

ДИСКУССИИ

УДК 541.8 : 541.64

**НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ Ю. И. ТЕМЧИНА, Е. Ф. БУРМИСТРОВА,
А. Н. МЕДВЕДЕВА и др. «ЛЕТУЧЕСТЬ СТАБИЛИЗАТОРОВ И ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ
С ПОЛИМЕРАМИ»**

Глубокоуважаемый редактор!

В указанной статье [1] допущен ряд принципиальных ошибок.

1. Авторы полагают, что полученные ими в произвольно избранных условиях значения скоростей улетучивания стабилизаторов из их расплавов и растворов в полистилене прямо пропорциональны давлению насыщенного пара стабилизаторов над соответствующим расплавом или раствором.

Это предположение авторы обосновывают ссылкой на известное положение о необходимости замены в термодинамических уравнениях отношения давлений отношением летучестей [2] в случае реальных газов. Но употребляемый в термодинамике термин летучесть (или фугитивность) не имеет ничего общего с определяемой в работе скоростью улетучивания.

Экспериментальные данные, представленные в статье, также свидетельствуют о неправомерности замены отношения давлений отношением скоростей улетучивания. Согласно этим данным скорость улетучивания практически не зависит от скорости прохождения газа (возрастает лишь на ~10% при увеличении объемной скорости газа в 40 раз). Создается впечатление, что скорость улетучивания стабилизатора из раствора в полистилене лимитируется скоростью диффузии его в полимере. Следовательно, не может быть одинаковой зависимости между давлением насыщенного пара и скоростями улетучивания для расплава стабилизатора и его раствора в полимере, а поэтому отношение скоростей улетучивания не может быть равно отношению давлений.

2. В статье без всякого обоснования принимается, что совместимость антиоксидантов с полимером прямо пропорциональна отношению скорости улетучивания из расплава к скорости улетучивания из раствора. Это, по-видимому, в общем виде, не верно, даже если допустить наличие прямой пропорциональности между скоростями улетучивания и давлениями насыщенного пара для отдельных систем.

Если совместимость характеризуют мерой сродства между компонентами, используя в качестве таковой изменение термодинамического потенциала, то последний связан с давлениями пара следующим соотношением: $\Delta\mu = RT \ln p / p_0$, где p_0 и p — давление насыщенного пара над чистым веществом и его раствором соответственно, т. е. имеет место логарифмическая зависимость, а не прямая пропорциональность.

Если же понимать под совместимостью растворимость, то тогда предложенное в статье соотношение будет справедливо лишь при наличии прямой пропорциональной зависимости между давлением пара и концентрацией вещества в растворе. Столь простая зависимость между давлением и концентрацией реализуется далеко не всегда и существование ее требует специального доказательства для каждой конкретной системы.

3. В статье указывается, что процесс улетучивания антиоксидантов из полимеров подчиняется закону первого порядка.

Между тем из работы видно, что константа скорости улетучивания сильно зависит от концентрации раствора (растет с уменьшением концентрации раствора). Кроме того, в ряде случаев кривые улетучивания в полулогарифмических координатах претерпевают излом, причем характер излома согласуется с характером концентрационной зависимости — константа растет с уменьшением концентрации вещества в растворе. Указанные данные позволяют полагать, что процесс улетучивания лишь в первом приближении описывается уравнением первого порядка, когда исходные концентрации довольно малы или процесс рассматривается в течение короткого времени, когда изменение концентрации невелико. В остальных случаях процесс описывается более сложной зависимостью. Предлагаемое в статье объяснение

происхождения изломов на этой кривой противоречит общепринятым представлениям.

Вследствие допущенных ошибок в трактовке результатов представленные в статье данные вступают в противоречие друг с другом.

Так, если принять, что соответствующие изломам концентрации представляют собой предел растворимости (в статье «порог» растворимости), то согласно представленным данным 20%-ные растворы ионола и дифениламина в полиэтилене являются насыщенными или даже пересыщенными растворами (в зависимости от того, являются ли эти системы гомогенными или гетерогенными).

Давление насыщенного пара над насыщенным раствором должно быть равно давлению пара над чистым веществом, а над пересыщенным раствором даже выше.

Тогда, если принять, как это утверждается в статье, что скорость улетучивания прямо пропорциональны давлению насыщенных паров для соответствующих систем, то отношение $A_0 / A_n \leq 1$, где A_0 — скорость улетучивания из расплава и A_n — скорость улетучивания из раствора в полимере. Между тем это отношение равно 2,68 для ионола и 1,45 для дифениламина.

