

структур с перекрывающимися гидратными оболочками («бесконечного» кластера). Напротив, в мембранах с низким содержанием сульфирированной фазы образуются структуры с неперекрывающимися гидратными оболочками, следствием чего является ее низкая проницаемость ($P < 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$). Как в любой многофазной системе (смесях полимеров, блок- и привитых сополимерах), проницаемость этой мембраны определяется проницаемостью сплошной фазы [13], в данном случае малопроницаемой гидрофобной фазы ПЭ.

Таким образом, можно выделить три диапазона влагосодержания сульфокатионитовых мембран, характеризующихся различной структурой воды в них и, как следствие, различной P : при $n < 4$ молекулы воды непосредственно взаимодействуют с сульфокислотными группами (связанная вода), эта гидратная оболочка имеет низкую P ; при $4 < n \leq 12$ наблюдается переходная область, когда завершается формирование структуры связанной воды, происходит непрерывное изменение ее свойств, P растет во всем диапазоне влагосодержаний; при $n \geq 12$ формируется фаза свободной воды, имеющая высокую P .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamiya Y., Takahashi F. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 7. P. 1945.
2. Rejojo M. F., Leong F.-L. // J. Membr. Sci. 1979. V. 4. № 3. P. 415.
3. Тимашев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 930.
4. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Тверской В. А. // Тез. IV Всесоюз. конференции по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 91.
5. Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Лузина Н. Н., Семенов В. И., Шифрина Р. Р., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 313.
6. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Шифрина Р. Р., Александрова Л. Б., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 590.
7. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
8. Higuchi A., Abe M., Koiyama J., Iijima T. // J. Membr. Sci. 1984. V. 21. № 2. P. 113.
9. Higuchi A., Fushimi H., Iijima T. // J. Membr. Sci. 1985. V. 25. № 2. P. 117.
10. Цундель Г. // Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972. 404 с.
11. Blaedel W. J., Brower L. E., James T. L., Noggle J. H. // Analyt. Chem. 1972. V. 44. N 6. P. 982.
12. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с.
13. Tanaka A., Tagaki S., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 8. С. 585.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13.02.89

УДК 541.64

А. П. Марьин, А. С. Рабинович, Ю. А. Шляпников

О ПОТЕРЯХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНОМ В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Изучены потери фенил- β -нафтиамина и 2,6-ди-*тет*-бутил-4-метил-фенола пленками ПЭ в природных условиях: в воде, в грунте и на открытом воздухе. Показано, что изменение остаточной концентрации добавок в полимере от времени описывается уравнением первого порядка. Экспериментальные данные сопоставляются с расчетными.

Низкомолекулярные вещества, внесенные в полимер в качестве стабилизаторов, красителей и пластификаторов, могут переходить из этого полимера в окружающую среду, что способствует изменению свойств и

снижению срока службы полимера, загрязнению окружающей среды и контактирующих с ним материалов.

Процессы, приводящие к потере добавок, включают в себя диффузию вещества в полимере к его поверхности и последующее его удаление с поверхности путем испарения, вымывания или диффузии в контактирующий с полимером материал.

Испарение и вымывание добавок являются основным путем нерациональных потерь, когда полимер эксплуатируется на открытом воздухе и в контакте с жидкостями [1–3]. Если добавка, выделившаяся на поверхности, не удаляется, а образует новую фазу, то такой процесс называется выпотеванием. Ниже мы не будем касаться этого случая.

Потери низкомолекулярных веществ зависят от многих факторов, в частности от растворимости и коэффициентов диффузии этих веществ, от природы полимера и добавок, от характера окружающей среды. В работе [4] показано, что скорость испарения антиоксиданта фенил- β -нафтиламина уменьшается при переходе от ПЭ к каучукам, при этом отмечена связь между летучестью антиоксиданта и его растворимостью в полимере. В работе [5] рассмотрено влияние растворимости антиоксидантов в ПЭ на скорость их улетучивания из полимера. При изучении скорости испарения бензофенонов, бензотриазолов и фенольных антиоксидантов из ПП показано [6, 7], что введение в молекулу стабилизатора алифатических фрагментов приводит к уменьшению эффективной константы скорости испарения.

