

Данные структуры подтверждаются также фрагментом спектра 3, полученным при температуре жидкого азота.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчева АН СССР

Поступила в редакцию  
12 IV 1974

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Otsuka, K. Mori, J. Suminoe, E. Imaizumi, Europ. Polymer J., 3, 73, 1967.
2. W. P. Baker, Jr., J. Polymer Sci., A1, 655, 1963.
3. Г. Н. Бондаренко, Е. М. Харькова, Е. А. Мушина, М. П. Тетерина, Б. А. Крепчевъ, Изв. АН СССР, серия химич., 1973, 1224.
4. A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'asta, J. Organomet. Chem., 20, 177, 1969.
5. A. A. Петров, В. А. Корнер, Ж. органич. химии, 30, 216, 1960.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 262.

УДК 541.64 : 546.21 : 547.313

## РАСТВОРИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ И КИСЛОРОДА В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

Т. В. Монахова, С. Г. Кирюшин, Г. П. Белов,  
Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников

Устойчивость сополимеров этилена с пропиленом и ПП к окислению в значительной степени определяется растворимостью в них кислорода и антиоксидантов.

В настоящей работе авторы изучали растворимость кислорода и двух антиоксидантов: дифениламина и метилового эфира 3,5-ди-трет.бутил-4-окси- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты (МФК) в сополимерах этилена с пропиленом, содержащих 0—24% пропиленовых звеньев (СП), и в образцах ПП разной степени кристалличности.

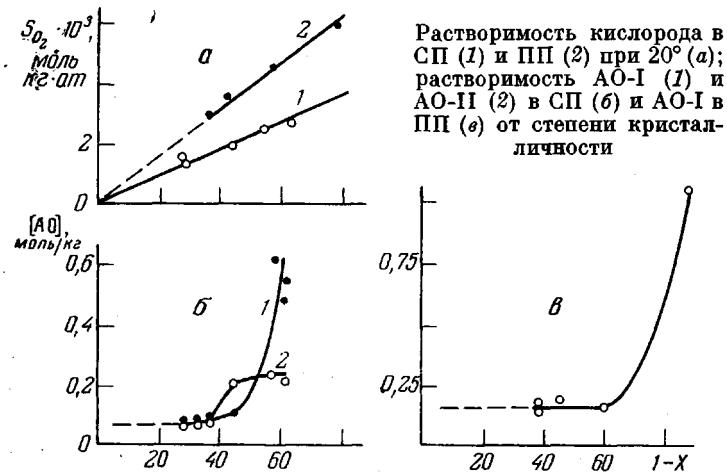
В работе использовали образцы СП, полученные полимеризацией, на растворимой катализитической системе  $(C_2H_5)_2TiCl_2 + (C_2H_5)_2AlCl$  в среде хлористого этила; содержание пропиленовых звеньев в сополимерах контролировали методом ИК-спектроскопии [1]. Дифениламин, т. пл. 54° (АО-І) и МФК, т. пл. 65° (АО-ІІ) очищали перекристаллизацией из спирта с последующей выгонкой в вакууме. Пленки СП и ПП, приготовленные прессованием в вакууме (максимальная температура расплава превышала на 30° температуру плавления, скорость охлаждения — 8 град/мин), выдерживали в атмосфере насыщенных паров антиоксидантов в отсутствие воздуха (АО-І — 60 и АО-ІІ — 130°, 170 час.), растворившийся в них антиоксидант анализировали спектрофотометрически [2]. Кристалличность X определяли по ИК-спектрам: в случае СП по методу [3], в случае ПП по методу [4].

Кристалличность СП меняется с содержанием пропиленовых звеньев так: при содержании звеньев ПП, равном 0,15%  $X = 73\%$ ; при содержании звеньев ПП — 5,1; 11; 21% значения  $X = 69, 54$  и  $38\%$  соответственно. (Образцы ПП разной степени кристалличности производства фирмы «Montecatini Edisson».) Растворимость  $O_2$  определяли по методу [5], для чего образцы полимера в виде пленок толщиной  $\sim 10^{-2}$  см выдерживали в атмосфере кислорода при 20—85° до насыщения (5—10 мин.), охлаждали до —80° и эвакуировали систему до  $10^{-4}$  тор, после чего образцы нагревали, а растворимость кислорода находили по увеличению давления в системе.

Известно, что растворимость газов в полимере прямо пропорциональна доле аморфной фазы [6]. На рисунке, a показана зависимость растворимости кислорода в образцах СП и ПП от степени кристалличности этих образцов, растворимость измерена при 20°. Прямая 1 на рисунке, a соответствует зависимости растворимости  $O_2$  в ПЭ от степени кристалличности, согласно [7]. Из рисунка видно, что полученные данные удовлетво-

рительно совпадают с литературными [7]. Растворимость  $O_2$  в ПП также пропорциональна доле аморфного вещества (рисунок, *a*, прямая 2).

