопряженных связей, будут ослаблять окраску [130].

Каждый новый компонент, случайно или намеренно вносимый в полимер, влияет на его устойчивость к термоокислительной деструкции. Так,

металлы переменной валентности повышают выход свободных радикалов, образующихся при распаде гидроперекисей. Для ослабления этого эффекта в полимер вносят комплексообразователи, в частности этилендиаминетрауксусную кислоту и ее производные [130].

Распространенный краситель, наполнитель и светостабилизатор — сажа, защищая полимер от термоокисления при невысоких температурах, катализирует окисление многих стабилизаторов при температурах переработки [131, 132]. Для защиты полимера, содержащего сажу, используются тиофенолы [131, 132] и другие производные серы [130].

Общих путей борьбы с вредным влиянием примесей в настоящее время пока не существует.

Таким образом, интенсивные исследования в области старения и стабилизации полимеров не привели еще к устраниению эмпирического подбора стабилизаторов для конкретных полимерных материалов. Однако со времени первых исследований в этой области круг объектов, среди которых следует искать эффективные стабилизаторы, постоянно сужается, а синтез новых стабилизаторов приобретает все более направленный характер. Представления о критических концентрациях позволяют в ряде случаев предсказать эффекты, возникающие при смешении двух антиоксидантов разной структуры. Среди не решенных пока задач стабилизации полимеров на первом месте стоит разработка методов торможения процессов высокотемпературного окисления, протекающих при температурах выше 300° С.

ЛИТЕРАТУРА

- Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М.: Изд. иностр. лит., 1959.
- Нейман М. Б. Сб. Химическая кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966, с. 409.
- Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965.
- Кнорре Д. Г., Майзус З. К., Обухова Л. К., Эмануэль Н. М. Успехи химии, 1957, т. 26, с. 416.
- Milas N. A., Surgenor D. M. J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 205.
- Scott G. Chem. and Ind., 1963, p. 271.
- Rust F. F. J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4000.
- Van Sickle D. E. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 755.
- Notley N. Trans. Faraday Soc., 1962, v. 58, p. 66.
- Chien I. C. W., Vandenberg E. J., Jabloner H. J. Polym. Sci., 1968, v. A1, 6, p. 381.
- Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. ДАН СССР, 1976, т. 220, с. 1364.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1978, т. Б20, с. 465.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Там же, 1975, т. А17, с. 1243.
- Van Sickle D. E. J. Polym. Sci., 1972, v. A1, p. 355.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 91.
- Gray P., Williams A. Chem. Rev., 1959, v. 59, p. 239.
- Пудов В. С., Нейман М. Б. В кн.: Старение и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1968, с. 5.
- Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1976, т. А18, с. 808.
- Толкс А. М., Пудов В. С. Изв. АН ЛатвССР, сер. хим., 1973, с. 350.
- Кирюшин С. Г., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 702.
- Пудов В. С. Там же, 1972, т. Б14, с. 714.
- Graßmüller F., Husseman E. Makromolek. Chem., 1960, B. 40, S. 161.
- Капачаускене Я. П., Шляпников Ю. А. В кн.: Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 218.
- Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 1552.
- Ениколопян Н. С. ДАН СССР, 1958, т. 119, с. 520.
- Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Там же, 1971, т. 196, с. 1121.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс хим. кинетики, М.: Высшая школа, 1962.
- Гладышев Г. П. ДАН СССР, 1974, т. 216, с. 585.
- Дашевская С. С., Акутин М. С., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 353.

