

К. Б. ПИОТРОВСКИЙ, А. П. ИВАНОВ, М. П. РОНИНА

**ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА СИСТЕМЫ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИН —
2,6-ДИ-ТРЕТ.-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛ
ПРИ ИНГИБИРОВАННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИБУТАДИЕНА**

(Представлено академиком Б. А. Долгопловском 31 I 1972)

За последнее время появилось значительное количество работ, посвященных синергизму действия систем ингибиторов на основе вторичных аминов и пространственно затрудненных фенолов в процессах ингибированного окисления (¹⁻⁴). Ранее (⁴) было показано, что при ингибированном окислении полибутадиена с применением синергических смесей, состоящих из фенил- β -нафтиламина (неозона D) и производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола, зависимость эффекта синергизма от молярного соотношения компонентов синергической смеси описывается экстремальной кривой с максимумом. При этом экстремум соответствует максимальному эффекту синергизма и расположен в области молярного соотношения компонентов, соответствующей стехиометрическому соотношению аминных и фенольных групп ингибиторов, составляющих синергическую систему.

Для оценки влияния различных факторов, определяющих эффект синергизма указанных систем, нами были изучена эффективность синергической системы неозон D — 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилфенол (ионол) при различных молярных соотношениях ингибиторов в интервале их суммарных концентраций от $4,5 \cdot 10^{-5}$ до $1,8 \cdot 10^{-2}$ моля на 100 г полимера, что соответствует дозировке по неозону D 0,01—0,4 вес. %.

Процесс окисления полибутадиена изучался в интервале температур 100—150°. Индукционный период неингибированного окисления полибутадиена при 120, 110 и 100° был соответственно равен 4, 10 и 18 мин. При температурах окисления 130° и выше процесс неингибированного окисления полибутадиена проходил без индукционного периода. Методика проведения эксперимента и характеристика применяемых продуктов описана в (⁴).

Для расчета величины эффекта синергизма применялась формула (^{4, 5})

$$S = [(\tau_{см} - \tau_0) - (\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)] / (\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0), \quad (I)$$

где S — величина эффекта синергизма; τ_0 , $\tau_{см}$, τ_1 и τ_2 — индукционные периоды окисления полибутадиена без введения ингибитора, при введении смеси ингибиторов и каждого из ингибиторов в отдельности соответственно с учетом его доли в суммарной концентрации ингибиторов.

Как видно из рис. 1, максимальный эффект синергизма S для системы неозон D — ионол для всех изученных суммарных концентраций компонентов (при максимальном изменении концентрации в 40 раз) практически одинаков и при температуре окисления полибутадиена 130° в среднем равен 1,8. Максимальный эффект синергизма во всех случаях проявляется при соотношении компонентов 1 : 1. Изменение величины эффекта синергизма от его нулевого значения до максимального описывается уравнением, близким к уравнению прямой.

При изменении температуры окисления полибутадиена максимальный эффект синергизма проявляется при том же молярном соотношении компонентов синергической смеси. Однако, как видно из рис. 2, величина максимального эффекта синергизма уменьшается по мере снижения температуры окисления полибутадиена. Следует отметить, что в интервале температур 100—150° изменение величины эффекта синергизма от его нулевого значения до максимального описывается также уравнением, близким к уравнению прямой.

Экспериментально показано, что указанные закономерности справедливы не только для синергической смеси неозон D — ионол, но и для

