

УДК 541.64:532.72

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

© 1995 г. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 04.02.94 г.

Исследованы образцы ПП, приготовленные переосаждением полимера из хорошего (гептадекан) и плохого растворителя (хлорбензол) с последующим удалением следов растворителя и переплавкой в инертной атмосфере. Оказалось, что плотность полимера, его кристалличность и параметры растворимости низкомолекулярных веществ для сравниваемых образцов заметно различаются, одновременно различаются в 1.9 раза значения критической концентрации антиоксиданта фенил-β-нафтиламина при окислении этих образцов в расплаве. Предлагается теория, объясняющая наблюдавшиеся явления.

При охлаждении разбавленного раствора ПЭ или ПП образуется гель, четко отделяющийся от практически чистого растворителя. При этом в полимере формируются топологические структуры  $\zeta_i$ : разнообразные узлы и переплетения макромолекул. Хотя эти структуры не могут быть "распутаны" в твердом полимере или расплаве, они сами собой распадаются в разбавленных растворах полимера, т.е. правильнее называть их псевдотопологическими.

В работе [1] была рассмотрена теория образования таких структур. Была предложена формула

$$[Z_a] = [Z]_0 \exp(-\beta q V_a / kT_f), \quad (1)$$

связывающая вероятность образования узла (переплетения) макромолекулы, содержащей элемент свободного объема  $V_a$  с условиями осаждения полимера: температурой  $T_f$  и энергией образования единичного объема  $q$ , которая в свою очередь зависит от разности энергий взаимодействия полимер-растворитель и полимер-полимер, и в плохих растворителях должна быть значительно больше, чем в хороших;  $[Z]_0$  – число ячеек, в которых может образоваться узел, отнесенное к единице объема или массы полимера (в зависимости от этого  $[Z]$  и  $[Z]_0$  выражаются в моль/л или моль/кг), и  $\beta$  – коэффициент усадки: отношение объема узла в геле к его объему в индивидуальном полимере. При выводе формулы (1) принимали, что  $\beta = \text{const}$ . Согласно выражению (1), при прочих равных условиях, чем выше сродство полимера к растворителю, тем меньше абсолютное значение  $q$  и при прочих равных условиях выше концентрация центров сорбции вещества A с объемом молекулы  $V_a$ .

Растворение низкомолекулярного вещества A в полимере, протекающее в условиях, когда полимер не набухает, происходит за счет проникнове-

ния молекул A в участки полимера, содержащие элементы свободного объема  $V_i \geq V_a$ , где  $V_a$  – эффективный объем молекулы A, иными словами – в зоны  $Z_a$  [2, 3]:



откуда вытекает выражение изотермы сорбции

$$[A]_n = \frac{K_a \gamma_a [Z_a] [A]_c}{1 + K_a \gamma_a [A]_c}. \quad (3)$$

Здесь  $[A]_n$  – концентрация вещества A в полимере,  $[A]_c$  – в окружающей среде,  $K_a$  – константа равновесия (2),  $\gamma_a = [A]/[A]_c$  – отношение концентраций истинно растворенного A (т.е. находящегося вне центров  $Z_a$ ) к его концентрации в окружающей среде. При выводе формулы (3) принималось  $[A] \ll [AZ_a] \approx [A]_n$ . Выражение (3) можно использовать для определения значений  $[Z_a]$  из экспериментов по сорбции вещества A.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали изотактический ПП фирмы "Himont" (США),  $M = 164\,400$ ,  $M_w/M_n = 38$ , и низкомолекулярную добавку (антиоксидант) фенил-β-нафтиламин (ФНА), перекристаллизованный из гептана. Образцы ПП растворяли в *n*-декане (ПП-1) или в хлорбензоле (ПП-2) при содержании полимера 5 г на 150 мл растворителя, нагревали до кипения и осаждали путем медленного охлаждения растворов до комнатной температуры. После механического разрушения гелей и удаления на фильтре большей части растворителя их многократно промывали спиртом, сушили при комнатной и повышенной температурах и затем окончательно – прогревом в вакууме до 150°C в течение 3 ч. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием в смеси

вода–изопропанол, кристалличность и температуру плавления определяли методом ДСК на термоанализаторе "Mettler TA-3000". Изотермы сорбции находили, определяя концентрации ФНА в ПП-1 и ПП-2, выдержаных не менее 500 ч в растворах ФНА в этиловом спирте с разной концентрацией этой добавки при 40°C. Для определения растворимости ФНА и фенилбензоата образцы ПП-1 и ПП-2 выдерживали в эвакуированных ампулах при 60°C в течение 15 сут. Концентрацию добавки определяли, экстрагируя ее спиртом в течение 3 сут при 40°C с последующим спектрофотометрическим анализом. Зависимость периода индукции окисления от начальной концентрации ФНА определяли в статической установке [4] при 180°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы ПП, осажденные из разных растворителей с последующим удалением следов растворителя прогревом в вакууме заметно различаются по плотности  $\rho$ : при 22°C  $\rho = 0.9115$  (ПП-1) и 0.9179 г/см<sup>3</sup> (ПП-2).

