

## ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТВЕРДОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

*Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников*

Как было показано в наших работах [1, 2], кинетические параметры окисления кристаллического полипропилена (ПП) в отсутствие ингибиторов зависят от характера надмолекулярной структуры. Авторам неизвестны работы, посвященные ингибиционному окислению твердого полимера, в которых учитывалась бы надмолекулярная структура последнего.

В работах, посвященных исследованию окисления полиолефинов в расплаве, было показано, что ингибиторы, которые в условиях окисления являются сильными антиоксидантами, характеризуются наличием некоторой «критической» концентрации  $c_{kp}$ , выше которой они расходуются по закону первого порядка (с эффективной константой скорости  $k_{ef}$ ). Период индукции окисления полимера ниже критической концентрации ингибитора слабо зависит от его начальной концентрации ( $c_0$ ), а выше растет по закону:

$$\tau = \tau_{kp} + \frac{1}{k_{ef}} \ln \frac{c_0}{c_{kp}}, \quad (1)$$

где  $\tau_{kp}$  — значение периода индукции ( $\tau$ ) при  $c_0 = c_{kp}$ . При этом и  $k_{ef}$  и  $c_{kp}$  являются функциями давления (т. е. концентрации) кислорода [3, 4].

Образец твердого кристаллического полимера можно рассматривать как сумму областей, различающихся, в частности, растворимостями кислорода и ингибитора, а также реакционной способностью макромолекул [5]. При равновесном распределении ингибитора между областями достаточно, чтобы в областях одного сорта протекала нестационарная реакция и чтобы процесс в целом был нестационарен, т. е. для подавления самоускоряющегося процесса окисления необходимо, чтобы в элементе структуры, характеризующемся наименее благоприятным для стабилизации сочетанием констант и растворимостей, локальная концентрация ингибитора превышала специфическую для этого элемента критическую величину.

Скорость расходования ингибитора  $w$  будет складываться из скоростей в разных элементах структуры. Вследствие небольших размеров отдельных областей диффузия ингибитора будет успевать восстанавливать равновесное распределение ингибитора между областями, нарушенное реакцией. Эффективную константу скорости расходования ингибитора в полимере можно написать в форме

$$k_{ef} = \frac{w}{c} = \frac{1}{c} \sum_j k_j \rho_j \gamma_j = \frac{\sum_j \rho_j \gamma_j k_j}{\sum_j \rho_j \gamma_j}, \quad (2)$$

где  $\gamma_j$  — коэффициент растворимости, а  $k_j$  — константа скорости расходования ингибитора в  $j$ -м элементе структуры, которая, очевидно, является функцией давления кислорода. Каждому виду структуры отвечает свой набор значений  $\rho_j$  — удельных объемов отдельных элементов и, следовательно, свое значение  $k_{ef}$ .

### Экспериментальная часть

В работе использовали изотактический ПП с  $M=100\,000$ , очищенный по методу [3]. Образцы ПП мелко- и крупносферолитной структуры изготавливали по методу [1]. В качестве ингибитора использовали метиловый эфир  $\beta$ -(3,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)пропионовой кислоты. Растворимость ингибитора в мелко- и крупносферолитном ПП при  $60^\circ$  составляла 0,21 и 0,28 моль/кг соответственно.

Образцы полимера насыщали ингибитором путем длительного нагревания в вакууме ( $60^\circ$ , 165 час.) с рассчитанным количеством ингибитора и окисляли в реакционных сосудах, соединенных с дифференциальными манометрами, помещенными в отверстия термостатируемого металлического блока, при давлении кислорода 300 тор. Окончанием периода индукции считали время, отвечающее падению давления, равному 2,0 тор, что при выбранных объемах и навесках отвечало поглощению 0,036 моля  $O_2/\text{кг}$  полимера.

### Результаты и их обсуждение

Кривые зависимости периодов индукции окисления мелко- и крупносферолитного ПП при  $100^\circ$  от концентрации ингибитора приведены на рис. 1, а. Видно, что критические концентрации одного и того же ингибитора в образцах с разной структурой сильно (в 3,5 раза) различаются между собой. В координатах  $\tau - \ln c_0$  кривые зависимости периода индукции от концентрации трансформируются в прямые линии (рис. 1, б), т. е.

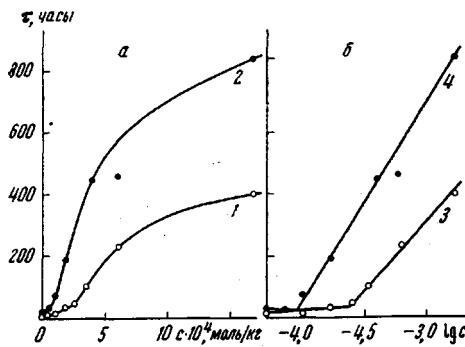


Рис. 1.

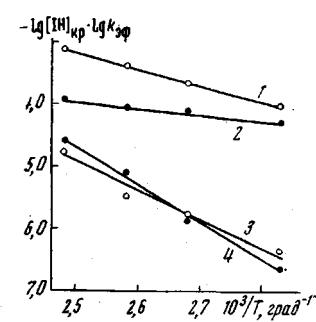


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции окисления твердого ПП от концентрации ингибитора (а) и от логарифма концентрации ингибитора (б) при  $100^\circ$  и давлении кислород — 300 тор:

Здесь и на рис. 2: 1, 3 — мелкосферолитная; 2, 4 — крупносферолитная структура

Рис. 2. Зависимость логарифмов критической концентрации (мол/кг) (1, 2) и эффективной константы скорости расходования ингибитора ( $\text{сек}^{-1}$ ) (3, 4) от обратного значения абсолютной температуры

соблюдается зависимость (1), ранее наблюдавшаяся при окислении расплава. Из наклона прямых рис. 1, б можно вычислить константы скоростей расходования ингибитора, также зависящих от структуры полимера.

В интервале  $80\text{--}130^\circ$  величины  $c_{kp}$  и  $k_{ef}$  изменяются с температурой в соответствии с законом Аррениуса (рис. 2) с эффективными энергиями активации соответственно 21,0 и 11,8 ккал/моль в случае мелкосферолитного и 28,0 и 4,6 ккал/моль в случае крупносферолитного ПП. По всем параметрам более устойчивым к окислению при низких температурах оказывается крупносферолитный полимер.

Таким образом, связь параметров ингибированного окисления ПП ( $c_{kp}$  и  $k_{ef}$ ) с надмолекулярной структурой была установлена экспериментально.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию:  
30 VII 1973

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
2. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 91, 1974.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
4. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.
5. Б. А. Громов, Е. С. Торсунова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б14, 607, 1972.