

УДК 541.64 : 542.943

© 1991 г. Т. В. Монахова, А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников

**РАСТВОРИМОСТЬ ДОБАВОК В ПОЛИЭТИЛЕНЕ  
И АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ.  
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ**

Изучена растворимость фенилбензоата, дифениламина и дифенилметана в ПЭВП и полиамида ПА-6,6, ПА-12 и ПА-6,10 в зависимости от глубины окисления и отжига полимера. «Выгорание» неполярных структур, образующих неспецифические центры сорбции, и накопление полярных групп, участвующих в сорбции полярных веществ, приводит к экстремальным (с минимумом) зависимостям растворимости низкомолекулярных веществ от глубины окисления.

Полимерные материалы, кроме основного полимерного вещества и наполнителя, могут содержать разнообразные низкомолекулярные добавки: антиоксиданты, красители, пластификаторы и т. п. Окисление полимера в ходе его переработки и эксплуатации может привести к изменению растворимости этих добавок и в конечном счете к их потерям или перераспределению по образцу или изделию.

К сожалению, в литературе почти нет данных о влиянии окисления на растворимость добавок в полимерах.

Согласно представлениям, развиваемым в работах [1–4], основная часть вещества, растворенного в неполярном полимере, содержится в зонах с пониженной плотностью полимерного вещества Z. Такими зонами могут быть микропустоты, образующиеся в полимере при низких температурах из-за замедленности релаксационных процессов, а также более устойчивые топологические образования: различные переплетения макромолекул, концы макромолекул. Первые из нерегулярностей исчезают при температурах, близких к температуре стеклования полимера [3], в то время как другие могут существовать даже выше температуры плавления полимера [4].

Независимо от природы Z растворение (сорбцию) низкомолекулярного вещества A полимером можно представить в виде

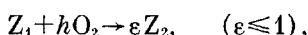


В случае наличия в полимере полярных групп, процесс растворения A может быть дополнен схемой, включающей обратимое взаимодействие полярного вещества с полярными группами полимера X



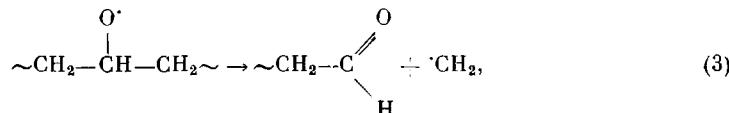
Согласно данным работ [5, 6], процесс окисления полимера затрагивает в первую очередь зоны с пониженной плотностью упаковки макромолекул Z.

Окислительная деструкция фрагментов полимерной цепи, участвующих в образовании переплетений, может приводить к их исчезновению с частичной перестройкой окружающего вещества. Этот процесс формально может быть представлен схемой



где  $Z_1$  и  $Z_2$  – разные типы центров сорбции.

Разрыв алифатической (полиметиленовой) цепи при окислении полимера происходит по реакции [5]



при этом на концах разорванных цепей образуются полярные альдегидные группы. В результате таких разрывов некоторые переплетения макромолекул могут «распутаться», и центры  $Z_1$ , исчезнут или преобразуются в другие центры  $Z_2$ . Снижение концентрации  $Z_1$  может в ряде случаев компенсироваться увеличением константы сорбции полярных веществ  $K_2$  центрами  $Z_2$ , содержащими эти группы. При этом растворимость неполярных добавок должна монотонно снижаться с глубиной окисления, тогда как для полярных добавок суммарный эффект изменения сорбционной емкости в общем случае предсказать невозможно.

В работе [7] была изучена растворимость антиоксидантов в ПЭ и в алифатических ПА. Показано, что с ростом числа полярных групп  $\sim\text{CONH}\sim$  в полимере растворимость фенил- $\beta$ -нафтиламина и дифениламина проходит через максимум при содержании 8 групп CONH на 100 атомов С (ПА-12). Такую зависимость авторы объясняли возможностью образования комплексов между полярными группами полимера и добавки, в результате чего растворимость возрастает, а также комплексов между полярными группами полимера, в результате чего плотность полимера растет, а растворимость добавок падает.

