

УДК 541.64:66.022.37

ЛЕТУЧЕСТЬ СТАБИЛИЗАТОРОВ И ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ С ПОЛИМЕРОМ

*Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, А. И. Медведев,
Ю. В. Коханов, М. А. Гущина, М. А. Киселева*

Улетучивание стабилизаторов из полимеров может оказывать значительное влияние на проявление их эффективности [1, 2].

Одним из факторов, определяющих скорость улетучивания стабилизаторов из полимера, является их летучесть в чистом виде, зависимость которой от химического строения (антиоксидантов и светостабилизаторов) была определена ранее [3]. Другим определяющим фактором является степень сродства стабилизатора с полимером, их совместимость. Поэтому некоторые исследователи изучали улетучивание стабилизаторов именно из полимеров. При этом наметились два существенно разных подхода к решению этого вопроса. Одни авторы определяли скорость улетучивания стабилизатора из полимера непосредственно [4—6], а другие — по снижению термоокислительной стойкости полимера в результате улетучивания стабилизатора [6—8]. Результаты, получаемые по последней методике, представляют определенный интерес, но они все же не позволяют выявить зависимость скорости улетучивания от химического строения стабилизаторов и полимеров, поскольку концентрационная зависимость эффективности стабилизатора может быть и не пропорциональной.

В некоторых из указанных работ была подробно исследована кинетика улетучивания стабилизаторов. Однако ввиду того, что методики эксперимента были сравнительно трудоемки и длительны, результаты были получены лишь для узкого круга веществ. Эти экспериментальные трудности были обусловлены малыми количествами анализируемых стабилизаторов: последние вводили в полимер в концентрациях, обычно используемых в практике стабилизации, т. е. 0,3—5,0%.

Как показали опыты, закономерности улетучивания стабилизаторов из полимера могут изучаться и с использованием больших начальных концентраций. Преимуществом такого подхода является возможность определения потери стабилизаторов даже из малых навесок полимера термогравиметрическим способом, что намного облегчает эксперимент. Термогравиметрический способ был использован также при изучении улетучивания стабилизаторов из резиновых пластин [6] и пластификаторов из пластмасс [9].

Влияние на скорость улетучивания стабилизатора из полимера является лишь одним из проявлений их совместимости. Важность и целесообразность изучения этой характеристики объясняется, кроме того, тем, что она определяет предельное количество и характер распределения стабилизатора в полимере, характер формирования надмолекулярных структур, в конечном счете целый комплекс свойств полимера, в том числе и его термоокислительную стойкость [10].

В качестве меры совместимости стабилизаторов с полимерами иногда используют их растворимость в последних. Однако ввиду сложности экспе-

риментального определения этой характеристики количество данных в литературе весьма ограниченно [1]. Между тем, подобно тому, как это имеет место для низкомолекулярных растворителей [11], мерой совместимости может служить степень уменьшения давления паров стабилизатора над раствором в полимере по сравнению с давлением паров над чистым стабилизатором. При этом давление паров может быть заменено летучестью [11] стабилизаторов, поскольку эти характеристики связаны прямой пропорциональной зависимостью.

Таким образом, определяя летучесть стабилизаторов в чистом виде и из полимера, мы получаем возможность одновременно характеризовать и их совместимость.

Экспериментальная часть

В работе была использована термогравиметрическая установка с торзионными весами [3]. Навеску испытуемого стабилизатора или его композиции с полимером помещали в выполненную из титана цилиндрическую чашечку с внутренним диаметром и высотой, равными 10 мм. Чашечку с навеской помещали в одно из колен U-образной стеклянной трубы (диаметр 30 мм), расположенной в термостате. В другое колено трубы подавали азот, предварительно очищенный от следов кислорода, влаги и посторонних газов пропусканием через систему колонок со щелочным раствором цирогаллола, хлористым кальцием, гидратом окиси натрия и активированным углем. Анализ выходящего из очистительной системы азота, произведенный с помощью газоанализатора ВТИ-2, показал отсутствие кислорода.