По данным ДСК, для ПП-1  $T_{\text{пл}} = 158.5^{\circ}\text{C}$ , а кристалличность  $x = 0.612$  (61.2%), для ПП-2  $T_{\text{пл}} = 160.1^{\circ}\text{C}$ , а  $x = 0.692$  (69.2%). Таким образом, исследуемые образцы заметно отличаются по своим свойствам.

Равновесная растворимость ФНА при 60°C в ПП-1 составила 0.02 моль/кг, а в ПП-2 – 0.01 моль/кг, а растворимость фенилбензоата соответственно 0.17 и 0.13 моль/кг.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции ФНА образцами ПП-1 и ПП-2 при 40°C из спиртовых растворов. Как видно, образцы очень сильно отличаются по своим сорбционным свойствам. Компьютерная обработка дала значения концентрации центров сорбции  $[Z_a] = 0.30$  в ПП-1 и 0.039 моль/кг в ПП-2, а значения константы сорбции  $\gamma_a K_a$  оказались равными 3.5 и 3.0 л/кг соответственно.

Следует отметить, что множества центров, сорбирующих ФНА  $Z_i$ , и центров, сорбирующих растворитель (спирт)  $Z_j$ , частично перекрываются. Вследствие конкуренции между добавкой и растворителем за центры сорбции, равновесная растворимость добавки, измеренная в отсутствие и в присутствии растворителя, может значительно различаться.

Чтобы выяснить, сохраняются ли различия между образцами, переосажденными из разных растворителей в расплаве полимера, изучили влияние ФНА на окисление ПП-1 и ПП-2 при 180°C, т.е. выше температуры плавления обоих образцов ПП. Давление кислорода в этих опытах составляло 300 мм рт. ст. На рис. 2 приведены зависимости периода индукции (времени задержки)

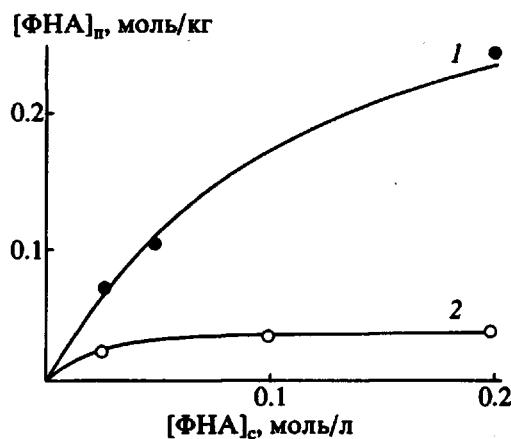


Рис. 1. Зависимость концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина в полимере  $[FNA]_p$  от его концентрации в растворе  $[FNA]_c$ . Растворитель спирт, 40°C; 1 – ПП-1, 2 – ПП-2.

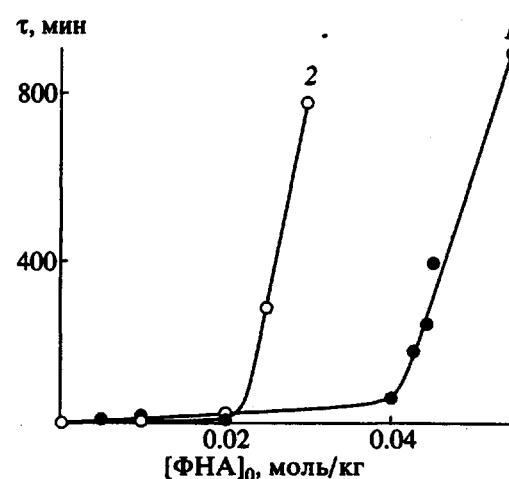


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления ПП-1 (1) и ПП-2 (2) в расплаве  $\tau$  от начальной концентрации фенил- $\beta$ -нафтиламина  $[FNA]_0$ . 180°C, кислород, 300 мм рт. ст.

