

УДК 541(64+183):547.655.4

СОРБЦИЯ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА СМЕСЬЮ ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

© 1994 г. И. Г. Калинина, И. И. Барашкова, Г. П. Белов,
К. З. Гумаргалиева, А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.10.93 г.

Растворимость фенил- β -нафтиламина в смеси ПЭ с ПП ниже температуры плавления ПП практически не зависит от состава смеси. Концентрация этого же вещества над расплавом смеси проходит через максимум при низком (до 7 - 10%) содержании ПП. ДСК-измерения показали, что в интервале 125 - 160°C смеси с концентрацией ПП до ~7% не содержат ПП в виде отдельной фазы. Высказано предположение, что добавки второго компонента облегчают процессы релаксации основного компонента смеси.

Для понимания особенностей ингибиционного окисления смесей полимеров необходимо знать изменение сорбционных свойств смеси при изменении ее состава. С этой целью мы изучили растворимость низкомолекулярного вещества - антиоксиданта фенил- β -нафтиламина (ФНА) в смеси ПЭВП с изотактическим ПП.

Молекулы низкомолекулярного вещества A, растворенного в полимере, содержатся в нем главным образом в некоторых центрах сорбции Z_i [1, 2], которые, по нашему мнению, возникают вокруг топологических образований: узлов и переплетений ζ , образованных длинными полимерными цепями [2, 3]. Молекулы A, находящиеся в этих центрах, практически неподвижны и вероятность их взаимодействия с макрорадикалами, подвижность которых также существенно ограничена, крайне мала; в данной реакции участвуют в основном подвижные молекулы A, находящиеся вне центров. С другой стороны, скорость взаимодействия как подвижных, так и связанных с центрами Z_i молекул A с подвижными молекулами кислорода должна различаться не столь существенно. В связи с этим эффективность антиоксиданта, который должен как можно быстрее реагировать с макрорадикалами и как можно медленнее - с кислородом, будет изменяться противоположным образом по сравнению с изменением суммарной концентрации центров Z_i , сорбирующих данное вещество (обозначим их Z_a , соответственно $\Sigma[Z_i] = [Z_a]$), и константе равновесия сорбции, которое можно описать уравнением



Из уравнения (1) вытекают формулы, связывающие концентрацию подвижных молекул [A] с полной концентрацией этого вещества в полимере

$[A]_n$ (формула справедлива при $[A] \ll [A]_n$):

$$[A] = \frac{[A]_n}{K_a([Z_a] - [A]_n)} \quad (2)$$

и концентрацию A в полимере с его концентрацией в окружающей среде $[A]_c$

$$[A]_n = \frac{\gamma K_a [Z_a] [A]_c}{1 + \gamma K_a [A]_c}. \quad (3)$$

При выводе выражения (3) мы приняли, что для A выполняется закон Генри, т.е. $[A] = \gamma[A]_c$. Согласно этому предположению [3], величину $[A]_c$ можно использовать в качестве меры концентрации подвижных молекул A в полимере.

Растворимость A в полимере, согласно формуле (3), это значение $[A]_n$, соответствующее случаю, когда $[A]_c$ равно упругости паров индивидуального A над поверхностью его кристаллов или расплава.

В настоящей работе мы изучили зависимость растворимости антиоксиданта ФНА в смеси ПЭ с ПП и давления паров этого же вещества над поверхностью смеси ПЭ с ПП (расплав) от состава смеси в диапазоне от 0 до 100% ПП. Результаты сопоставляются с аналогичными данными для сополимеров этилена с пропиленом (СЭП).

В работе использовали ПЭВП с $M = 22.4 \times 10^4$, кристалличность по данным ДСК $\kappa = 53 - 54\%$; изотактический ПП с $M = 36.5 \times 10^4$, $\kappa = 37\%$; ФНА ($T_m = 108^\circ\text{C}$), очищенный возгонкой в вакууме. Смеси ПЭ с ПП готовились смешением их 1%-ных растворов в *n*-ксилоле при 130°C с последующим осаждением этиловым спиртом, что обеспечивало большую исходную равномерность смешения, чем часто используемое перемешивание расплава (экструзия). Для определения

растворимости образцы полимера выдерживали в парах ФНА в запаянных ампулах в отсутствие воздуха в течение не менее 160 ч при 60°C. ФНА экстрагировали гептаном и анализировали спектрофотометрически. Концентрацию ФНА в парах над расплавом смеси или сополимера определяли спектрофотометрически [4]. Параллельно с изучением растворимости образцы исследовали методом ДСК и парамагнитного зонда, в качестве которого использовали тетраметилпиперидин-1-оксил.