Несмотря на низкую растворимость антиоксидантов в воде, они вымываются из полиолефинов проточной водой, при этом ароматические амины вымываются значительно быстрее, чем алкилфенолы [8]. Скорость вымывания антиоксидантов органическими растворителями существенно выше, чем водой, поэтому потери в данном случае часто определяются скоростью диффузии добавки внутри образца.

Теория потерь добавок полимерами для ряда наиболее простых случаев рассмотрена в работе [9], установлены критерии, по которым процесс лимитируется либо диффузией, либо испарением.

Рассмотрим случай, когда процесс потери добавки определяется удалением с поверхности материала (случай «тонкого» образца). Для простоты будем считать, что при растворении вещества A в полимере выполняется соотношение

$$[A]_n = \gamma [A]_{o.c}, \quad (1)$$

где $[A]_n$ и $[A]_{o.c}$ — концентрации вещества в полимере и окружающей среде; γ — коэффициент растворимости.

Тогда растворимость A в полимере $[A]_{s1}$ представляет собой значение концентрации A в полимере, когда концентрация в окружающей среде равна его растворимости (в случае жидкой среды) или концентрации насыщенных паров (в случае газовой фазы) $[A]_{s2}$

$$[A]_{s1} = \gamma [A]_{s2} \quad (2)$$

Из формул (1) и (2) следует, что

$$[A]_{o.c} = ([A]_{s2}/[A]_{s1}) [A]_n \quad (3)$$

В отсутствие конвекционного переноса вещества поток этого вещества от поверхности полимера в окружающую среду пропорционален градиенту его концентрации у поверхности, т. е.

$$\Phi = -D(\text{grad } [A]_{o.c}), \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии.

Полагая, что на некотором расстоянии Δ от поверхности концентрация A снижается до нуля, получаем

$$\text{grad } [A]_{o.c} = ([A]_{o.c})_0 / \Delta, \quad (5)$$

т. е. $\text{grad} [\text{A}]_{\text{o.c.}}$ пропорционален концентрации A у поверхности $([\text{A}]_{\text{o.c.}})_0$. К такому же выводу приводит применение принципа подобия.

Количество вещества dN_a , проходящее через поверхность S за время dt , равно $dN_a = \Phi S dt$.

Так как $(dN_a/m) = d[\text{A}]_{\text{п.}}$ (m — масса образца), с учетом формулы (5) получаем

$$\frac{-d[\text{A}]_{\text{п.}}}{dt} = \Phi \left(\frac{S}{m} \right) = \frac{S}{\Delta m} D ([\text{A}]_{\text{o.c.}})_0 \quad (6)$$

Согласно соотношению (3),

$$([\text{A}]_{\text{o.c.}})_0 = ([\text{A}]_{s2}/[\text{A}]_{s1}) [\text{A}]_{\text{пов}} \quad (7)$$

Если градиент концентрации исследуемой добавки в образце мал, можно считать концентрацию добавки на поверхности равной средней концентрации в образце

$$[\text{A}]_{\text{п.}} = [\text{A}]_{\text{пов}} \quad (8)$$

Тогда, подставляя формулу (7) в соотношение (6) с учетом выражения (8), имеем

$$-\frac{d[\text{A}]_{\text{п.}}}{dt} = k_{\text{зф}} [\text{A}]_{\text{п.}} \quad (9)$$

$$k_{\text{зф}} = D(S/m \cdot \Delta) ([\text{A}]_{s2}/[\text{A}]_{s1})$$

Из выражения (9) следует, что если потери добавки лимитируются ее удалением с поверхности, то скорость процесса для одного и того же образца пропорциональна концентрации добавки в полимере, а эффективная константа скорости испарения $k_{\text{зф}}$ зависит от отношения растворимости добавки в жидкости (в случае вымывания жидкостью) или упругости ее паров (если окружающая среда газ) и коэффициента диффузии вещества в окружающей полимер среде.

В настоящей работе изучили потери антиоксидантов: фенил- β -нафтиламина (ФНА) и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (ДТФ), имеющих одинаковую ММ (220), пленкой ПЭ в природных условиях — в воде, в грунте и на воздухе. Цель работы — оценить величину нерациональных потерь антиоксидантов в реальных условиях хранения и эксплуатации полимера и определить критерии, позволяющие прогнозировать содержание добавки в полимере.