окисления ПП-1 и ПП-2 от начальной концентрации антиоксиданта ФНА. Кривые типичны для ингибионного окисления: до некоторой (так называемой критической) концентрации ФНА очень слабо тормозит окисление, а выше период индукции быстро растет с его концентрацией. Видно, что критическая (минимальная работающая) концентрация ФНА равна  $4.1 \times 10^{-2}$  в ПП-1 и  $2.2 \times 10^{-2}$  моль/кг в ПП-2, т.е. в 1.9 раза меньше.

Мы не будем останавливаться на теории критических концентраций антиоксидантов, изложенной, например, в работах [6, 7]. Отметим только, что поскольку обрыв кинетической цепи окисления происходит при взаимодействии подвижной молекулы антиоксиданта с практиче-

ски неподвижным (в том же масштабе времени) макрорадикалом  $\text{RO}_2$ , критической концентрации во всех случаях, т.е. при разных суммарных концентрациях ФНА (разных  $[A]_n$ ), должна соответствовать одна и та же концентрация подвижных молекул ФНА ( $A$ ), т.е. различие в концентрациях центров сорбции сохраняется в расплавах ПП-1 и ПП-2.

Из формулы (3) вытекает приближенная (для случая  $[A] \ll [AZ_a] \approx [A]_n$ ) зависимость концентрации подвижных молекул  $A$  от полной концентрации  $A$  в полимере  $[A]_n$

$$[A] = [A]_n \gamma_a = \frac{[A]_n}{K_a ([Z_a] - [A]_p)}, \quad (4)$$

т.е. для объяснения данных рис. 2 надо принять, что либо  $K_a$ , либо  $[Z_a]$ , либо обе эти величины одновременно в расплавах ПП-1 и ПП-2 заметно различаются.

Следует отметить еще одну особенность кривых 1 и 2 на рис. 2 – различие в наклонах кривых  $\Delta t/\Delta [\text{ФНА}]_0$  выше критической концентрации. Как известно, основным путем расходования антиоксиданта выше его критической концентрации является окисление и инициируемые им вторичные реакции, а скорость расходования антиоксиданта пропорциональна его концентрации и составляет  $w_a = k_a[\text{ФНА}]$ . Если увеличение начальной концентрации ФНА на  $\Delta[\text{ФНА}]_0$  приводит к удлинению индукции на величину  $\Delta t$ , то средняя скорость расходования ФНА в указанной области  $w_a = \Delta[\text{ФНА}]/\Delta t$ . Значения  $w_a$  в ПП-1 при средней концентрации 0.0475 моль/кг равно  $2.73 \times 10^{-6}$  моль/кг с, а в ПП-2 при средней концентрации 0.027 моль/кг –  $1.65 \times 10^{-6}$  моль/(кг с), откуда следует, что константа скорости расходования ФНА не зависит от типа полимера и равна  $k_a = (5.9 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Это естественно: основная

часть ФНА в образцах обоих типов существует в виде неподвижных комплексов  $\text{ФНА} \cdot Z$ , реагирующих с подвижными молекулами кислорода, концентрация которых пропорциональна давлению  $O_2$  над полимером и не зависит от концентрации топологических структур  $\zeta$ .

Таким образом, существует некоторая характеристика полимера, существенно влияющая на его физические и физико-химические свойства, зависящая от того, из какого растворителя осажден данный образец полимера, и сохраняющаяся в его расплаве. Исходя из всей суммы данных, полученных нами ранее и в настоящей работе, мы полагаем, что такой характеристикой является уровень беспорядка, иначе – характер и общая концентрация топологических структур: узлов и переплетений макромолекул, существующих в полимере.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесникова Н.Н., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1322.
2. Шляпников Ю.А. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1291.
3. Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 8. P. 623.
4. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. С. 219.
5. Шатайте Я.И., Марьин А.П., Юшкевичюте С.С., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 215.
6. Shlyapnikov Yu.A. // Pure Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 337.
7. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105.

## The Properties of Polypropylene as Controlled by Precipitation Conditions

T. V. Monakhova, T. A. Bogaevskaya, and Yu. A. Shlyapnikov

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – Samples of polypropylene were examined, which were prepared by reprecipitation of the polymer from good (heptadecane) and poor (chlorobenzene) solvents, subsequent evaporation of the traces of solvent, and remelting in inert atmosphere. It was found that for the samples compared, the density of polymer, its crystallinity, and solubility parameters for low-molecular-mass compounds differed markedly. The critical concentrations of the antioxidant agent phenyl- $\beta$ -naphthylamine during the oxidation of these samples in melt differed by 1.9 times. The theory that explains the reported phenomena is suggested.