Второе противоречие заключается в несоответствии температурной зависимости растворимости и температурной зависимости совместимости.

Кроме того, представленные данные по совместимости ионола с полиэтиленом противоречат данным работы [3], согласно которым даже при температурах ниже температуры плавления полиэтилена совместимость ионола с полиэтиленом достигает 70—80%.

Л. С. Фельдштейн, А. С. Кузьминский

Поступила в редакцию

26 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Темчин, Е. Ф. Бурмистров, А. И. Медведев, Ю. В. Коханов, М. А. Гущина, М. А. Киселева, Высокомолек. соед., А12, 1901, 1970.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
3. Н. А. Нечитайло, П. И. Санин, Пласт. массы, 1970, № 11, 7.

Глубокоуважаемый редактор!

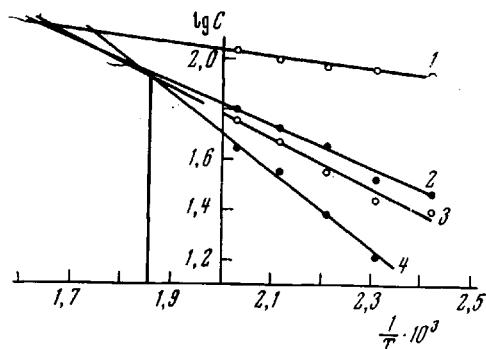
С мнением, отрицающим что-либо общее между фугитивностью (термодинамической летучестью) и определяемой в работе [1] скоростью улетучивания, вряд ли можно согласиться. Общность указанных характеристик заключается уже в том, что обе они характеризуют одно и то же свойство — способность вещества к выходу из конденсированной фазы в газообразную. Поскольку давления паров стабилизаторов в условиях опыта сравнительно малы ($p \ll 1$ атм) [2], фугитивность практически равна давлению пара. На ряде стабилизаторов корреляция между давлением пара и скоростью улетучивания, определяемой термогравиметрически, показана экспериментально [2].

Тот факт, что в условиях опыта [1] скорость пропускания азота слабо влияет на скорость улетучивания стабилизатора из полимера, еще не может служить доказательством лимитирования процесса диффузией, поскольку столь же слабое влияние этого фактора наблюдается и при определении летучести стабилизатора в чистом виде. Выводы из обзора [3] результатов исследования пластифицированных полимеров: улетучивание при высоких температурах в атмосфере (в отличие от глубокого вакуума) не зависит от диффузии и контролируется испарением — позволяет предположить, что и в наших условиях лимитирующей стадией является улетучивание с поверхности.

Определяемые по методике [1] совместимость при известной температуре и теплота совмещения, будучи взаимосвязанными величинами, характеризуют сродство стабилизатора к полимеру подобно растворимости и теплоте растворения, активности и разности химических потенциалов. Последовательность расположения стабилизаторов по величине их сродства к полимеру должна оставаться постоянной независимо от выбора меры сродства.

На рисунке показано, как с уменьшением совместимости стабилизаторов с полимером увеличивается теплота совмещения. С повышением температуры различия в совместимости стабилизаторов различного химического строения с полимером уменьшаются и, по-видимому, при достижении области температур, соответствующей пересечению прямых при их экстраполяции, эти различия исчезают. Для представленных на рисунке систем эта область расположена выше 270°. Аналогичная картина имеет место при рассмотрении температурной зависимости растворимости одного стабилизатора, но в различных полимерах [4]. Наблюданная аналогия является отражением общности характеристик, получаемых различными методами.

По рассматриваемой методике [1] были исследованы летучесть* и совместимость с полиэтиленом около 50 антиоксидантов и светостабилизаторов разных классов [5]. Выявленные закономерности влияния химического строения стабилизаторов на их летучесть и совместимость с полимером находятся в хорошем согласии с известными положениями [6—10]. Объективность получаемых данных подтверждается и показанной в таблице зависимостью рассматриваемых показателей от природы полимера.



Температурная зависимость совместимости с полиэтиленом, 2,6-дигидробутил-4-метилфенола (1); дифениламина (2); диметил-3,3'-тиодипропионата (3) и 2-окси-4-метоксибензофенона (4)

Некоторые выводы, к которым пришли авторы высказанных замечаний, например, о необходимости соблюдения соотношения $A_0 / A_n < 1$, являются следствием ошибочности лежащих в их основе посылок. В действительности давление пара над раствором всегда меньше давления пара над чистым веществом [11].

