

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 10, с. 1759–1762

УДК 541.64:542.943

### ОКИСЛЕНИЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

© 2000 г. Т. В. Монахова\*, П. М. Недорезова\*\*, Т. А. Богаевская\*,  
В. И. Цветкова\*\*, Ю. А. Шляпников\*

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 26.10.1999 г.  
Принята в печать 09.02.2000 г.

Исследована сорбция антиоксиданта фенил- $\beta$ -нафтиламина синдиотактическим полипропиленом и окисление этого полимера в присутствии и в отсутствие антиоксиданта. Показано, что качественные закономерности кинетики неингибиированного и ингибиированного окисления синдиотактического ПП близки к аналогичным характеристикам изотактического ПП, однако начальная скорость окисления синдиотактического полимера значительно ниже.

Синдиотактический ПП отличается от изотактического как порядком присоединения мономерных звеньев, так и физическими свойствами. Представляло интерес исследовать закономерности неингибиированного и ингибиированного окисления синдиотактического ПП и сопоставить их с аналогичными закономерностями для изотактического ПП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали синдиотактический ПП с  $M_w = 3.2 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 2.7$  и содержанием синдиотактических пентад 80%. Синдиотактический ПП получен в среде жидкого пропилена на гомогенной цирконоценовой каталитической системе  $(\text{Ph}_2)(\text{C}(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2)$ , активированной полиметилалюмоксаном [1] при 60°C. По данным ДСК, температура плавления используемого в работе синдиотактического ПП 138°C. Используемый в работе изотактический ПП с  $M_w = 3.1 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 5$ , индексом изотактичности (содержание фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане) 98%, получали полимеризацией на титанмагниевом катализаторе в присутствии  $\text{Et}_3\text{Al}$  в среде жидкого пропилена при 70°C, регулятором ММ служил водород. В качестве антиоксиданта и одновременно низкомолекулярного зонда использовали фенил- $\beta$ -нафтиламин (**ФНА**), очищенный перегонкой в

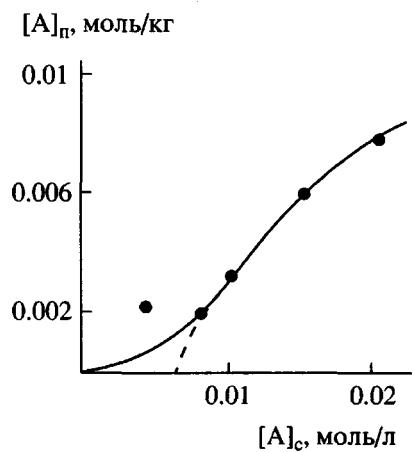
вакууме. Порошок синдиотактического ПП смешивали с ФНА с добавлением небольших количеств спирта.

Окисление изучали с помощью стандартной вакуумной установки [2], летучие продукты поглощали твердым КОН. Условия окисления: температура 130, 140 и 150°C для неингибиированного окисления и 180°C для ингибиированного, давление кислорода 300 мм рт. ст. Толщина пленки, используемой в опытах по сорбции и неингибиированному окислению, составляла 0.01 см. Параллельно исследовали сорбцию ФНА образцами синдиотактического ПП.

На рис. 1 приведена изотерма сорбции ФНА пленками синдиотактического ПП из спирта при 40°C. Изотерма имеет нестандартный вид и может быть описана уравнением Ленгмюра

$$[A]_n = K_a [Z_a] [A]_c (1 + K_a [A]_c)^{-1}, \quad (1)$$

где  $[A]_n$  и  $[A]_c$  – концентрации ФНА в полимере и окружающем его спиртовом растворе,  $[Z_a]$  – концентрация центров, сорбирующих ФНА [3], а  $K_a$  – константа равновесия сорбции, только начиная с  $[A]_c = 0.004$  моль/кг. При этом параметры сорбции оказались равными:  $[Z_a] = 0.014$  моль/кг и  $K_a = 75$  кг/л. Растворимость ФНА в исследуемом образце синдиотактического ПП, найденная при



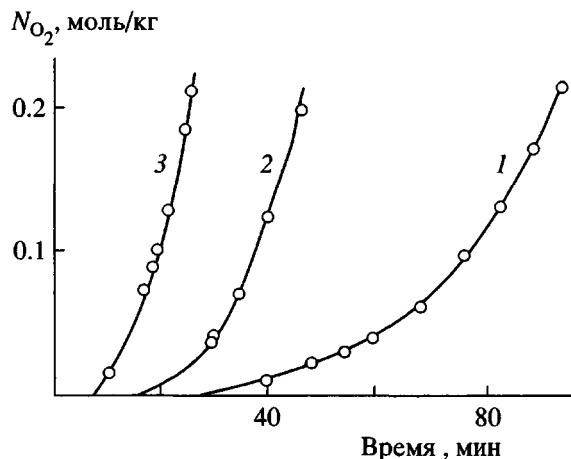
**Рис. 1.** Изотерма сорбции ФНА пленками синдиотактического ПП из спирта.  $T = 40^{\circ}\text{C}$ .  $[A]_p$  – концентрация ФНА в полимере,  $[A]_c$  – в растворе.