В качестве объектов исследования были выбраны представители классов соединений, широко применяемых для термо- и светостабилизации полимеров: 2,6-дигидро-4-метилфенол (ионол), т. пл. 70°; дифениламин (ДФА), т. пл. 54°; диметил-3,3'-тиодипропионэт (ДМТДП), т. кип. 150° при 10 мм; 2-окси-4-метоксibenзофенон (ОМБФ), т. пл. 65°; 2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (тинувин П), т. пл. 131°. В качестве полимера был использован полиэтилен (ПЭ) низкого давления марки П-40-20 с индексом расплава 3 г/10 мин.

Стабилизатор распределяли в полимере с помощью растворителя, который затем удаляли испарением на воздухе при перемешивании композиции.

Инертная среда устранила возможность протекания термоокислительных процессов. Действительно, как показали предварительные опыты, полимер без добавок стабилизаторов в условиях эксперимента не изменяет свой вес, а потеря веса по окончании опыта с композицией соответствует количеству введенного в полимер стабилизатора. Эти два обстоятельства свидетельствуют о том, что фиксируемая во время опыта потеря веса обусловлена только улетучиванием стабилизатора из полимера.

Результаты и их обсуждение

На примере улетучивания неозона Д из каучука было показано, что кроме факторов, обусловленных химическим строением стабилизатора и полимера, на процесс улетучивания могут оказывать влияние как характеристика испытуемого образца (толщина пленки полимера, исходная концентрация стабилизатора в полимере), так и условия опыта (температура, скорость тока азота) [4]. Проверка влияния этих факторов по принятой нами методике была произведена на примере улетучивания ионола и ДФА из ПЭ.

Кинетические кривые улетучивания стабилизаторов из полимера (рис. 1) подчиняются закону первого порядка. В координатах $\ln(1 - c/c_0) - t$ эти кривые трансформируются в прямые линии, по тангенсу угла наклона которых могут быть определены константы скорости улетучивания. Полученные подобным образом данные по улетучиванию ионола и ДФА из расплава ПЭ в различных условиях представлены в табл. 1 и на рис. 2.

Приведенные данные подтверждают некоторые закономерности: константа скорости улетучивания при прочих равных условиях увеличивается с увеличением скорости азота (до определенного предела) и обратно пропорциональна навеске полимера (толщине пленки) [4]. Что же касается концентрационной и температурной зависимостей констант скоростей, то-

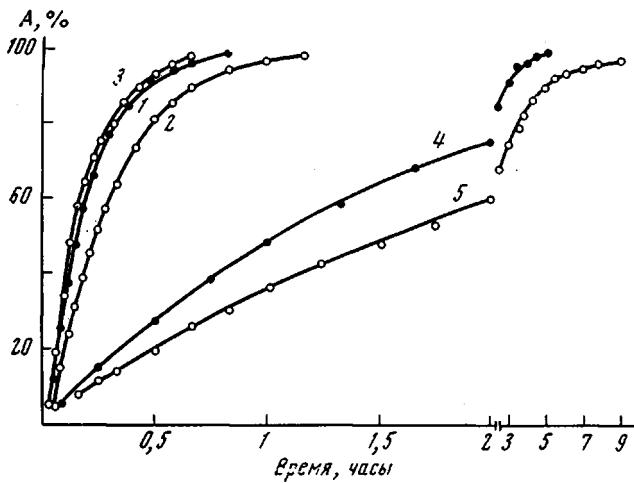


Рис. 1. Кинетика улетучивания из ПЭ:
1 — ионола, 2 — ДФА, 3 — ДМТДП, 4 — ОМБФ, 5 — тинувины П.
A — количество улетучившегося стабилизатора