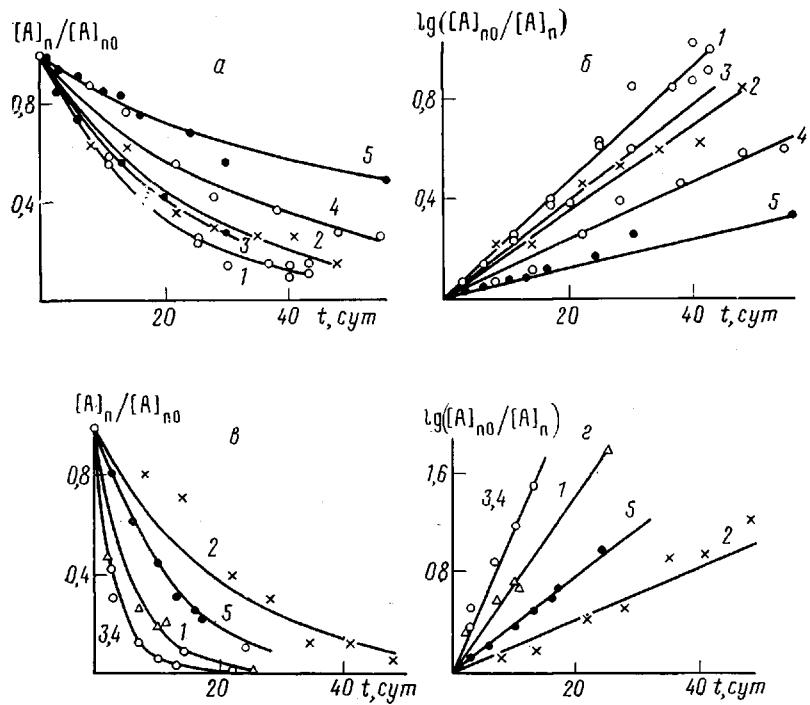
Использовали ПЭНП марки 153-003 ($M=8 \cdot 10^4$). Антиоксиданты смешивали с порошком полимера и готовили пленки толщиной 600 мкм путем прессования при 150° в инертной среде. Исходная концентрация антиоксидантов в образцах составляла $2 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Растворимость ФНА и ДТФ в ПЭ при 20° , согласно данным работы [10], составляет $2,3 \cdot 10^{-3}$ и $6,7 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. Так как концентрации антиоксидантов в полимере в условиях эксперимента были ниже их растворимости при той же температуре, потери добавок вследствие выпотевания исключены.

Образцы экспонировали в течение летнего периода в районе Клязьминского водохранилища (Московская область) на открытом воздухе под навесом в отсутствие прямых солнечных лучей (средняя дневная температура ($T_d=20^\circ$), в почве на глубине 30 см от поверхности ($T_d=16^\circ$), в водохранилище в прибрежной зоне с песчаным и илистым дном на расстоянии 15–20 см от дна и поверхности воды ($T_d=20^\circ$)). Для сравнения проводили опыты по вымыванию добавок водой из ПЭ в лабораторных условиях в ограниченном объеме воды (1 л) при 18 – 20° со сменой воды через каждые 2 сут.

Анализ антиоксидантов осуществляли спектрофотометрическим методом, измеряя концентрацию вещества или непосредственно в пленке полимера, или в гептапне после экстракции из пленки.

Как видно из рисунка, антиоксиданты сравнительно быстро удаляются из ПЭ при хранении в природных условиях. При этом наблюдается



Изменение концентрации ДТФ (а, б) и ФНА (в, г) в ПЭ при хранении полимера на открытом воздухе (1), в почве (2), в водохранилище с песчаным (3) и илистым дном (4), а также в лабораторных условиях (5)

сильное различие в скорости потерь добавок в зависимости от окружающей среды и природы добавки.

Зависимости остаточной концентрации антиоксидантов в ПЭ от времени могут быть трансформированы в прямые линии в координатах $\lg ([A]_{n0}/[A]_n)$ — время, т. е. изменение концентрации антиоксидантов во времени с достаточной точностью описываются уравнением первого порядка (9) (рисунок).

