

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимова З., Юльчибаев А. А., Зеленев Ю. В., Усманов Х. У. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1831.
2. Глазер Е. А., Волков Т. И., Яковлев А. Д., Мулин Ю. А. Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 4, с. 963.
3. Wallach M. L., Kawayama M. A. J. Polymer Sci. A-I, 1964, v. 4, p. 2667.
4. Никольский В. Г., Миронов Н. А. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 10, с. 1272.
5. Леднев И. К., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 6, с. 1272.
6. Никольский В. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1966. 164 с.
7. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Гафуров А. Х. Докл. АН УзССР, 1972, № 8, с. 41.
8. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойера Р., М.: Мир, 1968, с. 14.
9. Радиационная химия макромолекул/Под ред. Доула М., М.: Атомиздат, 1978, с. 185.
10. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 86.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6.VI.1983

УДК 541.64:66.081

## УСТОЙЧИВОСТЬ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК В ПОЛИОЛЕФИНАХ

*Назаров В. Г., Манин В. Н., Беляков В. Е.*

Как известно, полимерные материалы в подавляющем большинстве случаев содержат широкий набор низкомолекулярных добавок (НМД), улучшающих различные свойства и повышающих их устойчивость к внешним воздействиям. Однако вводимые в полиолефины добавки — антиоксиданты, стабилизаторы, антистатики, красители и т. п. с течением времени мигрируют к поверхности, испаряются или смываются с нее и многие важнейшие свойства изделий при этом резко ухудшаются.

Подходы к решению этой проблемы заключаются главным образом в изменении химического состава и структуры самой низкомолекулярной добавки с целью уменьшения ее подвижности в полимерной матрице и в получении полимера с более плотной упаковкой макромолекул.

В работе [1] предложена модель, позволяющая рассчитывать потерю полимерами низкомолекулярных добавок, базирующаяся на учете трех параметров: равновесной растворимости, коэффициента диффузии добавки в полимере и скорости улетучивания чистой добавки. Однако авторами работы [2] показано, что с определенными допущениями модель может быть использована лишь для ограниченного класса добавок.

Ранее было установлено [3–5], что коэффициенты проницаемости и диффузии неполярных и слабополярных низкомолекулярных веществ в пленках из ПЭ значительно снижаются при поверхностной обработке последних газообразным фтором и серным ангидридом в смеси с инертными растворителями. Представляло интерес попытаться решить обратную задачу — стабилизировать включенную в объем образца из полиолефина низкомолекулярную добавку путем его поверхностной химической модификации фтором и серным ангидридом.

Образцы ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 16802-070 в виде пластин толщиной 2 мм выдерживали в жидкостях при 20° до равновесной степени набухания. Затем извлекали из жидкости, удаляли избыток ее с поверхности и обрабатывали фтором и серным ангидридом по методикам [4, 5]. Максимальный привес образцов за счет поверхностной модификации не превышал 0,2% от количества наименее

сорбируемой жидкости, поэтому при расчетах им можно пренебречь. Весовым методом исследовали кинетику десорбции модельных вязкомолекулярных добавок из исходных и обработанных образцов и по времени, соответствующему  $P_t/P_\infty = 0,5$  ( $P_t$  – количество десорбированного вещества в момент времени  $t$ ,  $P_\infty$  – количество вещества в состоянии сорбционного равновесия), определяли коэффициент диффузии [6]. Часть исходных и поверхностно модифицированных образцов, содержащих  $\text{CCl}_4$ , в определенный момент времени подвергали кратковременной термообработке в течение 3 мин при 80°, часть – деформации изгибом с определением кинетики десорбции в деформированном состоянии и часть образцов непосредственно после поверхностной модификации помещали в жидкости, в которых равновесная степень набухания ПЭНП не превышает 0,01 вес.%, и также изучали кинетику десорбции.