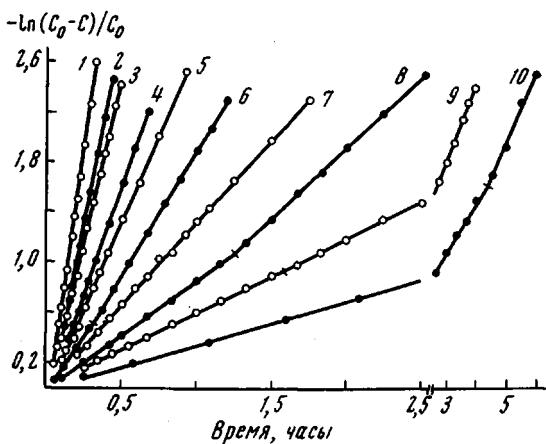


Рис. 2. Кинетика улетучивания из ПЭ ионола (светлые кружки) и ДФА (темные кружки):
1, 2 — 220, 3, 4 — 200, 5, 6 — 180, 7, 8 — 160, 9, 10 — 140°. Черточки — места изломов прямых

они не однозначны и проявляют аномалии, связанные, как будет показано ниже, с различной степенью насыщенности раствора.

Для сравнительного изучения стабилизаторов были приняты следующие условия: 200°, навеска полимера 100 мг, концентрация стабилизатора 20% от веса полимера, скорость азота 1 л/мин. В табл. 2 представлены данные по летучести стабилизаторов из полимера, летучести в чистом виде и относительной совместимости стабилизаторов с полимером.

Из приведенных данных видно, что скорость улетучивания стабилизаторов из полимера не пропорциональна летучести чистых стабилизаторов, т. е. отношение $A_0 / A_{\text{п}}$ меняется весьма существенно. Это и есть результат их различной совместимости с полимером

$$C \sim \frac{A_0}{A_{\text{п}}}, \quad (1)$$

где C — совместимость стабилизатора с полимером.

Таблица 1

Влияние различных факторов на скорость улетучивания стабилизаторов из ПЭ, при 20°

Условия улетучивания			Эффективная константа скорости улетучивания * $k, \text{сек}^{-1}$	
концентрация стабилизатора, % от веса полимера	скорость азота, л/мин	навеска полимера, мг	ионола, $k \cdot 10^{-3}$	ДФА, $k \cdot 10^{-4}$
20	1	75	2,00	13,25
20	1	100	1,45	9,71
20	1	125	1,15	7,75
5	1	100	1,585	15,64
10	1	100	1,51	13,6
20	1	100	1,45	9,71
35	1	100	1,457	8,10
			(1,305)	(3,99)
50	1	100	1,30	7,20
			(1,055)	(5,44)
20	0,05	100	1,362	8,97
20	1,00	100	1,45	9,71
20	2,00	100	1,45	9,80

* Приведенные в скобках константы (k_0) относятся к начальным участкам кинетических кривых улетучивания.

Согласно (1), из двух веществ с одинаковой скоростью улетучивания из полимера лучше совместимо с полимером то, которое обладает большей летучестью в чистом виде. И наоборот, из двух веществ с одинаковой летучестью в чистом виде лучше совместимо с полимером то, которое с меньшей

Таблица 2

Летучесть и совместимость стабилизаторов с ПЭ

Стабилизатор	Эффективная константа скорости улетучивания из ПЭ $k, \text{сек}^{-1}$	Летучесть * из ПЭ, $A_{\text{П}}, \text{мг/сек}$	Летучесть в чистом виде $A_0, \text{мг/сек}$	Относительная ** совместимость с ПЭ $\frac{A_0}{A_{\text{П}}}, \%$
Ионол	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$2,90 \cdot 10^{-2}$	$7,77 \cdot 10^{-2}$	100,0
ДФА	$9,71 \cdot 10^{-4}$	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	53,8
ДМТДП	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$4,16 \cdot 10^{-2}$	51,4
ОМБФ	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	36,1
Тинувин П	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	64,9

* Представлена в виде потока вещества из чашечки с навеской, рассчитанного с учетом начальной концентрации стабилизатора в полимере.

** По отношению к ионолу, принятому за 100%.

скоростью улетучивается из него. Эти выводы подтверждаются при сравнении ионола и ДМТДП, ОМБФ и тинувина П.

Обращает на себя внимание тот факт, что ионол совместим с ПЭ гораздо лучше других испытанных соединений. Это, по-видимому, связано с тем, что его молекула обрамлена алифатическими заместителями, увеличивающими средство с алифатическим полимером.

