

чественные оценки содержания межфибриллярных областей в ориентированных образцах ПЭ.

Заметим, что увеличение объемной доли межфибриллярных аморфных областей в образце хорошо коррелирует с отклонением отношения микроД и макродеформации  $\varepsilon_L/\varepsilon$  от единицы (рис. 3).

Чем больше величина  $X$ , тем сильнее зависимость  $\varepsilon_L=f(\varepsilon)$  отклоняется от единицы. Можно полагать, что наличие подобного отклонения является качественным критерием существования большого количества межфибриллярных аморфных областей, которые обуславливают неоднородный характер деформации ориентированного образца.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
30 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Чвалун, А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, Ю. К. Годовский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B20, 672, 1978.
2. Ю. К. Годовский, Тензофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
3. С. Н. Журков, А. И. Слуцкер, А. А. Ястребинский, Физика твердого тела, 6, 3601, 1964.
4. Б. М. Гинзбург, К. Б. Журбанов, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1973, 579.
5. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2128, 1976.
6. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 1061, 1977.
7. A. Peterlin, Colloid Polymer Sci., 253, 809, 1975.
8. A. Peterlin, J. Appl. Phys., 48, 4099, 1977.
9. M. Takayanagi, K. Imada, T. Kojima, J. Polymer Sci., C 15, 263, 1966.
10. В. А. Марихин, Л. П. Мясникова, Н. Л. Викторова, Высокомолек. соед., A17, 1302, 1976.
11. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 759, 1977.

УДК 541.64:542.943

#### ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА АРРЕНИУСА ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Шляпников Ю. А., Едемская В. В.

Закон Аррениуса

$$k = A \exp(-E/RT), \quad (1)$$

строго говоря, применим только к константам скоростей элементарных реакций и к величинам, в выражения для которых эти константы входят в различных степенях в качестве множителей или делителей. Вопрос о применимости закона Аррениуса к величинам, характеризующим термоокислительную стабильность полимеров, имеет большое практическое значение, так как существует необходимость прогнозирования времени надежной эксплуатации полимерных материалов на основании данных ускоренных испытаний, проведенных при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — показать, что наиболее легко определяемая характеристика стабильности полимера — период индукции окисления — в случае ингибиированного окисления не должна подчиняться закону Аррениуса.

Как было показано в работах [1, 2], зависимость периода индукции окисления полиолефинов  $\tau$  от начальной концентрации ингибитора  $i_0$  может быть описана формулой

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k_{eff}} \ln \frac{i_0}{i_{kp}}, \quad (2)$$

где  $i_{kp}$  — критическая концентрация,  $k_{eff}$  — эффективная константа скорости его расходования, а  $\tau_{kp}$  — значение  $\tau$  при  $i_0=i_{kp}$ .

Критическая концентрация ингибитора — это такая его концентрация, при которой скорость обрыва цепи на ингибиторе равна скорости разветвления цепи. Однако даже в простейшем случае, когда участие ингибитора в побочных реакциях ограничивается добавочным инициированием, не влияющим на величину критической концентрации, последняя равна [3]

$$i_{kp} = \frac{\delta k_2[RH]}{(1-\delta)k_3} \quad (3)$$

где  $\delta$  — вероятность вырожденного разветвления цепи. Если  $\delta$  изменяется с температурой в соответствии с законом Аррениуса,  $i_{kp}$  будет изменяться по этому закону лишь при температурах, при которых  $\delta \ll 1$ . В тех случаях, когда ингибитор участвует в вырожденном разветвлении цепи и  $\delta$  является функцией концентрации ингибитора, критическая концентрация описывается более сложной формулой [4].

Скорость расходования ингибитора во время периода индукции, если расходование описывается законом первого порядка, приблизительно вдвое превышает скорость элементарной реакции ингибитора с кислородом, и эффективная константа скорости расходования  $k_{eff}$ , по-видимому, изменяется с температурой в соответствии с формулой (1).

Однако даже если все константы, входящие в выражение (2), т. е.  $\tau_{kp}$ ,  $k_{eff}$  и  $i_{kp}$  изменяются в рассматриваемом интервале температур в соответствии с законом Аррениуса, все же как период индукции, так и часть его — период ингибирования  $\tau - \tau_{kp}$  — не будут подчиняться этому закону, так как величина  $i_{kp}$  входит в выражение (2) под знаком логарифма.

Исследовали окисление ПЭ и ПП при 200–300°. Методика исследования описана в работе [5]. В качестве ингибиторов использовали N-фенил-N'-циклогексил-n-фенилендиамин и 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол); все опыты проводили при давлении кислорода 300 тор.

