

УДК 541.64:542.943

## ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ АНТИОКСИДАНТА – АМИНА<sup>1</sup>

© 2004 г. И. Г. Калинина\*, Г. П. Белов\*\*, О. Н. Голодков\*\*,  
К. З. Гумаргалиева\*, Ю. А. Шляпников\*\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\* Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семенова, 1

\*\*\* Институт биохимической физики Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.01.2004 г.  
Принята в печать 29.03.2004 г.

Антиоксидант фенил-β-нафтиламин слабо тормозит окисление полипропиленкетона, что обусловлено удерживанием полярных молекул антиоксиданта кето-группами полимера. Исследована кинетика окисления полипропиленкетона в присутствии этого антиоксиданта.

Полипропиленкетон (ППК) строения  $\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}\sim$  с заметной скоростью окисляется кислородом уже при относительно низких температурах (70°C) и по этой причине нуждается в стабилизации [1, 2]. Как показано ранее [3], фенольные антиоксиданты слабо влияют на скорость окисления ППК, поэтому мы в настоящей работе изучили влияние на скорость процесса стандартного аминного стабилизатора – фенил-β-нафтиламина (ФНА).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ППК в виде порошка (частицы до 0.5 мм) смешивали с антиоксидантом с добавлением этилового спирта, высушивали и повторно перемешивали. Навески ППК и смесей окисляли в стандартной вакуумной установке [4] при 100–180°C и давлении кислорода 300 мм рт. ст., воду и другие летучие продукты окисления поглощали твердым КОН. За ходом реакции следили по изменению давления кислорода в реакционной системе.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33248).

E-mail: i\_kalinina@pochtamt.ru (Калинина Ирина Георгиевна).

Поскольку антиоксиданты при нагревании образцов в вакууме испаряются, реакционный объем сначала заполняли кислородом, и лишь затем нагревали. При этом начальный участок кинетиче-

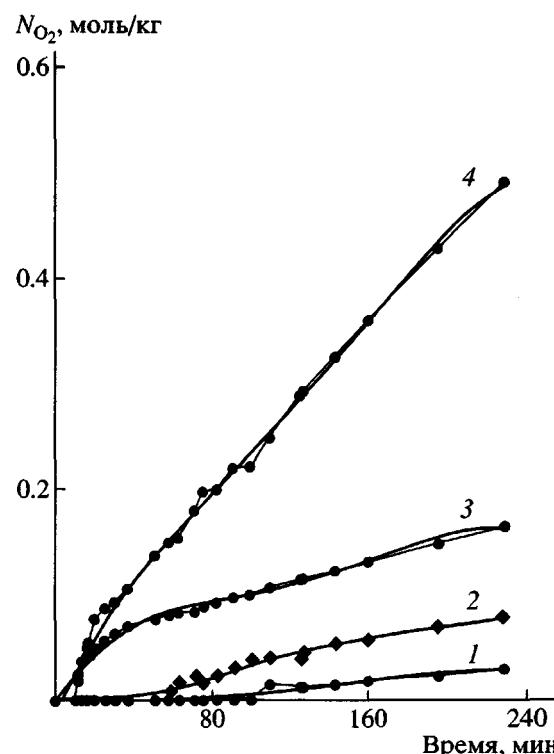


Рис. 1. Поглощение кислорода в ходе окисления ППК при 120°C и начальных концентрациях ФНА 0 (1), 0.03 (2), 0.06 (3) и 0.10 моль/кг (4).  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