Процесс улетучивания стабилизатора из полимера включает две стадии: диффузию из массы полимера на поверхность и улетучивание с поверхности. Представляет интерес выявить степень влияния совместимости

стабилизатора с полимером на каждую из стадий, а также определить, какая из стадий является лимитирующей в общем процессе. Изучение температурной зависимости скорости улетучивания и совместимости стабилизаторов с полимером позволяет сделать некоторые предположения.

На рис. 2 представлена кинетика улетучивания ионола и ДФА из ПЭ при температурах 140—220°. Из рисунка видно, что ионол в интервале 160—220° и ДФА в интервале 200—220° улетучиваются из ПЭ практически полностью с неизменной константой скорости. При температурах

Таблица 3

Зависимость k/k_1 и c_x от условий опыта

Условия опытов *		Ионол		ДФА	
концентрация стабилизатора, % от веса полимера	температура, °С	k/k_1	c_x	k/k_1	c_x
5	200	1,000	—	1,000	—
10	200	1,000	—	1,000	—
20	200	1,000	—	1,000	—
35	200	1,115	21	1,160	18
50	200	1,233	20	1,325	17
20	220	1,000	—	1,000	—
20	200	1,000	—	1,000	—
20	180	1,000	—	1,140	12
20	160	1,000	—	1,325	7
20	140	1,085	8	1,416	4

* Навеска полимера (100 мг) и скорость азота (1 л/мин) — постоянны.

ниже указанных ионол и ДФА в этих координатах обнаруживают изломы линий, причем константа скорости в начальной стадии улетучивания k_1 меньше константы скорости на конечной стадии k . Аналогичные изломы линий наблюдались и при исследовании концентрационной зависимости константы скорости улетучивания (табл. 1).

Вероятно, наблюдаемое явление связано с преодолением порога растворимости стабилизаторов в ПЭ. Снижение температуры и увеличение концентрации способствует увеличению степени насыщенности раствора. При пересыщении раствора последний меняет свою структуру, превращаясь из истинного раствора в микрогетерогенную систему. А это в свою очередь влечет за собой изменение кинетики улетучивания, причем степень этого изменения находится в обратной зависимости от совместимости стабилизатора с полимером. Действительно, константа скорости улетучивания в случае хорошо совместимого с ПЭ ионола зависит от исходной концентрации в меньшей степени, чем в случае хуже совместимого с ПЭ ДФА, а с понижением температуры признаки пересыщенности раствора (изломы на прямых) у ДФА проявляются раньше, чем у ионола. Увеличиваясь с повышением начальной концентрации раствора и с понижением температуры, отношение k/k_1 (при $k/k_1 = 1$) для ионола всегда меньше, чем в этих же условиях для ДФА (табл. 3).

Интересно, что для одного и того же стабилизатора при постоянной температуре концентрация (c_x), соответствующая точкам пересечения прямых с k_1 и k , слабо зависит от начальной концентрации стабилизатора, в то время как при понижении температуры c_x существенно уменьшается. Эти данные также подтверждают связь изломов кинетических прямых с преодолением порога растворимости.

Рассмотрим, каким образом механизм и кинетика процесса улетучивания стабилизатора из полимера связаны с их совместимостью и степенью насыщенности раствора. По-видимому, ионол, будучи хорошо совместимым с ПЭ, проникает даже в надмолекулярные образования и равномерно распределяется в полимере, образуя раствор, близкий к истинному.

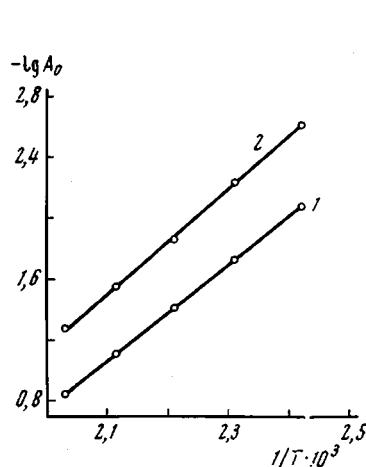


Рис. 3. Температурная зависимость летучести (A) в чистом виде: 1 — ионола, 2 — ДФА