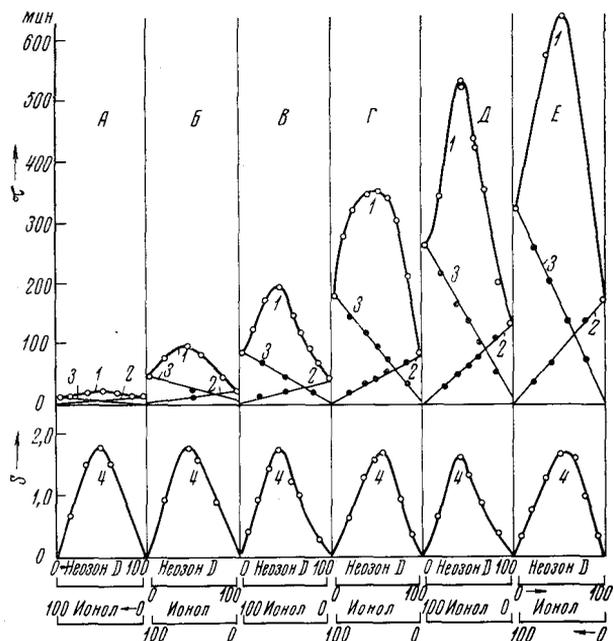


Рис. 1. Ингибированное окисление полибутадиена с применением синергической смеси неозон D — ионол (температура окисления 130°); А, Б, В, Г, Д, Е — суммарные концентрации ингибиторов $4,5 \cdot 10^{-3}$; $2,25 \cdot 10^{-4}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $9,0 \cdot 10^{-4}$; $1,35 \cdot 10^{-3}$; $1,8 \cdot 10^{-3}$ соответственно. 1, 2, 3 — индукционные периоды окисления полибутадиена, стабилизированного смесью неозона и ионола (1) неозоном D (2), ионолом (3), 4 — эффект синергизма

ряда других систем неозон D — производные 2,6-ди-трет.-бутилфенола (например, 2,4,6-три-трет.-бутилфенол; 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзиловый спирт; 3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксibenзилметилловый эфир). Данные, полученные ранее (4), позволяют сформулировать основные закономерности изменения величины эффекта синергизма системы неозон D (вторичный амин) и производные 2,6-ди-трет.-бутилфенола, в зависимости от условий процесса ингибированного окисления. 1) Максимальный эффект синергизма проявляется при стехиометрическом соотношении аминных и фенольных групп компонентов синергической системы; 2) эффект синергизма S зависит от молярного соотношения компонентов смеси и не зависит от общей суммарной концентрации компонентов; 3) зависимость величины эффекта синергизма от молярного соотношения компонентов системы описывается экстремальной кривой с максимумом (который соответствует величине максимального эффекта синергизма). Изменение величины эффекта синергизма от его нулевого значения до

максимального описывается уравнением, близким к уравнению прямой; 4) величина эффекта синергизма зависит от температуры процесса ингибированного окисления; с понижением температуры эффект синергизма уменьшается. Зависимость величины эффекта синергизма от температуры описывается уравнением прямой в системе координат эффект синергизма — температура ингибированного окисления.

Установленные закономерности позволяют, исходя из сравнительно небольшого числа экспериментальных данных, рассчитать эффект синергизма и величины индукционных периодов окисления изучаемого объекта при различных суммарных концентрациях компонентов синергической смеси и при различных температурных режимах окисления.

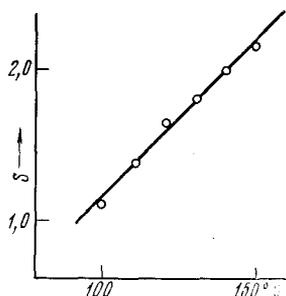


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость эффекта синергизма системы неозон D — ионол от температуры процесса окисления полибутадиена

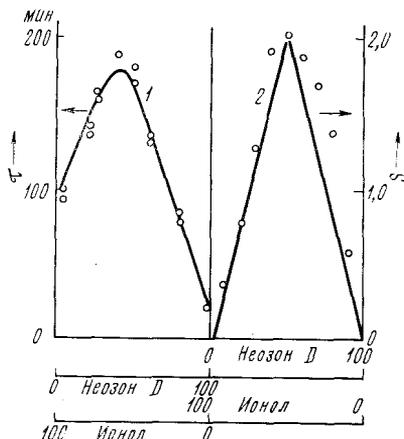


Рис. 3

Рис. 3. Индукционные периоды окисления (1) и эффект синергизма (2) системы неозон D — ионол при окислении полибутадиена при 140° (суммарная концентрация ингибиторов 9,0·10⁻⁴ моля на 100 г полимера). Сплошная линия — вычисленные, точки — экспериментальные данные

