

УДК 532.72+678.742

ДИФФУЗИЯ 2,6-ДИ-ТРЕТИЧНОБУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА  
В ПОЛИЭТИЛЕНЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

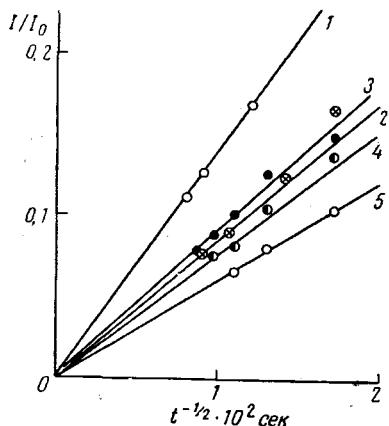
*C. C. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников*

Подвижность молекул антиоксиданта в среде твердого полимера является одной из важнейших характеристик этого антиоксиданта. Количественной мерой подвижности молекул является коэффициент диффузии. В настоящей работе были измерены коэффициенты диффузии антиоксиданта — 2,6-ди-третичнобутил-4-метилфенола (ионола) в полиэтилене высокого давления.

Измерения проводили по методу «толстого слоя», предложенному Жуховицким [1, 2]. В работе использовали ионол, меченный  $\text{C}^{14}$  в третичнобутильной группе, с удельной активностью 5610  $\text{имл}/\text{мин}\cdot\text{мг}$  в геометрии наших измерений. Полиэтилен с удельной активностью 5610  $\text{имл}/\text{мин}\cdot\text{мг}$  в геометрии наших измерений.

Полиэтилен высокого давления с молекулярным весом 57800, очищенный путем растворения в толуоле с последующим высаживанием этиловым спиртом, использовали в виде толстых пленок (пластины) средней толщиной  $\sim 1,5 \text{ мм}$ . Пленки прессовали в инертной атмосфере при  $95-100^\circ$  и давлении  $280 \text{ кГ}/\text{см}^2$  [3].

При диффузии радиоактивного вещества, испускающего мягкие  $\beta$ -лучи с поверхности в глубь толстой пластины другого вещества,  $\beta$ -излучение ослабевает со временем, причем кривые изменения интенсивности излучения с поверхности пластины в координатах  $(I/I_0) - t^{-1/2}$ , где  $I$  — интенсивность излучения (скорость счета), а  $t$  — время опыта, имеют прямолинейную асимптоту, проходящую через начало координат, тангенс угла наклона которой  $m$  связан с коэффициентом диффузии соотношением [1, 2].



Изменение активности образцов в ходе диффузии ионола в полиэтилене (в координатах  $(I/I_0) - t^{-1/2}$ ) при различных температурах

1 —  $65^\circ$ ; 2 —  $75^\circ$ ; 3 —  $80^\circ$ ; 4 —  $85^\circ$ ; 5 —  $95^\circ$

диоактивного вещества,  $d$  — толщина пленки, а  $\mu$  — коэффициент поглощения  $\beta$ -излучения  $\text{C}^{14}$ , который мы принимали равным  $0,26 \text{ см}^2/\text{мг}$ .

Как видно из рисунка, в нашем случае кривые действительно имеют прямолинейную асимптоту. Из опытных данных были вычислены значения коэффициентов диффузии, приведенные ниже:

Температура, $^\circ\text{C}$	65	75	80	85	95
$D \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$	2,2	6,1	5,4	7,6	11,9

По температурной зависимости коэффициента диффузии вычислена эффективная энергия активации, равная 13,1 ккал/моль.

Наши опыты показали, что на величину коэффициента диффузии сильно влияет предварительная механическая и термическая обработка образца. Так коэффициент диффузии ионола в полиэтилене (пластина, полученная из технического полиэтилена прессованием при 130°) при 65° равен  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ ; в образце, растянутом при комнатной температуре так, что толщина после растяжения составляла 60% исходной толщины,  $D = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ . После отжига этого образца в течение 1 часа при 85° толщина возросла до 72% исходной толщины, а коэффициент диффузии (измеренный при 65°) возрос до  $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ , т. е. вдвое превысил исходное значение. Аналогичное явление при диффузии газов описано в литературе [4].

### Выводы

1. Коэффициент диффузии 2,6-ди-третицнобутил-4-метилфенола в полиэтилене высокого давления, определенный по методу Жуховицкого, в интервале температур 65—96° равен  $D = 6,8 (\exp - 13100 / RT)$ .

2. Величина коэффициента диффузии 2,6-ди-третицнобутил-4-метилфенола в полиэтилене возрастает при растяжении полиэтилена, а при последующем отжиге образца возрастает еще больше.

Институт химии и химической  
технологии АН Литовской ССР

Поступила в редакцию  
14 I 1964

Институт химической физики  
АН СССР

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, В. А. Геодикян, Докл. АН СССР, 102, 301, 1955; А. А. Жуховицкий, С. И. Крюков, В. А. Геодикян, Сб.: Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, М., 1955, стр. 103.
2. В. А. Громов, V. B. Miller, M. B. Neiman, Yu. A. Shlyapnikov, Internat. J. Appl. Rad. and Isot., 13, 281, 1962.
3. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1961, № 10, 66.
4. N. G. McCrum, Polymer, 5, 319, 1964.

### DIFFUSION OF 2,6-DI-TERT-BUTYL-4-METHYLPHENOL IN HIGH PRESSURE POLYETHYLENE

S. S. Yushkevichute, Yu. A. Shlyapnikov

#### Summary

The diffusion coefficient of antioxidant 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol) in high pressure polyethylene was measured at the temperatures 65—95°  $D$  is equal to 6,8 ( $\exp - 13100/RT$ ). The measurements were carried out by means of «thick layer» technique developer by A. A. Zhuchovitski. The value of the diffusion coefficient of ionol in polyethylene increases with extension of the polyethylene sample and increases again after annealing of the sample.