Эффективные константы скорости потерь $k_{\text{эфф}}$ и время, соответствующее изменению начальной концентрации антиоксидантов в 2 раза $t_{1/2}$, рассчитанные по формуле (9), приведены в таблице.

Во всех случаях потери ФНА полимером более значительны, чем потери ДТФ, о чем свидетельствуют сравнительно высокие значения $k_{\text{эфф}}$ и низкие $t_{1/2}$ для ФНА. Окружающая среда по-разному влияет на потери добавок. Так, ДТФ быстрее всего выделяется из полимера при хранении

Характеристики потерь антиоксидантов пленкой ПЭ в различных условиях ($k_{\text{эфф}} \cdot 10^7$, с^{-1} ; $t_{1/2}$, сут)

	$k_{\text{эфф}}$	$t_{1/2}$								
Антиоксидант	воздух		земля		вода					
							илистое дно			лабораторные условия
ДТФ	6,2	12,9	4,5	17,8	3,1	25,9	5,0	16,0	1,6	48,6
ФНА	1,9	4,2	5,2	15,4	31	2,6	31	2,6	9,6	8,3

на воздухе, а ФНА — в воде с песчаным грунтом. Скорости потерь ФНА и ДТФ в почве близки между собой.

Наблюдается интересная особенность: скорость вымывания ДТФ из ПЭ водой уменьшается при переходе от песчаного грунта к илистому. По-видимому, слой ила, препятствующий конвекции, обуславливает рост неподвижного слоя Δ (уравнение (9)), замедляя вымывание. Количество ила на поверхности образца (пленка толщиной 600 мкм) увеличивается от 0,5% через 7 сут до 1,5% через 38 сут. В лабораторных условиях при наличии ограниченного объема и еще меньшей конвекции потери ДТФ полимером замедляются еще больше.

В случае пленок, содержащих ФНА, ил заметно не влияет на вымывание ФНА, по-видимому, из-за высокой скорости вымывания. Вследствие этого к моменту, когда на поверхности полимера появится ил, основное количество антиоксидантов из полимера оказывается уже удаленным.

Сильное влияние окружающей среды на скорость потерь антиоксидантов, а также характер изменения концентрации антиоксидантов в полимере во времени указывают на то, что потери добавок в данном случае лимитируются удалением с поверхности образца.

Попытаемся оценить потери ФНА и ДТФ пленкой ПЭ из независимых экспериментов. Если считать, что для обоих антиоксидантов значения D и Δ близки, то согласно уравнению (9), относительные скорости испарения и вымывания будут определяться отношением $[A]_{s2}/[A]_{s1}$.

Чтобы проверить это, необходимо определить растворимость антиоксидантов в воде и упругость их насыщенных паров ($[A]_{s2}$). Растворимость ФНА и ДТФ в воде при 18° , по нашим данным, равна $2,7 \cdot 10^{-6}$ и $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно¹. Согласно данным работы [11], упругость насыщенных паров ФНА и ДТФ при 20° , определенная путем экстраполяции, составляет $1,7 \cdot 10^{-7}$ и $1,5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Сравнивая отношения $[A]_{s2}/[A]_{s1}$ ($[A]_{s1}$ — растворимость в полимере) для ФНА и ДТФ, получаем, что эффективная константа скорости вымывания ФНА должна быть в 5,3 раза больше, чем ДТФ. На практике получили близкие оценки: $(k_{\text{аф}})_{\text{ФНА}}/(k_{\text{аф}})_{\text{ДТФ}}$ в воде с песчаным грунтом и в лабораторных условиях равны 6,2 и 6,0.

Скорость испарения ФНА, согласно расчету, должна быть в 28 раз меньше, чем скорость испарения ДТФ, тогда как эксперимент свидетельствует об обратном. Такое несоответствие может быть связано с неточностью определения упругости паров при низких температурах.

Необходимо также отметить, что в основу расчетов положено представление о линейном характере изотерм сорбции добавок в полимере. Фактически эта зависимость нелинейна [12]. Однако отклонения от линейности становятся существенными, если концентрация антиоксиданта в полимере соизмерима с концентрацией центров сорбции (пределной величиной, которая в ряде случаев может быть близка к его растворимости). На практике нелинейность приведет к более быстрым потерям на начальной стадии. Поэтому отношение $[A]_{s2}/[A]_{s1}$ характеризует лишь нижнюю границу потерь антиоксиданта полимером.