При оценке эффекта синергизма для любого молярного соотношения компонентов конкретной синергической смеси достаточно определить эффект синергизма при молярном соотношении компонентов, которое обеспечивает максимальный эффект синергизма, а затем на диаграмме эффект синергизма — молярный состав смеси, построив треугольник (основанием которого служит ось абсцисс диаграммы, а высотой — отрезок, характеризующий величину максимального эффекта синергизма), на основе простых расчетов легко найти искомые значения эффекта синергизма для любого молярного соотношения компонентов смеси.

Найдя эту величину, легко рассчитать абсолютное значение продолжительности индукционного периода ингибированного окисления изучаемого вещества при применении синергической смеси ингибиторов определенного молярного состава на основе преобразования выражения (I)

$$\tau_{см} = S(\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0) + (\tau_1 + \tau_2 - \tau_0). \quad (II)$$

Величины τ_1 и τ_2 легко определить экспериментально, изучив окисление объекта исследования при введении каждого из ингибиторов в концентрациях от минимальной до заданной суммарной молярной концентрации. Для систем, состоящих из неозона D и производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола, величина индукционного периода окисления при ингибировании процесса каждым из компонентов в отдельности практически прямо пропорциональна концентрации ингибиторов (см. рис. 4). Для этого и

аналогичных случаев достаточно определить только индукционный период окисления исследуемого вещества с каждым из ингибиторов в концентрациях, равных заданной суммарной молярной концентрации.

Тогда

$$\tau_1 = [\tau_1]a_1, \quad (III)$$

$$\tau_2 = [\tau_2]a_2 = [\tau_2](1 - a_1), \quad (IV)$$

где $[\tau_1]$ и $[\tau_2]$ индукционные периоды окисления исследуемого объекта с каждым из ингибиторов при их концентрации, равной суммарной молярной концентрации; a_1 и a_2 молярные доли компонентов в синергической смеси данного состава.

Преобразуя выражение (II) с учетом (III) и (IV), получаем формулу расчета индукционного периода окисления для заданного молярного соотношения компонентов синергической смеси

$$\tau_{см} = S([\tau_1]a_1 + [\tau_2](1 - a_1) - 2\tau_0) + ([\tau_1]a_1 + [\tau_2](1 - a_1) - \tau_0). \quad (V)$$

Зная величину максимального эффекта синергизма для данной температуры и проведя дополнительные несложные эксперименты для других температур, легко определить максимальный эффект синергизма изучаемой системы для любой температуры, учитывая, что зависимость величины максимального эффекта от температуры описывается уравнением прямой (см. рис. 2). Используя выражение (V), для любой температуры легко определить абсолютные величины индукционных периодов окисления изучаемого объекта для заданного молярного соотношения компонентов изучаемой синергической системы при этой температуре. Исходя из экспериментальных данных по ингибированному окислению полибутадиена с применением синергической смеси неозон D — ионол при 130° и используя установленные в работе закономерности, были рассчитаны величина эффекта синергизма и индукционные периоды окисления полибутадиена при 140° с применением этой же синергической смеси при общей суммарной концентрации 0,2 вес. % ($9,0 \cdot 10^{-4}$ моля на 100 г полимера). Как видно из рис. 3, совпадение расчетных и экспериментальных данных вполне удовлетворительное.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева
Ленинград

Поступило
20 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 152, 110 (1963).
- ² Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 160, 158 (1965).
- ³ Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 182, 870 (1968).
- ⁴ К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина, ДАН, 201, 369 (1971).
- ⁵ G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants Elsevier, Amsterdam — London — N. Y., 1965, p. 203.