На рис. 1 приведено определенное методом ДСК содержание кристаллических ПЭ и ПП в смесях этих полимеров. При содержании ПП 2 и 5% на диаграммах температура- ΔH наблюдается один пик, соответствующий плавлению ПЭ. Содержание кристаллической фазы ПЭ в расчете на всю смесь (кривая 1), возрастает от 53 - 54 до 62% при добавлении 2% ПП, быстро снижается при содержании ПП 5 и 10%, а затем практически линейно убывает. Экстраполяция прямолинейного участка показывает, что содержание кристаллического ПЭ должно превратиться в нуль, т.е. ПЭ перестанет существовать в виде отдельной фазы при его содержании ниже 2 - 3%. Напротив, содержание кристаллической фазы ПП в расчете на всю смесь (кривая 2) линейно возрастает от нуля в ПЭ, содержащем менее 7% ПП, до 37% при содержании ПП 90%, оставаясь приблизительно постоянным в интервале 90 - 100% ПП.

Таким образом, смеси ПЭ, содержащие до ~7% ПП, не содержат ПП в качестве отдельной фазы и, по-видимому, образуют гомогенные расплавы. Это можно объяснить ограниченным взаимопроникновением компонентов при кристаллизации смесей [5]. В интервале 7 - 85% ПП происходит изменение долей существующих фаз, но не их составов.

Растворимость ФНА в смесях ПЭ с ПП почти не меняется с изменением состава (рис. 2, кривая 1), тогда как растворимость в СЭП (кривая 2) имеет небольшой минимум в области около 2% пропиленовых звеньев и широкий максимум приблизительно при 40% пропиленовых звеньев.

Давление паров ФНА над смесями и СЭП мы изучали при 180°C выше температуры плавления обоих компонентов – ПЭ и ПП. Концентрация ФНА при этом оставалась постоянной и равной 0.08 моль/кг. Как видно из рис. 3, концентрации ФНА в парах над смесями (кривая 1) и над СЭП (кривая 2) изменяются с составом по аналогичному закону, который характеризуется наличием острого максимума в интервале 0 - 10% ПП в смеси или такой же концентрации пропиленовых звеньев в СЭП на фоне линейного, в пределах точности эксперимента, подъема в направлении индивидуального ПП. Интересно, что время корреляции, вычисленное из вращения парамагнитного зонда при комнатной температуре и являющееся величиной, антибатной подвижности этого

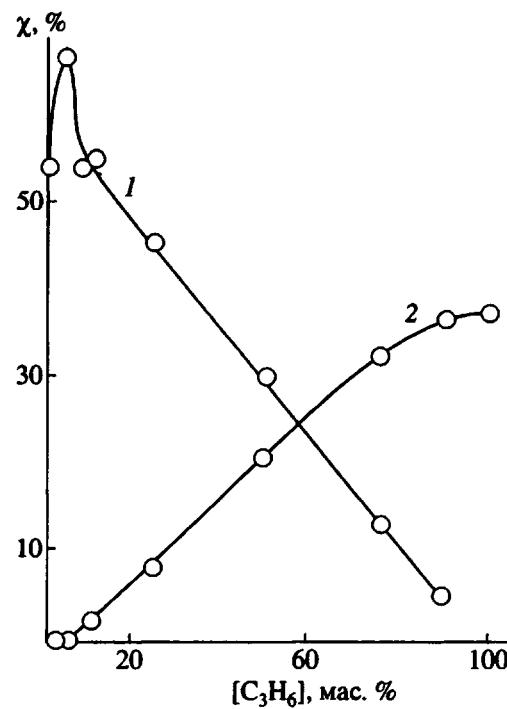


Рис. 1. Зависимость кристалличности ПЭ (1) и ПП (2) в смеси ПЭ и ПП от содержания пропиленовых звеньев в смеси (по данным ДСК).