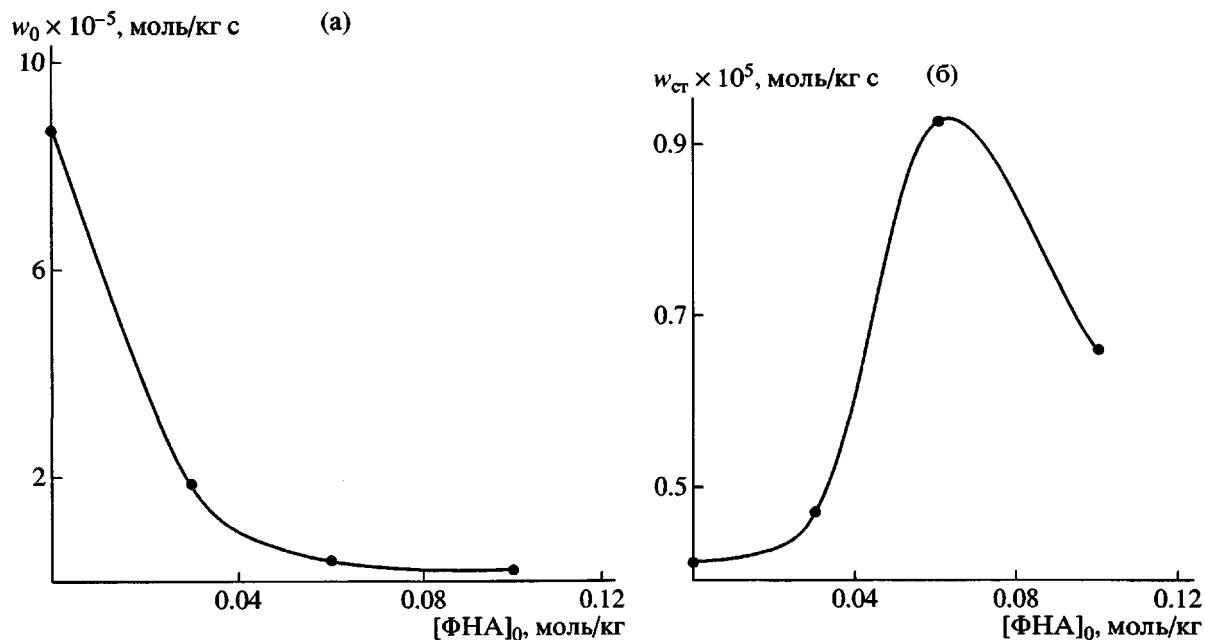


Рис. 2. Зависимость начальной (а) и стационарной (б) скорости поглощения  $O_2$  от начальной концентрации ФНА.  $120^\circ C$ ,  $p_{O_2} = 300 \text{ mm rt. st.}$

ских кривых (~10 мин) совпадал с временем нагревания образцов, поэтому количественные данные о нем недостаточно надежны.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, ФНА снижает начальную скорость поглощения кислорода в ходе окисления ППК. На этом рисунке приведены кинетические кривые, отвечающие разным начальным концентрациям антиоксиданта. При  $120^\circ C$  уже при добавлении к ППК 0.03 моль/кг или 0.66% ФНА скорость окисления заметно понижается, а при большей концентрации ФНА (0.06 моль/кг) наблюдается дальнейшее снижение скорости и процесс становится самоускоренным. При концентрации 0.10 моль/кг появляется заметный период индукции, скорость поглощения кислорода в котором лежит ниже предела чувствительности аппарата. Зависимость начальной скорости от начальной концентрации ФНА показана на рис. 2а. Зависимость стационарной скорости от концентрации антиоксиданта носит более сложный характер: при малых концентрациях ФНА (до 0.06 моль/кг) скорость повышается с концентрацией, а при 0.1 моль/кг заметно понижается (рис. 2б).

На рис. 3 представлены кинетические кривые поглощения  $O_2$  в ходе окисления ППК, содержащего 0.1 моль/кг ФНА при разных температурах. Кривые, наблюдающиеся при  $140$  и  $180^\circ C$ , качественно отличаются от кривых при  $100$  и  $120^\circ C$ . В случае первой пары кривых скорость максимальна в начале реакции, во второй ( $100$  и  $120^\circ C$ ) процесс в начальной стадии развивается с самоускорением. Стационарная скорость на глубоких стадиях слабо растет с температурой: в интервале  $100$ – $140^\circ C$  эффективная энергия активации составляет всего 37.4 кДж/моль. В отсутствие антиоксиданта в области  $140$ – $180^\circ C$  реакция имеет отрицательный температурный коэффициент, т.е. ее скорость не увеличивается, а уменьшается с ростом температуры [2]. Механизм отрицательного температурного коэффициента – термическое разложение свободных радикалов  $RO_2^{\cdot}$ , который при высоких температурах успешно конкурирует с реакцией продолжения цепи ( $RO_2^{\cdot} + RH$ ). Однако в присутствии антиоксиданта, реагирующего с тем же  $RO_2^{\cdot}$ , роль распада пероксидного радикала понижается.