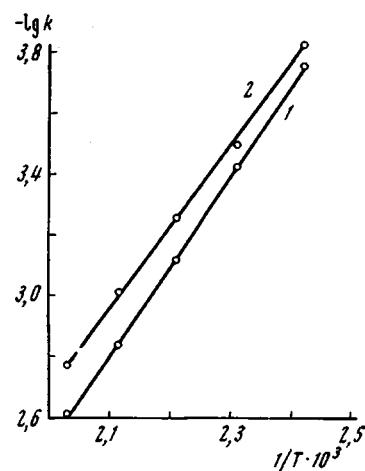


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости улетучивания из ПЭ: 1 — ионола, 2 — ДФА

ДФА же, проявляя склонность к агрегации, распределяется преимущественно в аморфных областях и на границах надмолекулярных образований. Учитывая также, что в случае ионола диффундирующими частицами являются молекулы, а в случае ДФА — и более крупные образования, скорость диффузии у ионола должна быть больше, чем у ДФА. Таким образом, увеличение совместимости стабилизатора с полимером должно способствовать ускорению его диффузии в полимере. Эта закономерность отчетливо показана на примере диффузии эфиров тиодипропионовой кислоты и производных оксибензофенонов в полиолефинах [12].

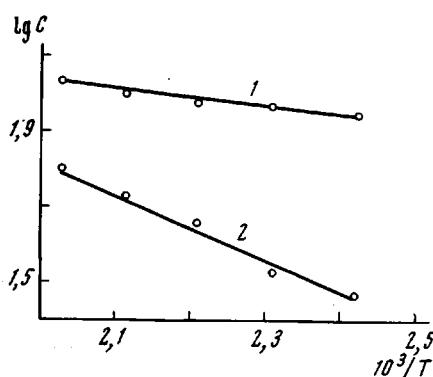


Рис. 5. Температурная зависимость совместимости с ПЭ: 1 — ионола, 2 — ДФА

Рассматривая влияние совместимости на скорость улетучивания с поверхностью, естественно предположить, что уменьшение энергии взаимодействия между молекулами стабилизатора и полимера (менее совместимый стабилизатор) будет способствовать увеличению константы скорости. В случае более совместимого стабилизатора такое влияние на константу скорости будет проявляться в меньшей степени.

Таким образом, совместимость стабилизатора с полимером влияет на различные стадии процесса (диффузию и улетучивание с поверхности) в противоположных направлениях. Влияния на одну из них в тех или иных условиях лимитирующей может стать любая из стадий.

В зависимости от преобладающего вида условий лимитирующей может стать любая из стадий.

Необходимо учитывать и то обстоятельство, что если количество введенного в полимер стабилизатора превышает концентрацию насыщенного

раствора, то стабилизатор может выпотевать из полимера, образуя на его поверхности самостоятельную фазу. В этом случае константа скорости улетучивания с поверхности будет определяться энергией взаимодействия не разнотипных молекул стабилизатора и полимера, а одинаковых молекул стабилизатора. В случае хорошей совместимости разница в энергиях взаимодействия между разнотипными и одинаковыми молекулами невелика, и влияние выпотевания на константу скорости испарения будет слабым. Если же совместимость мала, то разница в энергиях взаимодействия будет более значительной, а влияние выпотевания — более существенным.

Летучесть стабилизатора в чистом виде и константа скорости улетучивания из полимера подчиняются соответственно уравнениям Клаузиуса — Клапейрона и Аррениуса

$$\lg A_0 = \text{const}_1 - L / 4,57 \cdot T \quad (2)$$

$$\lg k = \text{const}_2 - E / 4,57 \cdot T, \quad (3)$$

где L — теплота испарения стабилизатора в чистом виде, ккал/моль; E — эффективная энергия активации улетучивания из полимера, ккал/моль.

Производя несложные преобразования с (1) и подставляя в него значения из (2) и (3), получаем:

$$\lg C = \text{const}_3 - (L - E) / 4,57 \cdot T \quad (4)$$

Совместимость, как теперь видно, также подчиняется экспоненциальному закону, а энергия активации совмещения численно равна разности теплоты испарения стабилизатора в чистом виде и энергии активации улетучивания его из полимера.