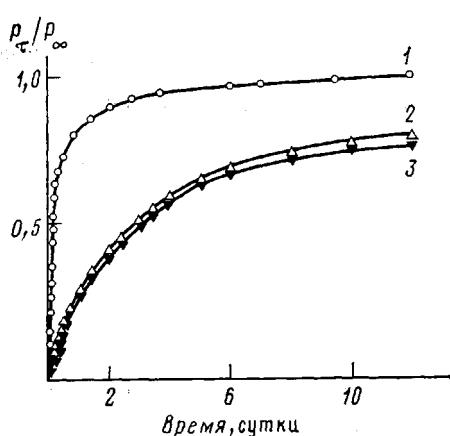


Рис. 1

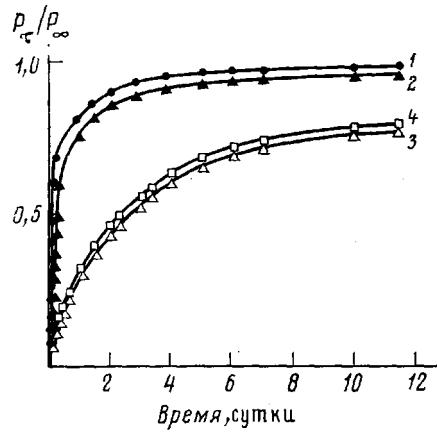


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые десорбции  $\text{CCl}_4$  исходным (1), фторированным (2) и сульфированным образцом ПЭНП (3). Фторирование проводили 15 об.%  $\text{F}_2$  с  $\text{He}$  в течение 30 мин при 20°, сульфирование – 30 вес.% олеума в течение 10 мин при 20°  
Рис. 2. Кинетические кривые десорбции  $\text{CCl}_4$  исходными без термообработки (1) и с термообработкой (2) и фторированными без термообработки (3) и с термообработкой (4) образцами ПЭНП

Представленные на рис. 1 кинетические кривые потери  $\text{CCl}_4$  образцами ПЭНП свидетельствуют о значительном влиянии поверхностной обработки фтором и серным ангидридом на скорость миграции и испарения добавок. Этот тем более существенно, если учесть малые времена модификации, при которых эффект снижения проницаемости проявляется не в полной мере [4, 5]. Выбор таких времен модификации объясняется спецификой эксперимента – проведением обработки набухшего образца полимера, десорбция жидкости из которого происходит и в процессе модификации, хотя, очевидно, и с постепенным уменьшением скорости десорбции. Иначе слишком большое время обработки может привести к повышенной ошибке при определении начального участка десорбционной кривой.

Устойчивость сорбированных ПЭНП нормальных углеводородов али-

#### Параметры десорбции жидкостей из исходного и поверхностно фторированного \* ПЭНП на воздухе при 20°

Жидкость	Коэффициент растворимости, кг/м <sup>3</sup>	$D \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с	$D_F \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с	$\tau_{F,0,5} / \tau_{0,5}$
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	90,2	12	10	1,2
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	93,1	6,9	2,4	2,9
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	101	3,8	1,2	3,2
$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	104	1,8	0,50	3,6
$\text{CCl}_4$	330	11	0,91	12

\* Условия фторирования: 15 об.%  $\text{F}_2$  с  $\text{He}$ , 30 мин, 20°.

фатического ряда также в значительной степени повышается поверхностной обработкой фтором, причем это увеличение тем больше, чем выше ММ углеводорода. Так, если отношение времен десорбции половины от величины равновесной растворимости *n*-гептана необработанного и обработанного фтором образцов ПЭНП составляет 1,2, то для *n*-тридекана оно существенно больше и равно 3,6 (таблица).

Важным вопросом при поверхностной модификации полиолефинов является возможность химического взаимодействия реагента помимо полимера и с низкомолекулярными добавками. В зависимости от поставленной задачи это может быть благоприятным или нежелательным явлением. Так, при фторировании набухшего в углеводороде ПЭНП равновероятны реакции замещения атомов водорода на атомы фтора как в ПЭНП [4, 7], так и в углеводороде [8], причем скорость превращения углеводорода может быть и выше из-за его большей подвижности. По мере фторирования жидкого углеводорода скорость его десорбции из ПЭНП будет снижаться из-за стерического фактора — замены атомов водорода на фтор, а также в результате образования поверхностного фторированного слоя ПЭНП. Вероятно, качественно подобные закономерности будут выполняться и на других аналогичных по химическим и физическим свойствам добавках. С другой стороны, фторирование набухшего в  $\text{CCl}_4$  ПЭНП протекает практически без участия  $\text{CCl}_4$  [8], поскольку присутствие гораздо более реакционноспособных макромолекул полиолефина ведет к преимущественному замещению атомов водорода. Следовательно, низкомолекулярная добавка будет оставаться во всем объеме полимера в исходном химически немодифицированном виде и ее десорбцию из ПЭНП будет лимитировать только поверхностный фторированный слой.