Вычисленная по температурной зависимости растворимости теплота растворимости  $O_2$  в ПЭ растет с увеличением доли аморфной фазы от  $-1 \text{ ккал/моль}$  при  $(1-X) = 0,27$  до  $+2 \text{ ккал/моль}$  при  $(1-X) = 0,64$ . Это, по-видимому, объясняется более сильным уменьшением степени кристалличности с ростом температуры в случае менее кристаллических образцов. Характер изменения теплот растворения кислорода в СП и сами значения близки к литературным [7]. Теплота растворения  $O_2$  в кристаллическом ПП составила  $0,3$ , а в аморфном  $-2,4 \text{ ккал/моль}$ . Так как теплоты растворения  $O_2$  в ПЭ и ПП относительно малы ( $1-2,4 \text{ ккал/моль}$ ), то изменение растворимости с температурой несущественно.



Для решения проблемы стабилизации полимеров, в частности полиолефинов, необходимо знать распределение по образцу не только кислорода, но и АО. Зависимость растворимости АО-І и -ІІ от степени кристалличности ПЭ приведены на рисунке, *б*. Как видно, растворимость АО подчиняется более сложной зависимости, чем растворимость кислорода. При степенях кристалличности до 55% растворимость АО слабо зависит от  $X$ , тогда как при уменьшении степени кристалличности от 55 до 36% происходит резкое увеличение растворимости. Подобная картина наблюдается и в ПП (рисунок, *в*).

Существование такой зависимости для  $O_2$  и АО может быть объяснено следующим образом. Известно, что низкомолекулярные вещества, содержащиеся в полимере, частично существуют в виде истинного раствора, а частично сорбируются дефектами упаковки макромолекул [8]. Рассматривая такую сорбцию как обратимое взаимодействие растворенного вещества A с дефектами нескольких типов  $D_i$



и пренебрегая растворимостью A в кристаллических участках, выражение, связывающее концентрацию A в полимере с давлением его паров над полимером  $P_A$ , можно написать в форме [9]

$$[A]_n = \gamma_A P_A \left\{ (1-X) + [D]_0 \sum \frac{K_{A_i} \rho_i}{1 + K_{A_i} \gamma_A P_A} \right\}, \quad (2)$$

где  $\gamma_A$  — коэффициент истинной растворимости паров A в аморфной части полимера,  $[D]_0 = \sum [D]_i$  — полная концентрация дефектов упаковки,

а  $\rho_i = [D_i]/n_0$  — доля дефектов  $i$ -го типа. Из формулы (2) вытекает два предельных случая: если  $(1-X) \gg [D]_0 \sum K_{A_i} \rho_i (1 + K_{A_i} \gamma_A P_A)^{-1}$ , растворимость будет пропорциональна доле аморфной фазы, если  $(1-X) \ll [D]_0 \cdot \sum K_{A_i} \rho_i (1 + K_{A_i} \gamma_A P_A)^{-1}$  — средней концентрации дефектов упаковки, которая в широком интервале кристалличности будет постоянной величиной [9]. Первому случаю соответствует растворимость газов, в частности  $O_2$ , второму — растворимость веществ средней молекулярной массы  $M \approx 200$ . При падении кристалличности образца ниже некоторого предела подвижность макромолекул возрастает, и доля дефектов, отвечающих большим значениям  $K_{A_i}$ , увеличивается [9], что и приводит к возрастанию растворимости.

Можно ожидать, что параметры, характеризующие устойчивость полимеров к окислению в присутствии АО, будут сложно зависеть от кристалличности, особенно в области резкого возрастания растворимости АО.

Таким образом, показано существование двух модельных форм зависимости растворимости низкомолекулярных веществ в полимере от степени кристалличности этого полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Belov, V. N. Belova, L. N. Raspopov, Yu. V. Kissin, K.-M. A. Brichenshtein, N. M. Chirkov, Polymer, 3, 681, 1972.
2. С. С. Юшкевич, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.
3. T. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci., 5, A-2, 239, 1967.
4. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
5. В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., А16, 605, 1974.
6. A. S. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959.
7. A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 393, 1961.
8. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
9. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.

УДК 541.64 : 536.4

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВОСКОВ — ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

*С. Я. Хайкин, Т. Г. Агнивцева, А. Г. Сирота,  
М. Д. Пукшанский*

В последнее время все более широкое применение находят воски, получаемые термодеструкцией полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) [1]. Имеющиеся в настоящее время сведения характеризуют эти продукты главным образом в связи с их практическим применением. Между тем данные о строении восков позволяют получить определенную информацию о протекании процесса деструкции ПЭ [2, 4]. Изучение с этой точки зрения продуктов термодеструкции ПЭ и явилось целью данной работы.

В качестве исходного продукта был взят нестабилизированный ПЭ с  $\bar{M}_w = 35 \cdot 10^4$ ,  $\bar{M}_n = 9000$ , со степенью разветвленности 23 метильных группы на 1000 атомов углерода. Полиэтиленовые воски получали на установке непрерывного действия в атмосфере азота в интервале температур 350—400° при времени деструкции 4—20 мин. Среднечисленную молекулярную массу восков определяли эбулиометрическим методом в толуоле. Погрешность определения составляла  $\pm 4\%$ . Вязкость расплава восков измеряли при температуре 140° в капилляре вискозиметре Оствальда с длиной капилляра 9 см и диаметром 0,1—0,2 см.