**Письменский, Алексей Владимирович.**

## Влияние условий окисления и структуры ароматических диаминов на механизм и эффективность их ингибирующего действия : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.15. - Черноголовка, 2000. - 169 с.

## Заключение диссертациипо теме «Катализ», Письменский, Алексей Владимирович

7. Выводы.

1. Изучено влияние условий окисления и структуры молекул ароматических аминов с общей формулой:

НгШ-РЬЮ-КЮ^Ъ-Ш-Кь где Л -СН2-СН(ОН)-СН2-, -(СН2)2-0-(СН2)2-, (СН2)4-, >С=0

Кц С6Н5-, Р-СШН7-, /?-Н3СОСбН4-на механизм и эффективность их тормозящего действия. Для 11 -ти антиоксидантов исследование проведено в двух окисляющихся средах - н-гептадекане при 140 С и в расплавленном полиэтилене низкой плотности (ПЭНП) 120°С, а для одного из них - в метиллинолеате при 60° С. Антиоксидант 1,3 -ди-(я-фениламинофенокси)-карбонат исследован в ПЭНП при трех температурах, для него определены энергии активации кинетических параметров.

2. Во всех исследованных субстратах проведена экспериментальная идентифицикация ключевых реакций (7-15 реакций) в механизме действия антиоксидантов и установлено, что он включает в себя все реакции классической схемы ингибированного окисления, за исключением реакции взаимодействия молекулы ингибитора с алкильными радикалами.

3. При каждой температуре по экспериментальным зависимостям скорости окисления от времени определены значения кинетических параметров (6-12 параметров для каждого ингибитора), которые количественно характеризуют ключевые реакции и определяют эффективность действия антиоксидантов.

4. Ус тановлено, что эффективность исследованных ароматических аминоз в большой степени определяется продуктами их превращения. Число таких продуктов, пути их образования и расходования зависят от структуры молекулы исходного ароматического амина. Для каждого антиоксиданта выявлена и количественно охарактеризована роль продуктов превращения в суммарном процессе торможения.

5. В результате исследования в работе впервые получены математические модели для антиоксидантов класса ароматических аминов. Они количественно описывают экспериментальные данные в широком диапазоне изменения условий опытов, позволяют исследовать детали процесса, сопоставлять механизм и эффективность антиоксидантов разной структуры и в разных условиях окисления.

6. На основе полученных математических моделей проведено сравнение механизма действия изученных антиоксидантов и установлена связь между их эффективностью и структурой. Полученные значения кинетических параметров позволяют объяснить, почему более эффективными являются антиоксиданты с центральной частью молекулы 11= -СН2-СН(ОН)-СН2- и -(СН2)2-0-(СН2)2-, а среди последних наиболее эффективны антиоксиданты с заместителем Кх= р-НзСОСбНг.

7. Исследовано влияние природы окисляющегося субстрата на механизм и эффективность действия антиоксидантов. Показано, что переход от ПЭНП к н-гептадекану приводит к значительному изменению в механизме действия исследованных ароматических аминов: изменяются не только численные значения кинетических параметров, но и состав реакций, а также роль продуктов превращения исходных антиоксидантов.

8. Из;/чен механизм окисления метиллинолеата в температурном интервале 40-80°С. При 60°С исследован механизм ингибирующего действия ароматического амина 1,3-ди(л-фениламино-фенокси)пропанола-2 и пространственно-затрудненного фенола 2,6-дл-тр< '/и-бутил-4-метилфенола в окисляющемся метиллинолеате.

Установлены основные причины различия в эффективности их ингибирующего действия.

9. В результате проведенных исследований разработанная ранее методика изучения механизма ингибированного окисления распространена на важный класс антиоксидантов - ароматические амины.