Кроме изучения стабилизации модельных добавок в ПЭНП путем его поверхностной модификации значительный интерес представляет определение устойчивости таких систем в условиях воздействия повышенной температуры, механических нагрузок, а также различных сред.

Кратковременная термообработка исходных и фторированных образцов ПЭНП, содержащих  $\text{CCl}_4$ , проведенная через 1 ч после начала десорбции, влечет за собой изменение вида десорбционных кривых по сравнению с образцами без термообработки (рис. 2). Если для исходного ПЭНП скорость десорбции  $\text{CCl}_4$  из термообработанного образца меньше, чем для образца без термообработки, то для поверхностно фторированного ПЭНП наблюдается обратное соотношение. В последнем случае десорбция лимитируется поверхностным фторированным слоем конечной глубины, состоящим из фторзамещенных фрагментов макромолекул, в котором возможны и «дефектные» участки. Их образование обусловлено деструкцией, сопутствующей фторированию ПЭНП. Кратковременная термообработка разрыхляет поверхностный фторированный слой, способствует протеканию релаксационных процессов, ускоряемых присутствием пластифицирующей добавки, и приводит к перестройке исходной структуры с вероятным образованием на поверхности локальных немодифицированных участков. Следствием является ускоренный перенос низкомолекулярной добавки через эти области, что увеличивает общую десорбцию добавки из образца (рис. 2, кривые 3, 4). Для ис-

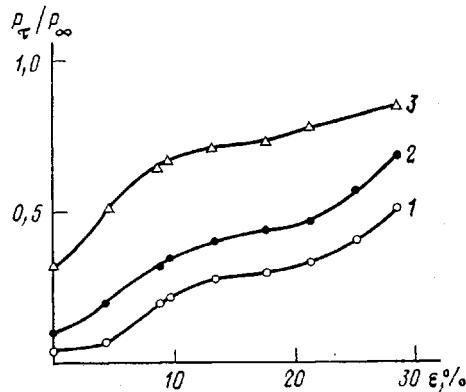


Рис. 3. Зависимости доли десорбированного  $\text{CCl}_4$  из фторированных образцов ПЭНП от их деформации. Время десорбции 2 (1); 4,5 (2) и 29 ч (3)

ходных же образцов термообработка несколько замедляет десорбцию добавки (рис. 2, кривые 1, 2), причиной чего может быть упорядочение структуры и быстрая осушка поверхностного слоя. В результате нарушается «эстафетный» механизм диффузии, который впоследствии восстанавливается, и десорбционные кривые становятся параллельными.

Сходный по природе процесс происходит и при деформации фторированных образцов путем их изгиба по контуру кольца заданного радиуса. Расчет одноосной деформации поверхностного слоя образца проводили по уравнению

$$\varepsilon = \left( \frac{2\pi R_1}{2\pi R_2} - 1 \right) \cdot 100 \%,$$

где  $R_1$  — радиус окружности, проходящей по внешней поверхности образца;  $R_2$  — радиус окружности, проходящей по середине толщины образца.

На рис. 3 представлены зависимости доли десорбированной низкомолекулярной добавки от величины одноосной деформации фторированных образцов ПЭНП для трех произвольно выбранных времен. Видно, что в исследованном диапазоне времен скорость десорбции тем выше, чем больше деформация. Кривые монотонно возрастают без индукционного периода вплоть до 30%-ной деформации. Деформирование изгибом исходных образцов ПЭНП практически не изменяет скорость десорбции добавки. Действие растягивающей силы приводит к значительному нарушению монолитности фторированного поверхностного слоя и, как следствие, к возрастанию скорости десорбции при 20–30%-ной деформации до величин, характерных для исходных образцов ПЭНП, содержащих низкомолекулярную добавку. Из этого следует важный практический вывод — использование поверхностно модифицированных изделий из полиолефинов, содержащих добавки, целесообразно только в статических условиях или при малых величинах деформации растяжения.

