

# СЛУЧАЙ АНОМАЛЬНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПЕРИОДА ИНДУКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИМЕРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ АНТИОКСИДАНТА

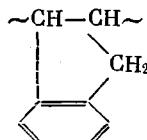
*А. Р. Юргелёните, Ю. А. Шляпников, П. А. Каикарис,  
Я. П. Капачаускене*

Инденкумароновые смолы (ИКС) используются в качестве связующих веществ при производстве ряда строительных материалов. Несмотря на то, что стабилизация этих смол имеет большое практическое значение, их окисление практически не исследовано. Известно, что ИКС легко окисляются кислородом воздуха при повышенных температурах, причем их окисление тормозится добавками обычных антиоксидантов [1, 2].

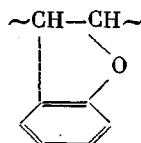
В настоящей работе изучено окисление ИКС в присутствии антиокси-данта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола).

## Экспериментальная часть

В работе использовали полимер марки В — II, состоящий из чередующихся звеньев индена



и кумарона



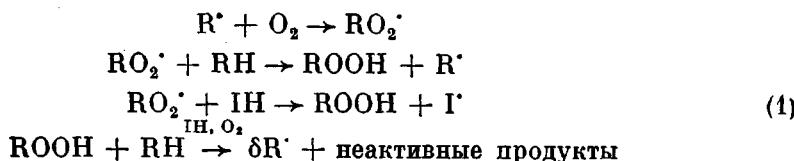
и очищенный переосаждением из бензольного раствора этиловым спиртом [3]. Антиоксидант очищали перегонкой в вакууме [4]. Методика смешения антиоксиданта со смолой и измерения периодов индукции не отличалась от описанных в литературе [4, 5].

Для определения неизрасходованного антиоксиданта использовали метод отгонки в вакууме (при 150°) с последующим спектрофотометрическим определением [6].

В отсутствие антиоксиданта ИКС при 150—200° окисляется с периодом индукции 60 и 30 мин. соответственно. Как видно из рис. 1, добавки 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) удлиняют период индукции окисления, антиоксидант имеет хорошо выраженную критическую концентрацию, однако, в отличие от большинства ранее исследованных случаев [4, 5, 7], на кривых наблюдаются отчетливые максимумы.

Изменение концентрации антиоксиданта в окисляющейся смоле при 180° показано на рис. 2. Наиболее характерной особенностью является неоднозначная зависимость скорости этого процесса от начальной концентрации антиоксиданта  $[IH]_0$ . В частности, кривая 4, отвечающая  $[IH]_0 = 0,016 \text{ моль/кг}$ , пересекает кривую 3 ( $[IH]_0 = 0,008 \text{ моль/кг}$ ). Это явление свидетельствует о нестационарном характере реакции окисления при высоких  $[IH]_0$ .

Для объяснения закономерностей реакции можно привести обычную схему окисления углеводородного полимера RH [5, 8]



Стадия инициирования в дальнейшем не представляет интереса и в схеме опущена.

Согласно Семенову [9], фактор самоускорения вырожденно-разветвленной цепной реакции можно написать в виде

$$\varphi = (\nu\delta - 1)/\theta, \quad (2)$$

где  $\nu$  — длина неразветвленной цепи, равная [9]

$$\nu = 1 + \alpha/\beta = 1 + k_2 [\text{RH}]/k_3 [\text{RH}], \quad (3)$$

$\delta$  — вероятность вырожденного разветвления цепи, которую, согласно [8], можно написать в виде

$$\delta = \delta_0 + \delta_i [\text{RH}], \quad (4)$$

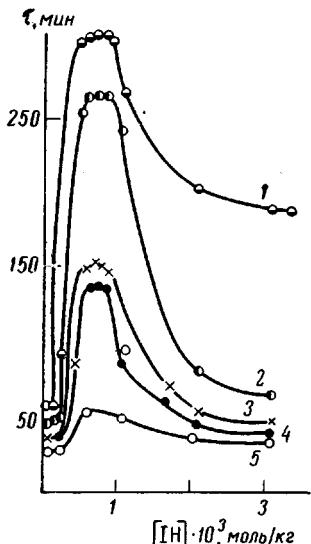


Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления ИКС от концентрации антиоксиданта при 150 (1), 170 (2), 180 (3), 190 (4) и 200° (5)

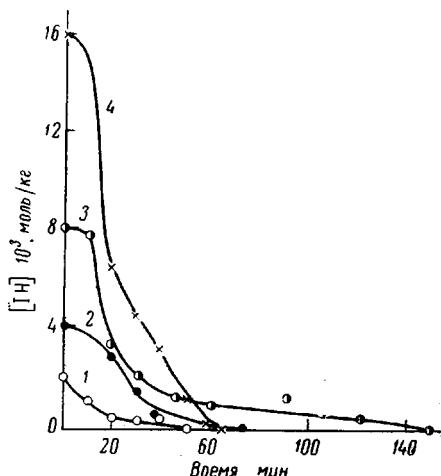


Рис. 2. Изменение концентрации антиоксиданта во время периода индукции окисления ИКС; температура окисления 180°/300 м.м.;  $[IH] = 0,002$  (1);  $0,004$  (2);  $0,008$  (3) и  $0,016$  моль/кг (4)

а  $\theta$  — среднее время жизни гидроперекиси, т. е. величина, равная  $I/k_4 [\text{RH}]$ .