В настоящей работе изучили влияние окисления на растворимость добавок в ПЭ и в алифатических ПА. В работе использовали добавки: дифениламин (ДФА), фенилбензоат (ФБ) и дифенилметан (ДФМА) (вещества строения Ph-X-Ph различаются полярностью мостиковой группы X и широко применяются при изучении сорбции в полимерах); полимеры: ПЭВП с  $M \sim 1 \cdot 10^5$  и ПА: ПА-12, ПА-6,10, ПА-6,6 готовили в виде пленок. Пленки толщиной 100–150 мкм прессовали из порошка или гранул в инертной среде.

Во всех случаях температура опыта была ниже температуры плавления полимера: 110° для ПЭВП, 160° для ПА-12 и ПА-6,10; 200° для ПА-6,6. Для окисления использовали статическую установку объемом 12 см<sup>3</sup>, летучие продукты окисления поглощались твердым KOH, за реакцией следили по изменению давления в системе.

Для определения растворимости образцы выдерживали в запаянных ампулах с избыtkом низкомолекулярной добавки при 60° в течение 7 сут. Предварительные опыты показали, что за это время в полимере устанавливается постоянная концентрация добавки. Далее поверхность образца обмывали на холода (-80°) гептаном, добавку экстрагировали спиртом при 60° и анализировали спектрофотометрически [7].

На рис. 1 и 2 показано изменение растворимости ДФА и ФБ в различных полимерах в зависимости от глубины окисления. Как видно из рисунков, растворимость добавок во всех полимерах при небольших глубинах окисления ( $>0,2$ – $0,3$  моль/кг) снижается с глубиной окисления. При больших глубинах, однако, растворимость ДФА и ФБ в ПА продолжает снижаться, тогда как растворимость этих веществ в ПЭ начинает расти, оставаясь ниже их растворимости в ПА.

К сожалению, пленки ПА при больших глубинах окисления оказываются очень непрочными, из-за чего снижается точность измерения растворимости добавок в ПА и при глубинах окисления, больших чем 0,4–0,6 моль/кг, данные становятся ненадежными.

Растворимость ФБ в ПА в ходе окисления изменяется слабо, в пределах ошибки эксперимента, тогда как в ПЭ эти изменения были более существенны.

Во всех случаях для объяснения опытных данных надо принять, что окисление полимера приводит к гибели одних, неполярных, и повышению концентраций других, полярных центров сорбции.

В ПА на фоне высокой концентрации полярных групп CONH наблюдаемые эффекты незначительны, и растворимость добавок слабо меняет-

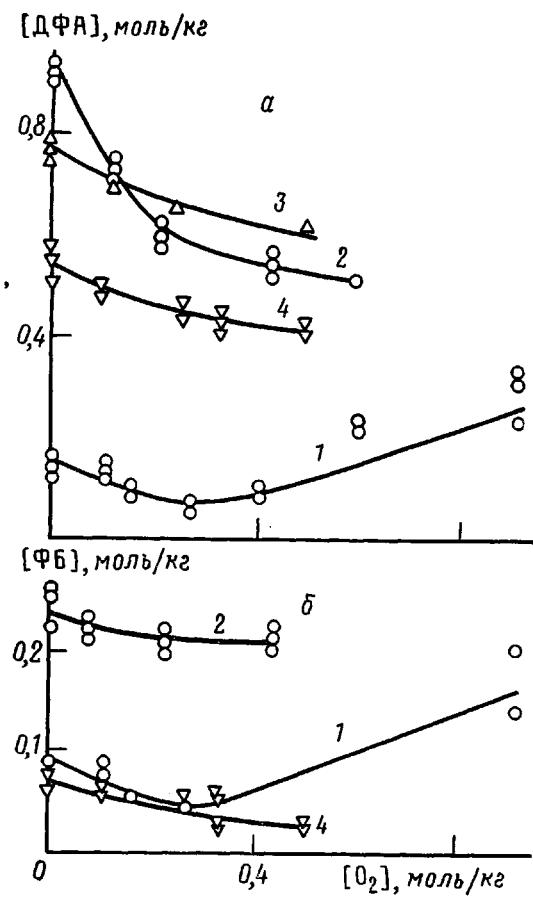


Рис. 1. Зависимость растворимости ДФА (а) и ФБ (б) в ПЭ (1), ПА-12 (2), ПА-6 10 (3) и ПА-6,6 (4) от количества поглощенного кислорода. 60°

