

ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОЛА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДЕ

*Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман,
Ю. А. Шляпников*

Изучение подвижности молекул стабилизатора в твердых полимерных материалах имеет большое практическое значение, так как от подвижности молекул зависит как равномерность распределения стабилизатора в полимере, так и скорость его улетучивания из полимера при повышенных температурах.

Подвижность молекул одного вещества в среде другого количественно можно охарактеризовать коэффициентом диффузии первого вещества во втором. Известно довольно много работ, посвященных изучению диффузии простейших газов (O_2 , N_2 , CO_2 и др.) в различных полимерных материалах. В каучуках и резине изучалась также диффузия серы и некоторых вторичных ароматических аминов [1, 2].

В настоящей работе были определены коэффициенты диффузии распространенного антиоксиданта-2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола) в твердых изотактическом полипропилене и полиформальдегиде при различных температурах.

Измерения проводили при помощи ионола, меченного радиоактивным углеродом C^{14} по методу Жуховицкого («метод толстого слоя»).

Измерения производили следующим образом: на сравнительно толстую (1–2 мм) пластинку, приготовленную из исследуемого полимера, наносили небольшое количество меченого ионола. Пластинку выдерживали при заданной температуре, причем ионол постепенно дифундировал внутрь образца. Углерод C^{14} испускает сравнительно мягкие β -лучи, которые заметно поглощаются, уже в очень тонком слое вещества. По мере проникновения ионола внутрь пластиинки активность образца, измеряемая с той стороны, на которую первоначально наносили ионол, падает. Жуховицкий показал, что кривая изменения активности со временем в координатах I/I_0 (где I — активность образца в данный момент времени, а I_0 — начальная активность) — $t^{-1/2}$, имеет асимптоту, проходящую через начало координат [3].

Как видно из рис. 1, а и б при диффузии ионола в полипропилене и полиформальдегиде опытные точки в этих координатах хорошо ложатся на прямую, проходящую через начало координат, уже через сравнительно небольшое время после начала опыта. Коэффициент диффузии связан с тангенсом угла наклона этой прямой (асимптоты) следующим уравнением:

$$D = \frac{I_\infty^2 d^2}{I_0^2 \cdot \pi \cdot m^2}, \quad (1)$$

где d — толщина образца; m — тангенс угла наклона, а I_∞ — активность, которую имел бы образец после бесконечно большого времени диффузии. Если толщина образца d достаточно велика, так что пластиинку можно

считать практически не проницаемой для β -лучей С¹⁴, I_∞ будет равна:

$$I_\infty = \frac{I_0}{d} \int_0^d e^{-\mu x} dx \cong \frac{I_0}{\mu d}, \quad (2)$$

где μ — коэффициент поглощения β -излучения в полимере (равный, как и для большинства органических веществ, $0,28 \text{ см}^2/\text{мг}$).

Определение I_0 путем непосредственного измерения активности навески ионола связано с заметной ошибкой вследствие сильного поглощения β -излучения в частицах ионола. Более точно I_0 можно определить, определив удельную активность ионола и зная вес нанесенного на пластинку вещества. Удельная активность используемого нами ионола составляла $8500 \text{ имп}/\text{мин}\cdot\text{мг}$ в геометрии наших измерений; навеска ионола составляла $\sim 1,2 \text{ мг}$ в случае полипропилена и $\sim 0,5 \text{ мг}$ в случае полиформальдегида.

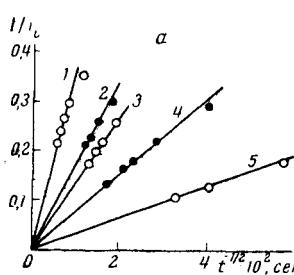


Рис. 1

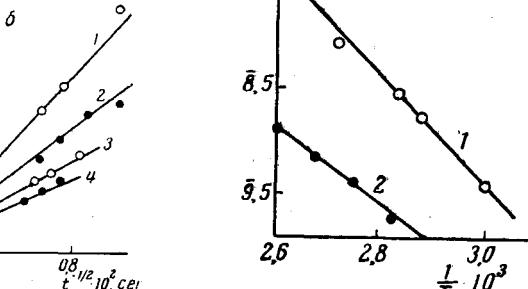
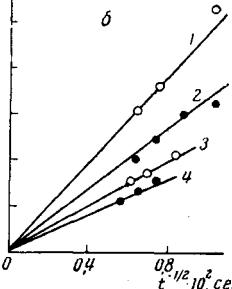