выдерживании его в атмосфере насыщенных паров ФНА при  $60^{\circ}\text{C}$ , была равна 0.0164 моль/кг. Следует отметить, что растворитель (спирт), занимая часть центров, способных сорбировать низкомолекулярное вещество, понижает его растворимость в полимере [3].

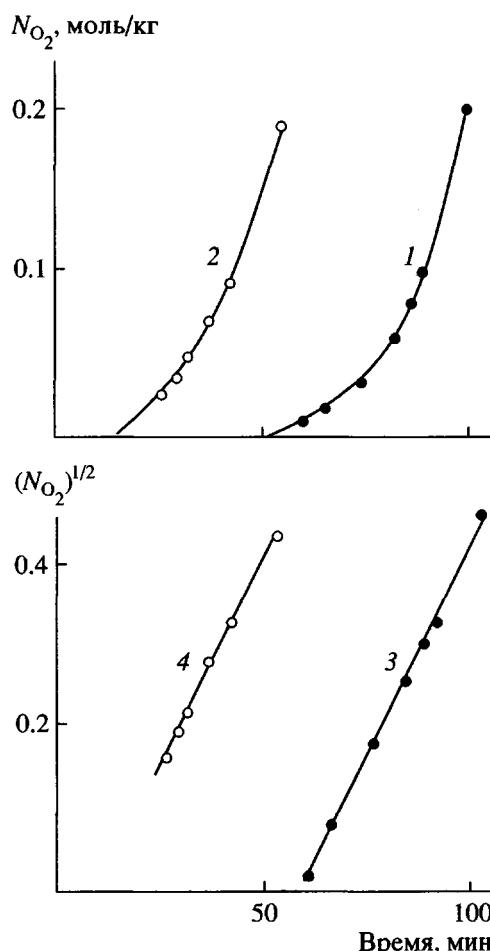
Сопоставляя аномальный ход кривой сорбции, высокое значение концентрации центров сорбции  $[Z_a]$ , найденное из этой кривой и превышающее растворимость ФНА, можно сделать вывод, что при сорбции ФНА из спиртового раствора полимером изменяется структура последнего, если концентрация ФНА превышает некоторый предел. По-видимому, при этом происходит перестройка центров сорбции, как было показано в работе [4], и приведенная на рисунке изотерма соответствует сорбции на уже перестроившихся центрах.

Кинетические кривые поглощения кислорода при неингибиированном окислении синдиотактического ПП показаны на рис. 2. Кривые в начальных стадиях имеют типично автокатализический характер с выходом на стационарную скорость. Периоды индукции неингибиированного окисления, определяемые как время, соответствующее поглощению 0.01 моль/кг кислорода, составляли 55–57 мин при  $130^{\circ}\text{C}$ , 30–35 мин при  $140^{\circ}\text{C}$  и 16–17 мин при  $150^{\circ}\text{C}$  (энергия активации 69 кДж/моль). При переходе к  $120^{\circ}\text{C}$  период индукции возрастает до 200 мин, что можно объяснить захватом части радикалов, ведущих цепь окисления, элементами существующей при этой температуре кристаллической фазы [5].

Согласно данным рис. 3, синдиотактический ПП окисляется заметно медленнее, чем изотактичес-



**Рис. 2.** Поглощение кислорода в ходе окисления синдиотактического ПП при  $130$  (1),  $140$  (2) и  $150^{\circ}\text{C}$  (3).  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.



**Рис. 3.** Поглощение кислорода пленками синдиотактического ПП (1) и изотактического ПП (2) при  $130^{\circ}\text{C}$  и давлении 300 мм рт. ст. 3 и 4 – то же в координатах  $(N_{O_2})^{1/2}$  – время.

кий, период индукции окисления которого при 130°C составляет 18–20 мин.

