

**РАСТВОРИМОСТЬ И ПОДВИЖНОСТЬ АНТИОКСИДАНТА
ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА В ТВЕРДОМ ИЗОТАКТИЧЕСКОМ
ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

A. П. Марьин, Ю. А. Шляпников

Реакционная способность низкомолекулярного вещества, содержащегося в твердом полимере, в значительной степени определяется распределением этого вещества между отдельными элементами структуры полимера и подвижностью его молекул. Информацию о распределении и подвижности можно получить, изучая зависимость коэффициентов растворимости и проницаемости (или диффузии) данного вещества от его концентрации в окружающей полимер среде.

В настоящей работе изучена растворимость антиоксиданта (A) фенил- β -нафтиламина в твердом изотактическом полипропилене (ПП) при 50–70° и определены значения коэффициентов проницаемости A через ПП в тех же условиях. Поскольку на практике A чаще всего вносят в полимер перед переработкой, сопровождающейся плавлением полимера, исследовано также влияние концентрации A в расплаве ПП на указанные выше параметры.

Экспериментальная часть

В работе использовали ПП с $M=120\,000$, очищенный как описано в [1]. A имел т. пл. 108°.

Образцы готовили прессованием ПП или его смесей с A в атмосфере азота (максимальная температура расплава 210°, скорость охлаждения 5 град/мин) с последующей отмыvkой A спиртом в аппарате Сокслета до полного удаления A (~20 час.). Отмытые пленки помещали в раствор A в спирте и выдерживали в нем при заданной температуре до установления равновесной концентрации (~50 час.); проницаемость определяли по скорости прохождения A сквозь мембрану, разделяющую спиртовый раствор A и чистый спирт. Концентрацию A определяли спектрофотометрически [2].

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что кривые для разных концентраций A в расплаве сильно различаются по форме. Как видно из рис. 2, кривые зависимости равновесной концентрации A в ПП от его концентрации в спирте $[A]_c$ в координатах $[A]_p^{-1}$ – $[A]_c^{-1}$ трансформируются в прямые линии, т. е. рассматриваемая зависимость может быть описана формулой

$$[A]_p = a[A]_c(1+b[A]_c)^{-1}, \quad (1)$$

аналогичной выражению изотермы адсорбции Лэнгмира. При этом прямые рис. 2, отвечающие разным температурам, но одной и той же концентрации A в расплаве $[A]_p$, отсекают на оси ординат равные отрезки: отношение параметров a и b не зависит от температуры. Вычисленная из зависимости коэффициента a от температуры теплота сорбции λ при $[A]_p=0$, равна –18 ккал/моль, а при $[A]_p=0,44$ моль/кг $\lambda=-15$ ккал/моль.

Уравнение (1) согласуется с представлениями Фудзиты о разделении растворенных в полимере молекул низкомолекулярного вещества на подвижные и прочно сорбированные в дефектах [3]. Полагая, что концентрация подвижных молекул $[A]_m$ пропорциональна их концентрации в окружающей среде (спирте), т. е. $[A]_m=\gamma[A]_c$, а в самом полимере имеется равновесие между подвижными и сорбированными в дефектах D молекулами A



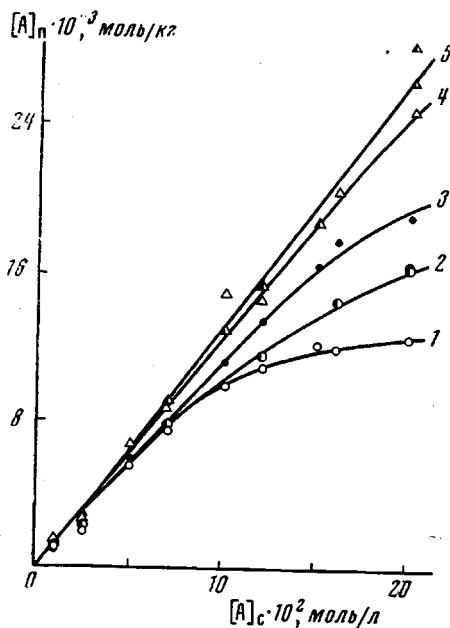


Рис. 1. Зависимость $[A]_p$ от $[A]_c$ при концентрации А в исходном расплаве полимера 0 (1); 0,22 (2); 0,34 (3); 0,44 (4) и 0,80 моль/кг (5) при 60°