30. Серенкова И. А., Кулагин В. Н., Цейтлин Г. М., Шляпников Ю. А., Коршак В. В. Там же, 1974, т. Б16, с. 493.
31. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
32. Даудов Е. Я., Леднева О. А., Михеев Ю. А., Парицкий Г. Б., Толтыгин Д. Я. ДАН СССР, 1970, т. 195, с. 875.
33. Левантовская И. И., Дралюк Г. В., Пшеницына В. П., Смирнова О. В., Ефимович Т. И., Коварская Б. М. Высокомол. соед., 1968, т. А10, с. 1633.
34. Eulers G. F., Fish K. R., Powell D. R. J. Polym. Sci., 1969, v. A1, 7, p. 2931.
35. Lee L. H. Ibid., 1964, v. A2, p. 2895.
36. Bolland J. L., Ten Have P. Trans. Faraday Soc., 1947, v. 43, p. 201.
37. Bolland J. L., Ten Have P. Disc. Faraday Soc., 1947, v. 2, p. 252.
38. Cooper H. R., Melville U. V. J. Chem. Soc., 1951, pp. 1984; 1994.
39. Bickel A. F., Kooyman E. C. Ibid., 1953, p. 3211.
40. Moore B. F., Waters W. A. Ibid., 1954, p. 243.
41. Cook C. P., Nash N. G., Flanagan H. R. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 1783.
42. Ясина Л. Л., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1411.
43. Bickel A. F., Kooyman E. C. J. Chem. Soc., 1956, p. 2215; 1957, p. 2217.
44. Нейман М. Б., Мамедова Ю. Г., Бленке П. ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 392.
45. Butter R. U., Coppinger G. H. Tetrahedron, 1963, v. 59, p. 2016.
46. Lang E. J., Porter G. Tans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2016.
47. Shelton J. R., McDonel E. T. J. Polym. Sci., 1958, v. 52, p. 75.
48. Boozer C. E., Hammond G. S. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 3861.
49. Boozer C. E., Hammond C. S., Hamilton C. E. Ibid., 1955, v. 77, pp. 3233; 3238.
50. Bickel A. F., Kooyman E. C. J. Chem. Soc., 1957, 2415.
51. Shelton J. R., McDonel E. T., Crano J. J. Polym. Sci., 1960, v. 42, p. 289.
52. Юревичене Р. П., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1969, т. Б11, с. 8.
53. Канапасукена Я. П., Юревичене Р. П., Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 212.
54. Долгоплоск Б. А., Короткина Д. С., Парфенова Г. А., Ерусалимская Б. И., Мильовская Е. Б. В кн.: Вопросы химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, с. 303.
55. Раевский А. Н., Крючков В. Г. Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 1121.
56. Васильев Р. Ф. ДАН СССР, 1962, т. 144, с. 143.
57. Коварская Б. М., Нейман М. Б., Гурьянова В. В., Розанцев Э. Г., Нитче О. Н. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1737.
58. Brownlie I. T., Ingold K. U. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2427.
59. Ясина Л. Л., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Скрипко Л. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, с. 1481.
60. Гурьянова В. В., Коварская Б. М., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Там же, 1971, с. 289.
61. Moore R. F., Waters W. A. J. Chem. Soc., 1952, p. 2432.
62. Юревичене Р. П., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1969, т. Б11, с. 444.
63. Левин П. И. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 672.
64. Denison G. H. Ind. Eng. Chem., 1944, v. 36, p. 477.
65. Denison G. H., Condit P. C. Ibid., 1945, v. 37, p. 1102.
66. Bateman L., Hargrave R. R. Proc. Roy. Soc., 1954, v. 244A, p. 399.
67. Иванов К. И., Савинова В. К. В кн.: Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 250.
68. Победимский Д. Г., Бучаченко А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 2720.
69. Шляпникова И. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1972, т. Б14, с. 529.
70. Юревичене Р. П., Шляпников Ю. А. В кн.: Влияние качества полиэтилена и условий его переработки на свойства труб. Вильнюс, 1966, с. 120.
71. Карпухин О. Н., Похолок Т. В. Высокомол. соед., 1971, т. А13, с. 22.
72. Neureiter N. P., Bawn D. E. Ind. Eng. Chem. Products Research and development, 1962, v. 1, p. 236.
73. Нейман М. Б. В кн.: Хим. кинетика и цепные реакции. М.: Наука, 1966, с. 409.
74. Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1967, т. А9, с. 2637.
75. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Там же, 1973, т. А15, с. 1959.
76. Едемская В. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Там же, 1968, т. Б9, с. 706.
77. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Там же, 1962, т. 4, с. 1228.
78. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б. Изв. АН СССР, ОХН, 1961, с. 1966.
79. Rosenwald R. S., Hoatson J. R. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, p. 914.
80. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсунова Е. С. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 1507.
81. Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Там же, 1967, т. Б9, с. 352.
82. Ангерт Л. Г., Кузьминский А. С. В кн.: Междунар. симп. по макромолекулярной химии. М., 1960, секция III, с. 423.