Окисление при высоких температурах начинается с быстрого выделения летучих продуктов, скорость которого превышает скорость поглощения  $O_2$ , и лишь через некоторое время становится меньше последней [6]. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые изменения давления в реакционной системе в ходе окисления ПЭ, содержащего разные начальные концентрации ингибитора.

Как видно из рис. 2 и 3, кривые зависимости периода индукции окисления ПЭ (рис. 2) и ПП (рис. 3) от температуры при разных концентрациях ингибиторов не трансформируются в прямые линии в координатах закона Аррениуса, т. е. в соответствии с рассмотренной выше теорией зависимость периода индукции ингибированного окисления от температуры не подчиняется этому закону. Отсутствие единобразия в форме опытных кривых делает невозможным экстраполяцию опытных данных за пределы исследованного участка.

Из литературных данных, однако, известно, что закону Аррениуса подчиняется период индукции неингибированного окисления. Нарушения наблюдаются лишь в областях структурных переходов полимера [7].

Согласно выражениям (2) и (3), для экстраполяции даже наиболее грубой характеристики стабильности полимера, такой как период индукции ингибионного окисления, необходимо знать, как минимум, значения эффективной константы скорости расходования ингибитора  $k_{\text{аф}}$ , отношения констант продолжения и обрыва цепи  $k_2/k_1$ , вероятности разветвления цепи  $\delta$  и энергии активации изменения этих величин с температурой, а для ингибиторов, повышающих  $\delta$ , также и величину  $\partial\delta/\partial T$ . Таким образом, задача прогнозирования стабильности полимера сводится к нахождению методов экспе-

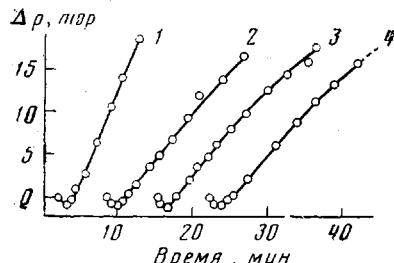


Рис. 1

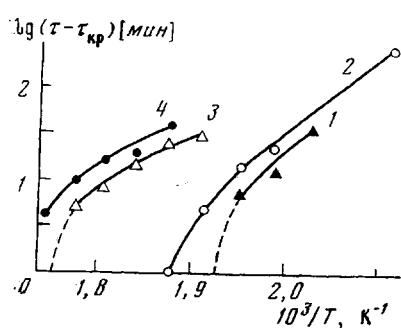


Рис. 2

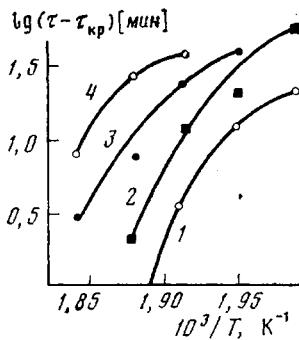


Рис. 3

Рис. 1. Изменение давления в реакционной системе в ходе окисления ПЭ без ингибитора (1) и с добавкой 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в количестве 0,025 (2), 0,05 (3) и 0,10 моль/кг (4); 250°, кислород, 300 тор

Рис. 2. Зависимость периода индукции ингибионного окисления ПЭ от температуры в координатах  $\lg(\tau - \tau_{kp}) - 1/T$  в присутствии 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в количестве 0,01 (1) и 0,02 моль/кг (2) и N-фенил-N'-циклогексили-n-фенилендиамина в количестве 0,05 (3) и 0,10 моль/кг (4); кислород, 300 тор

Рис. 3. Зависимость периода индукции ингибионного окисления ПП от температуры в координатах  $\lg(\tau - \tau_{kp}) - 1/T$  в присутствии 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в количестве 0,025 (1) и 0,05 моль/кг (2) и N-фенил-N'-циклогексили-n-фенилендиамина в количестве 0,025 (3) и 0,05 моль/кг (4); кислород, 300 тор

риментального определения этих (или других, эквивалентных им) параметров.

Институт химической физики АН СССР  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт кабельной промышленности

Поступила в редакцию  
30 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
- М. Б. Нейман, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», стр. 416.
- Yu. A. Shlyapnikov, The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation, and Burning of Organic Materials, NBS, Spec. Publ., 357, 1972, p. 73.
- В. В. Едемская, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А15, 1959, 1973.
- В. В. Едемская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б10, 706, 1968.
- Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 216.