Рис. 2

Рис. 1. Изменение активности образцов в ходе диффузии ионола: а — в полипропилене, б — в полиформальдегиде (в координатах $I/I_0 - t^{1/2}$) при различных температурах:

а: 1 — 60°; 2 — 75°; 3 — 80°; 4 — 95°; 5 — 110°; б: 1 — 80°; 2 — 90°; 3 — 100°; 4 — 110°

Рис. 2. Зависимость $\lg D$ от обратной температуры для диффузии ионола в полипропилене (1) и в полиформальдегиде (2)

В некоторых опытах, особенно в случае полиформальдегида, для уменьшения ошибки, связанной с улетучиванием ионола в ходе опыта, приготавливали два одинаковых образца, на середину каждого образца наносили меченный ионол, после чего образцы складывали вместе, так что ионол оказывался в промежутке между двумя пластинками. Пластинки нагревали в сложенном виде. Активность определяли отдельно для каждого из двух образцов, но во все формулы для расчета вместо I , I_0 и I_∞ подставляли сумму активностей обоих образцов, т. е. $I_1 + I_2$ и т. п.

Таким образом, исключается влияние случайного перераспределения ионола между пластинками на результаты расчета. Измерения производили в интервале температур от 60 до 110° для диффузии ионола в полипропилене и от 80 до 110° для диффузии в полиформальдегиде. Диффузия ионола при этих условиях протекает довольно быстро. Так, при 80° коэффициент диффузии ионола в полипропилене равен $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$, а коэффициент диффузии ионола в полиформальдегиде — $0,20 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$.

На рис. 2 показана зависимость логарифма коэффициента диффузии ионола в полипропилене и полиформальдегиде от обратной температуры. Опытные точки в координатах $\lg D - 1/T$ ложатся на прямые линии, из наклона которых можно вычислить энергию активации диффузии, равную

23 ккал/моль для диффузии ионола в полипропилене и 16,3 ккал/моль для диффузии того же вещества в полиформальдегиде.

Сравнительно большая величина коэффициента диффузии ионола в полипропилене позволяет при внесении ионола или других близких к нему по свойствам антиоксидантов в полипропилен ограничиться не очень тщательным смешением антиоксиданта с полимером. Более того, как показали опыты авторов, пленка из нестабилизированного полипропиленна, склеенная с пленкой, содержащей ионол, при окислении в атмосфере кислорода при 140° окисляется с периодом индукции, значительно превышающим период индукции окисления чистого полипропиленна, т. е. за небольшой промежуток времени антиоксидант проник в нестабилизированную пленку на расстояние 3—5 мм от места склейки и замедлил окисление.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность А. А. Жуховицкому за ценные указания по методике исследования.

Выводы

1. Определены коэффициенты диффузии 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ионола) в полипропилене и полиформальдегиде при различных температурах.
2. В интервале температур 60—110° коэффициент диффузии ионола в полипропилене равен $D = 5 \cdot 10^6 \cdot e^{-23000/RT}$, а коэффициент диффузии ионола в полиформальдегиде (при 80—110°) равен $D = 2,5 \cdot 10^1 \cdot e^{-16300/RT}$.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
30 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, С. А. Рейтлингер, Е. В. Шемастина, Докл. АН СССР, 98, 611, 1954.
2. С. Е. Бреслер, В. И. Прядилова, В. Я. Хайнман, Ж. техн. физики, 24, 577, 1954.
3. А. А. Жуховицкий, С. Н. Крюков, В. А. Гедакян, Применение радиоактивных изотопов в металлургии. Металлургиздат, Сб. 34, 1955 г., стр. 102 и след.

MOBILITY OF IONOLE IN POLYPROPYLENE AND POLYFORMALDEHYDE

B. A. Gromov, V. B. Miller, M. B. Neiman, Yu. A. Shlyapnikov

Summary

The diffusion of the well-known inhibitor ionole in isotactic polypropylene and in polyformaldehyde has been investigated. Measurements were carried out with radioactive ionole labelled with C¹⁴ according to Zhukhovitskii's (thick layer) method. The diffusion coefficient of ionole in polypropylene over the range 60—110° may be expressed by the equation $D = 4 \cdot 10^6 \cdot e^{-23000/RT}$ cm²/sec and in polyformaldehyde over the range 80—110° by $D = 2 \cdot 10^1 \cdot e^{-16300/RT}$ cm²/sec. The large diffusion constant of the inhibitor in polypropylene makes it possible on adding the former to the polymer to limit oneself only to mechanical mixing of the two powders.