ФНА эффективно тормозит окисление ППК лишь при относительно низких температурах

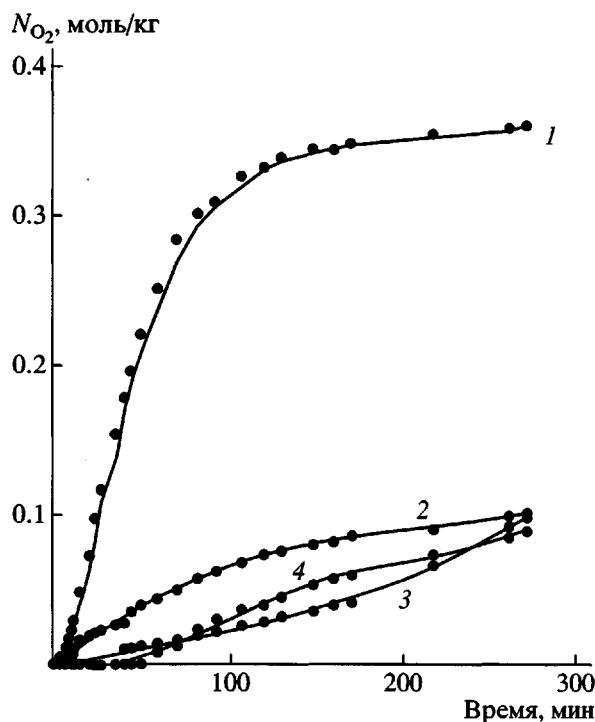


Рис. 3. Поглощение кислорода в ходе ингибиционного окисления ППК при 100 (1), 120 (2), 140 (3) и 180°C (4) в присутствии 0.1 моль/кг ФНА.  $p_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

(100 и 120°C) и слабо – при более высоких температурах, тогда как в ПП и других полиолефинах он эффективно тормозит процесс при 200°C и выше [5]. Этот эффект можно объяснить связыванием полярного ФНА в комплексы с карбонильными группами ППК.

В работе [6] было показано, что при использовании ингибиторов в процессах окисления кислородсодержащих соединений их эффективность падает за счет сольватации молекул ингибитора окисляющимся веществом.

Подобное связывание антиоксиданта, так называемая “специфическая сольватация”, может наблюдаться при окислении многих классов полимеров, где имеются полярные группы и группы, способные к донорно-акцепторному взаимодействию (например, образованию водородных связей).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калинина И.Г., Белов Г.П., Гумаргалиева К.З., Новикова Е.В., Голодков О.Н., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 8. С. 1351.
2. Kalinina I.G., Belov G.P., Shlyapnikov Yu.A. // Polym. Degrad. Stab. 1999. V. 65. P. 355.
3. Калинина И.Г., Белов Г.П., Гумаргалиева К.З., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1583.
4. Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Mar'in A.P. Antioxidative Stabilization of Polymers. London: Taylor and Francis, 1996. P. 213.
5. Шляпникова И.А., Миллер В.Б., Моловина М.И., Торсуева Е.С., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1405.
6. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука, 1973.

## Oxidation of Poly(propylene ketone) in the Presence of an Amine Antioxidant

I. G. Kalinina\*, G. P. Belov\*\*, O. N. Golodkov\*\*, K. Z. Gumargalieva\*, and Yu. A. Shlyapnikov\*\*\*

\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

\*\*Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka Branch, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

\*\*\*Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—It was shown that the antioxidant phenyl- $\beta$ -naphthylamine weakly retards oxidation of poly(propylene ketone) due to holding of polar molecules of the antioxidant by keto groups of the polymer. The oxidation kinetics of poly(propylene ketone) in the presence of this antioxidant was investigated.