Летучесть и совместимость стабилизаторов с полимерами (200°)

Стабилизатор	Эффективная константа скорости улетучивания, сек^{-1}		Летучесть в чистом виде, мг/сек	Относительная* совместимость, %	
	из полиэтилена	из полистирола		с полиэтиленом	с полистиролом
Ионол	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$7,77 \cdot 10^{-2}$	100,0	100,0
Дифениламин	$9,71 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$	53,8	128,5
2-Окси-4-метоксибензофенон	$2,37 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	36,1	130,0
Тинувин П	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$4,38 \cdot 10^{-3}$	64,9	124,5
Тинувин 320	$2,99 \cdot 10^{-5}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	86,7	167,0

* По отношению к ионолу, принятому за 100%.

В работе [1] давалось предположительное объяснение происхождения в некоторых случаях изломов на прямых в координатах первого порядка. Здесь нужно заметить, что при малых углах отклонения различных участков ломаной местоположения точек перелома могут быть определены только приближительно. Но можно с уверенностью сказать, что, как было показано на примерах ионола и дифениламина, величина c_x при прочих равных условиях а) растет с увеличением средства стабилизатора к полимеру, б) в первом приближении не зависит от количества введенного в полимер стабилизатора и в) уменьшается при понижении температуры. На этом основании высказывалось предположение о связи c_x с критическим явлением, подобным пределу растворимости; но указанные характеристики не отождествлялись.

* От редакции. Следует отметить, что введенный Дж. Льюисом термин «летучесть», определяется как «мера рассеиваемости», равная давлению пара, когда пар является идеальным газом. Вообще «летучесть» может быть рассмотриваема как «идеальное» или «исправленное» давление пара (Дж. Льюис, М. Рэндалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936, стр. 140). И далее «...летучесть имеет размерность давления» (там же, стр. 141).

Еще одно определение: «Метод Льюиса представляет собой математический прием, который состоит во введении новой функции f , промежуточной между параметрами состояния газа P и T , с одной стороны, и изобарным потенциалом G , с другой стороны... $G = G(T) + RT \ln f$ » (Курс физической химии, под ред. Я. И. Герасимова, т. I, изд-во «Химия», 1969, стр. 124).

В этой связи размерность классической функции f «летучести» (единицы давления) не совпадает с использованной автором (мг/сек), и ссылка авторов статьи [1] на соответствующее место в книге А. А. Тагер некорректна.

Таким образом, предложенная методика может быть с успехом использована для сравнительного определения одновременно нескольких важных характеристик большого числа стабилизаторов и других добавок к полимерам. Что же касается терминов «летучесть» и «совместимость», то, кроме значений, применяемых в химической термодинамике, они имеют и более широкие значения [12], которые также применяются в научной литературе. Поскольку такая неоднозначность может вызывать споры, со временем, по-видимому, назреет необходимость упорядочения терминологии.

Ю. И. Темчин

Научно-исследовательский институт
химиков для полимерных материалов

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Т е м ч и н , Е. Ф. Б у р м и с т р о в , А. И. М е д в е д е в , Ю. В. К о х а н о в ,
М. А. Г у щ и н а , М. А. К и с е л е в а , Высокомолек. соед., А12, 1901, 1970.
2. R. B. Spacht, W. S. Hollingshead, H. L. Bullard, D. C. Wills, Rubber
Chem. and Technol., 37, 210, 1964.
3. J. Voight, Korrosion, 20, Weinheim / Bergstr., 1967, 23; РЖХим., 1969, 12C157.
4. С. А. Р е и т л и н г е р , А. С. К у зь м и н с к и й , Ж. прикл. химии, 27, 214, 1954.
5. Ю. И. Т е м ч и н , Е. Ф. Б у р м и с т р о в , Ф. М. Е г и д и с , Р. С. Б у р м и с т р о в а
и др., Сб. Синтез и исследование эффективности химиков для полимерных мате-
риалов, вып. 4, Тамбов, 1970, стр. 267.
6. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964,
стр. 105, 128.
7. A. M a r c i n c i n , A. P i k l e r , Plast. Hmoty Kauc., 4 (12), 360, 1967.
8. P. A m b r o v i c , J. M i k o v i c , Europ. Polymer J., 5, 371, 1969.
9. Л. С. Ф е л ь д ш т е й н , А. С. К у зь м и н с к и й , Каучук и резина, 1970, № 10, 16.
10. К. Т и н и у с , Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 297.
11. А. А. Т а г е р , Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968, стр. 353.
12. Словарь русского языка, Госиздат иностранных и национальных словарей, т. 2.
1958; т. 4, 1961.