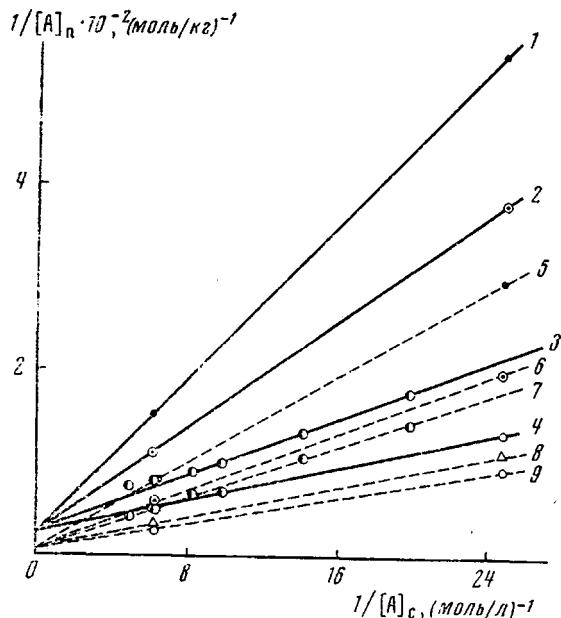


Рис. 2. Зависимость $[A]_p^{-1}$ от $[A]_c^{-1}$ при концентрации А в расплаве 0,44 (1-4) и 0 моль/кг (5-9) и температурах 50 (1, 5); 55 (2, 6); 60 (3, 7); 65 (8) и 70 $^\circ$ (4, 9)

$[\Delta]K_c = [\Delta]\gamma^{-1}K$ и $K_c = \gamma^{-1}K$, находим выражение, связывающее концентрацию подвижных молекул растворенного в полимере вещества X с их полной концентрацией

$$[X]_m = \frac{[X]_p}{K([\Delta] - [X]_p)} \quad (4)$$

или, если при сорбции А из спирта С полимер насыщен спиртом



находим значения параметров a и b формулы (1): $a = [\Delta]K_c$, $b = K_c$, где $[\Delta]$ — концентрация дефектов, доступных для молекул А, K_c — константа равновесия спирта. Правильность такой трактовки подтверждается независимостью величины $[\Delta] = a/b$ от температуры.

При стационарной диффузии А сквозь мембрану в ней должен установиться постоянный по всей толщине градиент концентрации подвижных молекул $[A]_m$. Если $[A]_m = \gamma[A]_c$, коэффициент проницаемости P , т. е. величина

$$P = \frac{\Phi l}{\Delta[A]_c} \quad (3)$$

где Φ — поток А ($\text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{сек})$) через мембрану толщиной l (см), не должна зависеть ни от $[A]_c$, ни от $[A]_p$. Экспериментально определенные значения P приведены в таблице.

Таким образом, коэффициент проницаемости, действительно, в пределах точности эксперимента остается постоянным. Кажущаяся энергия активации проницаемости равна 15 ккал/моль. Вычисленная из температурной зависимости растворимости полная теплота растворения А в спирте составляет $-10,5 \text{ ккал}/\text{моль}$. Преобразуя выражение (1) и заменяя коэффициенты a и b на

Естественно предположить, что подвижные и сорбированные в дефектах молекулы X будут по-разному реагировать с полимером, что должно привести к непропорционально быстрому росту скоростей процессов, специфических для X_m с концентрацией. Подобное явление наблюдал Майо [4], изучавший разложение ди-трет.бутилпероксалата в ПП и показавший, что доля продуктов взаимодействия образующихся при этом радикалов с полимером растет, а доля продуктов внутрикеточной рекомбинации падает

Зависимость коэффициента проницаемости A через мембранию ПП от концентрации A в расплаве и спирте при 60°

[A] _c , моль/л	P·10 ⁹ , см ² /сек	
	[A] _p = 0	[A] _p = 0,44 моль/кг
0,04	1,8	2,2
0,16	1,8; 1,0	2,1; 1,6

с ростом начальной концентрации пероксалата. Зависимость, выражаемая формулой (4), является неоднозначной, так как величина [Д], входящая в выражение (4), зависит от предыстории образца и, в частности, от способа введения X в полимер (концентрации X в расплаве [5]).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
2. С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Тр. АН ЛитССР, Б3(58), 153, 1969.
3. H. Fujita, J. Phys. Soc. Japan, 8, 271, 1953.
4. F. R. Mayo, In The Mechanisms of Pyrolysis, Oxidation and Burning of Organic Materials, Washington, 1972, p. 95.
5. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.

УДК 541.64:542.943

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО СМЕСЬЮ АНТИОКСИДАНТОВ

И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, А. И. Капров, Г. Г. Данелян, Ю. А. Шляпников

В реакции окисления полипропилена разрыву полимерной цепи предшествует образование макрорадикала со свободной валентностью, удаленной от концов полимерной цепи [1, 2]. Скорость образования таких срединных макрорадикалов складывается из скоростей зарождения цепи и передачи цепи с соседних макромолекул. В работах [1, 3] было показано, что при ингибиранном окислении скорость инициирования пропорциональна концентрации ингибитора. Наоборот, скорость передачи цепи пропорциональна общей концентрации радикалов и может быть понижена путем добавления ингибитора или «синергиста». Влияние последнего на скорости деструкции и деполимеризации полимера в литературе не описано.

Образовавшиеся в результате разрыва макромолекулы концевые макрорадикалы способны к деполимеризации. Деполимеризация является реакцией первого порядка, следовательно, скорость накопления мономера может служить мерой концентрации свободных концевых радикалов. В случае, если в результате окисления структура концевого валентно-нен-