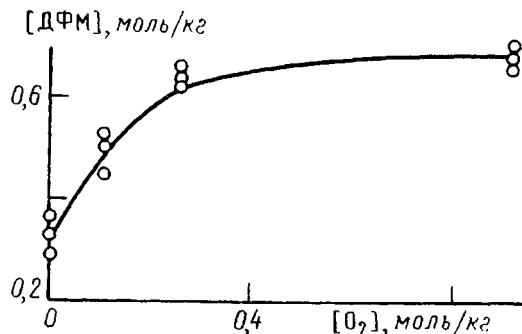
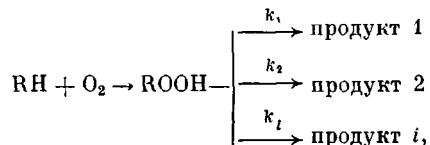


Рис. 2. Зависимость растворимости ДФМ в ПЭ от количества поглощенного кислорода. 60°

ся. В неполярном ПЭ наблюдаем более четкую картину: из-за разрушения неполярных центров и накопления полярных, растворимость добавок проходит через минимум.

Очевидно, что если все продукты окисления образуются по схеме:



то между количеством поглощенного кислорода и содержанием каждого-

## Влияние отжига и окисления ПЭВП и ПА-12 на растворимость ДМА и ФБ (60°)

Способ обработки	$\frac{[\text{ДФА}]}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{кг}}{[\text{ДФА}]_0}$	$\frac{[\text{ФБ}]}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{кг}}{[\text{ФБ}]_0}$	$\frac{[\text{ДФА}]}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{кг}}{[\text{ДФА}]_0}$	$\frac{[\text{ФБ}]}{\text{моль}} \cdot \frac{\text{кг}}{[\text{ФБ}]_0}$
ПЭВП				
Без обработки	0,15	0,09	0,97	0,26
Отжиг в вакууме	0,14	0,082	0,73	0,22
Отжиг и последующее окисление	0,15	1,0	0,72	0,26
Окисление	0,15	1,0	0,75	0,20
Окисление и последующий отжиг	0,15	1,0	0,70	0,21
				0,77
ПА-12				
				0,85
				1,0

*Примечание.* Отжиг и окисление проводили для ПЭВП при 110° в течение 16 ч, для ПА-12 при 160° в течение 160 мин;  $[\text{ДФА}]_0$  и  $[\text{ФБ}]_0$  — растворимость ДФА и ФБ в образцах без предварительной обработки.

из стабильных продуктов окисления при достаточно большом времени ( $t \gg 1/k_{\text{ГП}}$ , где  $k_{\text{ГП}}$  — константа скорости распада гидропероксида) должно существовать соотношение

$$[\text{Продукт}]_j = \frac{k_j}{\sum k_i} N_{\text{O}_2}, \quad (4)$$

т. е. количество образовавшихся кислородсодержащих продуктов прямо пропорционально количеству поглощенного кислорода. Аналогичный вывод можно получить для начальной стадии окисления из формулы (4) работы [8].

Анализируя кривую 1 на рис. 1, относящуюся к ПЭВП, видим, что ее можно представить как сумму двух прямолинейных зависимостей; перелом на обоих линиях соответствует поглощению 0,27 моль  $\text{O}_2$  на 1 кг полимера: при этой глубине все центры, имеющие топологическую природу, разрушаются, дальнейшая сорбция протекает на центрах, образующихся в результате окисления и содержащих, по-видимому, полярные группы.

Согласно данным работы [9], концентрация нелетучих групп  $\text{C=O}$  и  $\text{OH}$ , образовавшихся в ПЭВП при поглощении 0,8 моль/кг кислорода, составляет соответственно 0,53 и 0,01 моль/кг. Растворимость ДФА в ПЭ, окисленном до той же глубины, 0,3 моль/кг, что близко по порядку величины к общему количеству полярных кислородсодержащих групп в полимере.