83. Пудов В. С., Громов Б. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1967, т. Б9, с. 112.
84. Moureau C., Dufraisse C. Chem. Rev., 1926, v. 3, p. 113.
85. Backström H. L. J. Am. Chem. Soc., 1927, v. 49, p. 1460.
86. Shelton J. R., Cox W. L. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 392.
87. Kannerly G. W., Patterson W. L. Ibid., v. 48, p. 1919.
88. Шляпников Ю. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С. ДАН СССР, 1964, т. 148, с. 151.
89. Пудов В. С., Татаренко Л. А. Высокомол. соед., 1968, т. Б9, с. 287.
90. Пудов В. С., Татаренко Л. А. Там же, 1969, т. А11, с. 2773.
91. Золотова Н. В., Денисов Е. Т. Там же, 1969, т. А11, с. 964.
92. Шляпников Ю. А., Капачаускене Я. П. Труды АН ЛитССР, 1962, т. Б1 (28), с. 175.
93. Ливанова Н. М., Васильская Н. С., Муслин Д. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 1074.
94. Пиментел Дж., Мак Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1961.
95. Ливанова Н. М., Васильская Н. С., Самарина Л. В., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, с. 1672.
96. Татаренко Л. А., Толкс А. М., Пудов В. С. Высокомол. соед., 1973, т. Б15, с. 261.
97. Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Там же, 1972, т. Б14, с. 526.
98. Bodenstein M. Chem. Rev., 1930, v. 7, p. 215.
99. Семенов Н. Н. Ж. физ. химии, 1943, т. 17, с. 187.
100. Нейман М. Б., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Торсуева Е. С. ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 647.
101. Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Молвина М. И., Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1963, т. 8, с. 1405.
102. Семенов Н. Н. Ж. физ химии, 1933, т. 4, с. 4.
103. Гагарина А. Б., Майзус З. К., Эмануэль Н. М. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 354.
104. Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 769.
105. Торсуева Е. С., Шляпникова И. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А., Там же, 1970, т. Б12, с. 666.
106. Юрзените А. Р., Шляпников Ю. А., Кайкарис П. А., Капасаускене Я. П. Там же, 1972, т. Б14, с. 703.
107. Семенов Н. Н. Ценные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
108. Громов Б. А., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1895.
109. Reich L., Stivala S. S. Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins, N. Y.: Marcel Dekker Inc., 1969.
110. Нейман М. Б., Миллер В. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 247.
111. Ливанова Н. М., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1970, т. Б12, с. 703.
112. Ловачев Л. А., Каганова З. И., Шляпников Ю. А. ДАН СССР, 1968, т. 183, с. 379.
113. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
114. Тюленева Н. К., Шляпников Ю. А. Кинетика и катализ, 1975, т. 15, с. 1338.
115. Тюленева Н. К., Lovachev L. A., Shlyapnikov Yu. A. Europ. Polym. J., 1974, v. 10, p. 37.
116. Алишоев В. Р., Нейман М. Б., Коварская Б. М. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 644.
117. Шляпников Ю. А. ДАН СССР, 1972, т. 202, с. 1377.
118. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Там же, 1973, т. 210, с. 1362.
119. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 471.
120. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. ДАН СССР, 1974, т. 219, с. 1409.
121. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Высокомол. соед., 1974, т. Б16, с. 840.
122. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Там же, 1975, т. Б17, с. 582.
123. Темчин Ю. И., Бурмистров Е. Ф. Там же, 1972, т. А14, с. 1689.
124. Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Там же, 1974, т. Б16, с. 890.
125. Латышкаева И. Г., Белов Г. П., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Там же, 1976, т. Б18, с. 275.
126. Богаевская Т. А., Плещанов В. П., Берлянт С. М., Шляпников Ю. А. Там же, 1979, т. А21, с. 1579.
127. Шляпников Ю. А. IV полимерная школа, Таллин. М., 1970, с. 56.
128. Кирюшин С. Г., Громов Б. А. Высокомол. соед., 1972, т. А14, с. 1715.
129. Jellinek H. H. G., Takada K. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, p. 2269.
130. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972.
131. Hawkins W. L., Worthington M. A. J. Polym. Sci., 1962, v. 62, p. 5106.
132. Капачаускене Я. П., Шляпников Ю. А. Пластич. массы, 1964, № 12, с. 3.