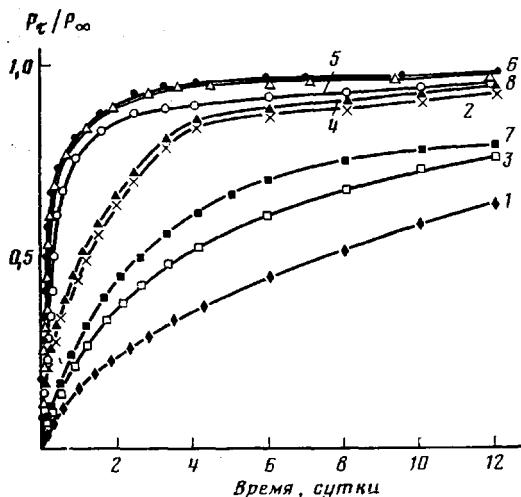


Рис. 4. Кинетические кривые десорбции  $\text{CCl}_4$  фторированными и исходными образцами ПЭНП соответственно в воде (1, 2), ПАВ (3, 4), этаноле (5, 6) и на воздухе (7, 8)

(рис. 4). Для фторированных образцов скорость десорбции возрастает в ряду вода — водный раствор ПАВ — воздух — этанол (рис. 4, кривые 1, 3, 7, 5). Для исходных образцов эффект снижения скорости десорбции за счет изменения природы окружающей среды выражен в гораздо меньшей степени. Однако для части образцов помещение в определенную жидкость позволяет значительно сильнее снизить скорость десорбции  $\text{CCl}_4$  из ПЭНП, чем при его поверхностной модификации и десорбции в этаноле (рис. 4, кривые 2, 4, 5).

По-видимому, наблюдаемые различия определяются природой взаимодействия полимера, низкомолекулярной добавки и окружающей среды, а также величиной концентрации добавки на поверхности полимера. На основе этого объясняется разнообразие десорбционных кривых. Этanol и  $\text{CCl}_4$  смешиваются в любых соотношениях и поэтому молекулам  $\text{CCl}_4$ ,

находящимся в поверхностном слое образца, необходима лишь небольшая энергия активации для перехода в этанол. Вода практически не смешивается с  $\text{CCl}_4$ , соответственно молекулам  $\text{CCl}_4$  для перехода в воду необходимо преодолеть значительный энергетический барьер. Присутствие в водном растворе молекул ПАВ, вероятно, несколько облегчает десорбцию молекул  $\text{CCl}_4$  с поверхности образца в раствор. Помещение фторированных образцов ПЭНП в жидкости приводит к неаддитивным эффектам, обусловленным пониженной концентрацией низкомолекулярной добавки в поверхностном слое и взаимодействием жидкости с добавкой, и различие десорбционных кривых для образцов, выдерживаемых в разных жидкостях, становится существенным.

Полученные результаты свидетельствуют о важности рационального выбора каждого компонента в системе полимер — низкомолекулярная добавка — окружающая среда для конкретных условий эксплуатации полимерных изделий.

Поверхностной модификацией можно повысить устойчивость низкомолекулярных добавок, введенных как при переработке полимеров, так и в готовые изделия путем предварительной выдержки в низкомолекулярной добавке или в ее растворе.

В заключение заметим, что установленные закономерности по десорбции модельных низкомолекулярных добавок из исходного и поверхностно модифицированного ПЭНП носят общий характер и качественно выполняются для других полиолефинов — ПП, поли-4-метилпентена-1. Различие состоит в количественных характеристиках, обусловленных структурными особенностями полимеров, влияющих на степень модификации поверхностного слоя и диффузионные параметры низкомолекулярных добавок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Calvert P. D., Billingham N. C. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, № 2, p. 357.
2. Жиглецова С. К., Рудой В. М., Огарев В. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 6, с. 446.
3. Hayes L. J., Dixon D. D. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 7, p. 1907.
4. Манин В. Н., Назаров В. Г., Гуков А. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 2, с. 141.
5. Назаров В. Г., Беляков В. К., Манин В. Н., Махмутов Ф. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 12, с. 920.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерений. М.: Химия, 1979, с. 261.
7. Clark D. T., Feast W. J., Musgrave W. K. R., Ritchie I. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 857.
8. Шеппард У., Шартс К. Органическая химия фтора/Пер. с англ. под ред. Куняца И. Л. М.: Мир, 1972, с. 51.

Поступила в редакцию  
11.VII.1983

УДК 541.64:547(538.141+567)

#### ИНГИБИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА СМЕСЯМИ ХЛОРАНИЛА С ФЕНТИАЗИНОМ

*Иванов А. А., Тысенко Г. М., Жулина И. Н.*

В работах Яссина [1, 2] ингибирирование радикальной полимеризации хинонами рассматривается как окислительно-восстановительный процесс, лимитирующей стадией которого является образование комплекса с переносом заряда между растущим радикалом и электроноакцепторной молекулой хиона. Проведенный кинетический анализ [3] позволил установить, что при полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии хлорани-