Изменение скорости реакции со временем в общем случае можно описать формулой

$$w = A e^{\varphi t} + \beta \quad (5)$$

или

$$\frac{dw}{dt} = A \varphi e^{\varphi t} \quad (6)$$

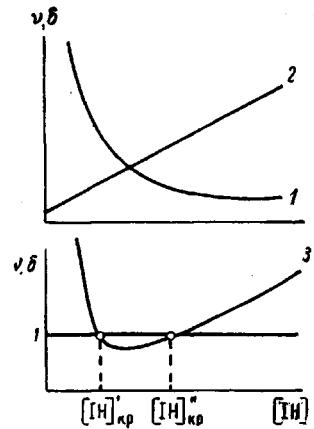
При  $\varphi > 0$ , т. е. в случае, когда, согласно (2),  $\nu\delta > 1$ , скорость реакции будет возрастать со временем; при  $\varphi < 0$ , т. е. при  $\nu\delta < 1$ , — убывать или оставаться постоянной.

Зависимости величины  $\nu$ ,  $\delta$  и произведения  $\nu\delta$ , вычисленных по формулам (3) и (4), от концентрации антиоксиданта показаны на рис. 3, из которого видно, что при определенных значениях  $k_2$ ,  $k_3$  и  $\delta_i$  кривая  $y = \nu\delta$  дважды пересекает прямую  $y = 1$ . В интервале между  $[IH]_{\text{кр}}'$  и  $[IH]_{\text{кр}}''$ \*, отвечающим точкам пересечения,  $\nu\delta < 1$ , т. е.  $\varphi < 0$ , и реакция окисления, имеющая первоначально небольшую скорость, протекает без самоускорения, стационарно. При концентрации антиоксиданта меньше  $[IH]_{\text{кр}}'$

\* Индекс кр — критическая.

Рис. 3. Теоретическая зависимость длины неразветвленной цепи  $v$  (1), вероятности вырожденного разветвления  $\delta$  (2) и произведения  $v\delta$  (3) от концентрации антиоксиданта (расчет)

и больше  $[IH]_{kp}''$  [10]  $\phi > 0$  и окисление протекает с самоускорением. При  $[IH]_0 < [IH]_{kp}'$  этот процесс приводит к быстрому окончанию периода индукции. При  $[IH]_0 > [IH]_{kp}''$  самоускоряющаяся реакция приводит к быстрому снижению концентрации антиоксиданта до величины  $[IH]_{kp}''$ , при которой знак  $\phi$  изменяется и скорость реакции начинает снижаться по закону (6). Если  $\theta$  велико, т. е. гидроперекиси устойчивы, абсолютная величина  $\phi$  будет невелика. В этом случае скорость процесса окисления при  $[IH] < [IH]_{kp}''$  будет очень медленно убывать, оставаясь значительно выше стационарной, из-за чего концентрация антиоксиданта быстро упадет до  $[IH]_{kp}'$ , при которой величина  $\phi$  вновь станет положительной. Такой «перескок» через область стационарного течения реакции, тем более быстрый, чем выше начальная концентрация антиоксиданта, приводит к снижению периода индукции окисления при  $[IH]_0 > [IH]_{kp}''$ , т. е. к появлению максимумов на кривых  $\tau ([IH])$ . Появление таких максимумов наблюдал Рышавы [11], однако до последнего времени это явление не удавалось объяснить.



### Выводы

- Изучено окисление инденкумароновой смолы при 150—200° в присутствии антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола).
- Обнаружено появление максимумов на кривых зависимости периода индукции окисления от концентрации антиоксиданта, и дано объяснение этому явлению.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт теплоизоляции  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
22 I 1971

### ЛИТЕРАТУРА

- Я. П. Капачаускене, П. А. Кайкарис, А. Р. Юргелёните, Р. П. Угичене, Конференция «Исследование и применение полимерных материалов», Вильнюс, 1968, стр. 175.
- А. Р. Юргелёните, П. А. Кайкарис, Я. П. Капачаускене, Конференция «Полимерные материалы и их исследование», Каунас, 1969, стр. 31.
- А. Р. Юргелёните, П. А. Кайкарис, Я. П. Капачаускене, Труды АН ЛитССР Б3 (70), 135, 1972.
- Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1964, № 2, 3.
- Ю. А. Шляпников, В. В. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
- С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3 (58), 153, 1969.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
- Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
- И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 7, 1895, 1964.
- Д. Рышавы, Высокомолек. соед., 3, 464, 1961.