ДФМ, по-видимому, способен пластифицировать ПЭВП, т. е. перестраивать его структуру, поэтому механизм его сорбции отличается от сорбции полярных добавок, а абсолютные величины растворимости в ПЭВП в 2 раза превышают растворимость близкого к нему по ММ и размеру молекул ДФА. Часть полимерного вещества (~5%) экстрагируется ДФМ из образца.

Как видно из рис. 2, растворимость ДФМ растет при окислении ПЭВП, достигая предела ~0,27 моль/кг поглощенного кислорода; дальнейшее окисление не влияет на растворимость, т. е. разрушение топологических структур, ограничивающих перестройку макромолекул, облегчает перестройку структуры полимера под влиянием ДФМ и тем самым повышает растворимость ДФМ.

Количество концов макромолекул, образующихся при окислении, в начальной стадии процесса окисления прямо пропорционально количеству поглощенного  $\text{O}_2$  и составляет в ПП 1/15 от количества поглощенного  $\text{O}_2$  [10]. Эта величина недостаточна для объяснения увеличения растворимости ДФМ в результате образования новых центров вокруг концов макромолекул. По-видимому, увеличение растворимости ДФМ объясняется набуханием полимера, которое облегчается в результате разру-

шения топологических структур, играющих роль физических сшивок в неполярных линейных полиолефинах.

В наших экспериментах окисление проводили при сравнительно высоких температурах, при которых возможна перестройка структуры (отжиг) полимера. Поэтому изучили роль отжига полимеров в вакууме в тех же условиях, при которых проводили окисление полимеров. Для опытов использовали ПЭ и ПА-12. Отжиг проводили в различных режимах: без окисления в течение времени, равного поглощению 0,1 моль/кг О<sub>2</sub>, отжиг после окисления, при котором поглотилось 0,1 моль/кг О<sub>2</sub>, отжиг с последующим окислением. После обработки в этих режимах мы и изучали растворимость ДФА и ФБ в ПЭВИ и ПА-12 (таблица). Видно, что растворимость ДФА и ФБ снижается примерно одинаково как после отжига, так и после окисления без предварительного отжига. Любые комбинации отжига и окисления оказывают слабое влияние на растворимость этих добавок в ПА-12. Растворимость ДФА и ФБ в ПЭ при таком воздействии изменяется слабо.

Очевидно, что отжиг не может уменьшить концентрацию (т. е. количество) полярных групп в данном объеме полимера, однако может способствовать повышению доли таких групп, попарно связанных водородными связями и не участвующих в сорбции. При этом такой процесс может привести к уменьшению концентрации центров Z, доступных для молекул сорбата.

Таким образом, изменение растворимости добавок в ходе окисления полимеров можно объяснить комбинацией отжига и окисления полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vieth W. R., Tam R. M., Michaels A. S. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 360.
2. Barbati T. A., Koros W. J., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. 1988. V. 26. P. 729.
3. Pace R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1657.
4. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1620.
5. Шляпников Ю. А. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 145.
6. Монахова Т. В., Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 1033.
7. Марьин А. П., Шляпникова И. А., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 439.
8. Эмануэль Н. М., Кирюшин С. Г., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР, 1984. Т. 275. № 2. С. 1108.
9. Шибрагева Л. С., Кирюшин С. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 5. С. 1098.
10. Кордунер Н. Е., Богаевская Т. А., Громов Б. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 9. С. 693.

Институт химической физики  
им Н. Н. Семёнова АН СССР

Поступила в редакцию  
27.08.90

T. V. Monakhova, A. P. Mar'in, Yu. A. Shlyapnikov

#### SOLUBILITY OF ADDITIVES IN POLYETHYLENE AND ALIPHATIC POLYAMIDES. OXIDATION EFFECT

#### Summary

Solubility of phenyl benzoate, diphenylamine and diphenylmethane in HDPE and PA-6,6, PA-12 and PA-6,10 polyamides has been studied for various degrees of oxidation and annealing of a polymer. «Burning» of nonpolar structures forming the nonspecific centres of sorption and accumulation of polar groups participating in the sorption of polar compounds results in the extremal (with a minimum) dependences of solubility of low-molecular compounds on the degree of oxidation.