Если реакция окисления полимера развивается согласно схеме



то начальные участки кинетических кривых окисления после окончания периода индукции могут быть описаны законом

$$N_{\text{O}_2} = at^2, \quad (3)$$

где

$$a = \frac{\alpha \sigma k_2^2 k_4 [\text{RH}]^3}{8k_6} \quad (4)$$

Расчет по данным рис. 3 дает для синдиотактического и изотактического ПП при 130°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст. значения коэффициента  $a = 2.49 \times 10^{-8}$  и  $2.37 \times 10^{-8}$  моль/кг с<sup>2</sup>, отличающиеся менее чем на 4%, т.е. практически совпадающие. Таким образом, синдиотактический и изотактический ПП различаются скоростями окисления лишь на ранних стадиях периода индукции и не различаются на более глубоких стадиях. По-видимому, в более жестком изотактическом ПП концентрация напряженных цепей значительно выше, что приводит к более высокой скорости инициирования (стадия 0 схемы (2)) при практически тех же значениях констант  $k_2$ ,  $k_4$  и  $k_6$ .

Окисление синдиотактического ПП тормозится теми же антиоксидантами, что и изотактического ПП. Как видно из рис. 4, антиоксидант ФНА значительно увеличивает период индукции окисления синдиотактического ПП. Зависимость периода индукции его окисления от начальной концентрации ФНА исследовали при 180°C, т.е. выше температуры плавления синдиотактического ПП (138°C). Кривая концентрации – период индукции для синдиотактического ПП лишь незна-

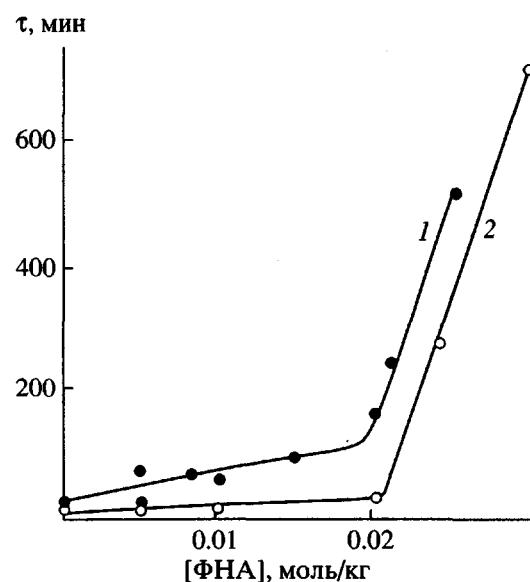


Рис. 4. Зависимость периода индукции окисления синдиотактического ПП (1) и изотактического ПП (2) от начальной концентрации ФНА.  $T = 180^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 300$  мм. рт. ст. Изгиб соответствует критической концентрации.

чительно отличается от аналогичной кривой для изотактического ПП, приготовленного перекристаллизацией из хлорбензола [6]. Критическая концентрация ФНА в синдиотактическом ПП равна в этих условиях 0.019 моль/кг, тогда как в изотактическом ПП она составляет 0.020 моль/кг [6].

Ранее в работе [7] было показано, что синдиотактический ПП существенно устойчивее к действию кислорода, чем изотактический аналог, и при нагревании на воздухе при 200°C сохраняет неизменными свойства в течение не менее 20 мин. Наши данные подтверждают этот, несколько неожиданный, если исходить из чисто химических предположений, факт. Выше мы высказали предположение, что причина такого различия – большая гибкость цепей синдиотактического ПП по сравнению с изотактическим, следствием чего является более высокая скорость реакции (6) схемы (2) – обрыва цепи при взаимодействии радикалов  $\text{RO}_2^\cdot$ .

В заключение авторы выражают благодарность Д.А. Леменовскому (МГУ), синтезировавшему используемый в работе цирконоцен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aladyshev A.M., Tsvetkova V.I., Nedorezova P.M., Klyamkona A.N., Kornienko G.N. // Polymer. 1997. V. 42. № 10. P. 595.

2. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
3. Шляпников Ю.А. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 11. С. 1064.
4. Shlyapnikov Yu.A., Kolesnikova N.N. // J. App. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 1847.
5. Шляпников Ю.А., Богаевская Е.А., Монахова Т.В. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 7. С. 997.
6. Монахова Т.В., Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 1. С. 160.
7. Mori H., Hatanaka T., Terano M. // Macromol. Chem. Rapid. Commun. 1997. V. 18. P. 157.

## Oxidation of Syndiotactic Polypropylene

T. V. Monakhova\*, P. M. Nedorezova\*\*, T. A. Bogaevskaya\*,  
V. I. Tsvetkova\*\*, and Yu. A. Shlyapnikov\*

\*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract**—Sorption of antioxidant phenyl- $\beta$ -naphthyl, by syndiotactic polypropylene and oxidation of this polymer in the presence and in the absence of antioxidant were studied. As was shown, the qualitative characteristics of the kinetics of the noninhibited and inhibited oxidation of syndiotactic PP are close to the analogous parameters of isotactic PP; however, the initial oxidation rate of the syndiotactic polymer is much lower.