Из изложенного выше следует, что уход антиоксиданта в окружающую среду может явиться основным путем его расходования в полимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crompton T. R. Additive Migration from Plastics into Food. N. Y., 1979. 234 p.
2. Токарева М. Ю., Кавун С. М., Лыкин А. С., Андреев Л. В. // Каучук и резина. 1985. № 1. С. 19.
3. Klemchuk P., Horng P. // Plast. Compound. 1985. V. 8. № 5. P. 42.
4. Ангерг Л. Г., Зенченко А. Н., Кузьминский А. С. // Коллоид. журн. 1960. Т. 22. № 1. С. 2.

¹ Растворимость антиоксидантов в воде определяли спектрофотометрическим методом после их двукратной экстракции гептаном (10 мл) из насыщенного водного раствора (150 мл).

5. Темчин Ю. И., Бурмистров Е. Ф., Медведев А. И., Каханов Ю. В., Гущина М. А., Киселева М. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1901.
6. Durmis J., Karvas M., Caucik P. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 3. P. 219.
7. Holcik J., Karvas M., Kassovicova D., Durmis J. // Europ. Polymer J. 1976. V. 12. № 3. P. 173.
8. Юшкевич Ю. С., Шляпников Ю. А. // Пласт. массы. 1967. № 1. С. 54.
9. Calvert P. D., Billingham N. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 24. № 2. P. 357.
10. Шляпников Ю. А., Кирюшин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986. С. 36.
11. Фельдштейн Л. С., Кузьминский А. С. // Каучук и резина. 1971. № 11. С. 15.
12. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1620.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
03.03.89

УДК 541.64 : 539.2 : 547.128'1

Н. Н. Макарова, Н. Н. Кузьмин, Б. Д. Лаврухин,
Ю. К. Годовский, И. И. Мамаева, Е. В. Матухина,
И. М. Петрова

РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО «ОБРАМЛЕНИЯ» В ФОРМИРОВАНИИ МЕЗОМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ В ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ГЕКСАОРГАНОЦИКЛОТЕРРАСИЛОСИЛКОСАНОВЫХ ПОЛИМЕРАХ

Реакцией гетерофункциональной конденсации 2,6-дихлоргексаорганикоциклотрасилюксанов с соответствующими им диоксипроизводными синтезированы атактические циклолинейные гексаоргеноциклоцисилосилюксановые полимеры, структура которых подтверждена ПМР, ^{29}Si ЯМР, ИК-спектрами и данными элементного анализа. Методами ДСК, рентгеновской дифракции и оптической микроскопии показано наличие мезоморфного состояния в широком температурном интервале в циклолинейных гексаоргеноциклоцисилосилюксановых полимерах. На основании анализа молекулярных моделей предложена упаковка полимерных цепей в мезоморфном состоянии.

В последние годы появилось много сообщений о существовании мезоморфного состояния в органосилюксановых полимерах различного строения: линейного [1–3], циклолинейного [4, 5], лестничного [6], циклолинейных органосилюксановых полимерах с гибкими связями [7]. Проведенные исследования по изучению влияния ММ в органосилюксановых полимерах линейного и циклолинейного строения [8, 9], тактичности цепи в циклолинейных декаоргеноциклогексасилюксановых полимерах [10], органического обрамления в линейных и циклолинейных полимерах [11, 12] пока не дают однозначного исчерпывающего ответа, какой из перечисленных выше факторов является главным и отвечает за формирование мезоморфного состояния в органосилюксановых полимерах. При этом следует учитывать, что ни в одном из мономерных соединений, используемых для синтеза органосилюксановых полимеров, не обнаружено мезоморфное состояние.

С целью получения дополнительных данных о влиянии органического «обрамления» на возникновение мезоморфного состояния в циклолинейных органосилюксановых полимерах однотяжевого строения нами синтезированы циклолинейные полигексаэтил-, полигекса-*n*-пропил- и полигексафенилциклоцисилосилюксановые полимеры (ЦЛОТС). Эти полимеры получены при взаимодействии 2,6-дихлоргексаоргеноциклоцисилосилюксанов с 2,6-диоксигексаоргеноциклоцисилосилюксанами в присутствии акцеп-