Определенные по тангенсу угла наклона прямых $\lg A_0 = f(1/T)$ (рис. 3) теплоты испарения ионола и ДФА в чистом виде составляют соответственно 14,6 и 16,2 ккал/моль, а определенные аналогичным образом эффективные энергии активации улетучивания из ПЭ (рис. 4) — соответственно 13,5 и 12,4 ккал/моль. Следовательно, эффективные энергии активации совмещения ионола и ДФА с ПЭ равны соответственно 1,1 и 3,8 ккал/моль. Такие же значения имеют энергии активации совмещения, определенные по тангенсу угла наклона прямых $\lg C = f(1/T)$ (рис. 5).

Авторы выражают благодарность Б. М. Коварской и Ю. А. Шляпникову за полезные советы и помощь при обсуждении результатов.

Выводы

1. Показано, что определяемые термогравиметрическим методом скорости улетучивания стабилизаторов из расплава ПЭ подчиняются закону первого порядка. Определены константы скорости улетучивания и эффективные энергии активации. Для ионола $E = 13,5$, для ДФА — 12,4 ккал/моль.

2. При относительно больших начальных концентрациях и низких температурах кинетика улетучивания стабилизаторов в логарифмических координатах характеризуется ломанными линиями, что объясняется преодолением порога растворимости.

3. Предложен метод определения совместимости стабилизаторов с полимером с использованием в качестве меры совместимости отношения летучести стабилизатора в чистом виде к летучести из полимера. Определена совместимость с ПЭ нескольких антиоксидантов и светостабилизато-

ров. Эффективная энергия активации совмещения равна для ионола 1,1, для ДФА — 3,8 ккал/моль.

4. Рассмотрено влияние совместимости стабилизатора на различные стадии процесса улетучивания из полимера.

Научно-исследовательский
институт химикатов
для полимерных материалов

Поступила в редакцию
30 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966, стр. 112.
2. Я. П. Капачаускене, Ю. А. Шляпников, Сб. Материалы VI Республикаской научно-технической конференции по вопросу исследования и применения полимерных материалов, Вильнюс, 1965, стр. 65.
3. Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, Пласт. массы, 1967, № 4, 41.
4. Л. Г. Ангерт, А. И. Зениченко, А. С. Кузьминский, Колloidн. ж., 22, 2, 1960.
5. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.
6. R. B. Spacht, W. S. Hollingshead, H. L. Bullard, D. C. Wills, Rubber Chem. and Technol., 38, 134, 1965.
7. W. L. Hawkins, M. A. Worthington, W. Matreyek, J. Appl. Polymer Sci., 3, 277, 1960.
8. M. Blumberg, C. R. Boss, J. C. W. Chien, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3837, 1965.
9. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 297.
10. З. Я. Берестнева, Р. П. Брагинский, М. Б. Константинопольская, М. И. Ледовский, Э. Э. Финкель, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1768, 1967.
11. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 340, 346.
12. M. Dubini, O. Cicchetti, G. P. Vicario, E. Buia, Europ. Polymer J., 3, 473, 1967.

FUGACITY AND COMPATIBILITY OF STABILIZERS IN POLYMERS

*Yu. I. Temchin, E. F. Burmistrov, A. I. Medvedev,
Yu. V. Kokhanov, M. A. Gushchtna, M. A. Ktseleva*

Summary

Techniques for determination of fugacity of the stabilizers over polyethylene melt and their compatibility with the polymer have been proposed. Fugacity has been determined by thermogravimetric way, compatibility by the ratio of the fugacities from the pure compound and from the polymer. Evaporation of stabilizer is obeyed to the first order equation. At the higher concentrations and lower temperatures the logarithmic kinetic curves are represented by the broken lines due to exceeding of solubility threshold. Compatibility of several antioxidants and light stabilizers with PE has been determined. The effective activation energy is 1.1 and 3.8 kcal/mole for ionol and di-phenylamine. Effect of the compatibility of different stages of the stabilizer evaporation has been considered.