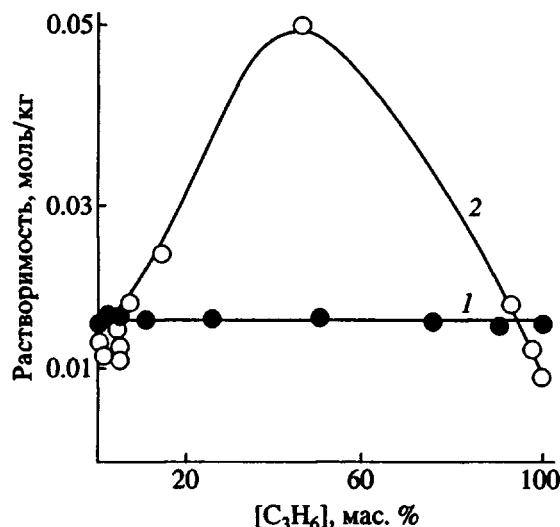


Рис. 2. Зависимость равновесной растворимости ФНА при 60°C в смеси ПЭ и ПП (1) и в СЭП (2) от содержания пропиленовых звеньев в смеси или в сополимере.

зонда, изменяется с составом аналогично давлению паров ФНА при 180°C, которое характеризует подвижность. Кажущееся противоречие объясняется меньшим молекулярным объемом зонда по сравнению с молекулой ФНА ($M = 156$ и 219 соответственно) и значительно меньшими его концентрациями (10^{-4} моль/кг по сравнению с 8×10^{-2} моль/кг), из-за чего практически весь зонд

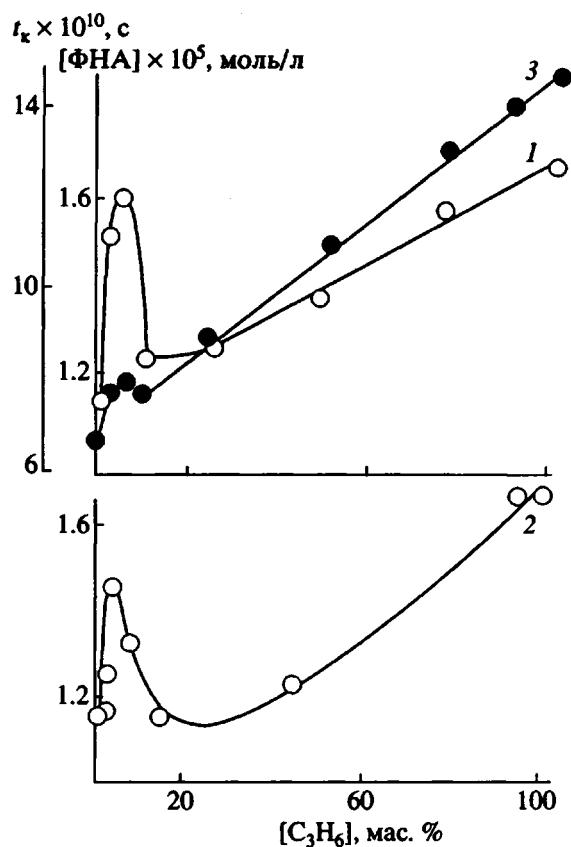


Рис. 3. Концентрация ФНА в парах над смесью ПЭ и ПП (1) и над СЭП (2) при 180°C и при концентрации в полимере 0.08 моль/кг как функция содержания пропиленовых звеньев в смеси или в сополимере, а также время корреляции t_k парамагнитного зонда при 20°C как функция состава смеси (3).

содержится в центрах сорбции Z_i . Следовательно, используя разные методы, мы сравниваем поступательную подвижность молекул ФНА вне центров с вращательной подвижностью зонда внутри центров сорбции. Из рис. 3 следует, что при содержании ПП выше 7 - 10% обе формы подвижности меняются по аддитивному закону, т.е. мы наблюдаем расслоение как твердого полимера (зонд), так и расплава (ФНА). Разница в температуре (160°C) не изменяет топологии полимера, т.е. концентрации центров сорбции и их распределения по размеру сорбируемых молекул [2].

К сожалению, невозможно сопоставить данные по растворимости и упругости паров ФНА при одной температуре. Высокие концентрации ФНА вызывают перестройку структуры ПП [6] и, по-видимому, ПЭ, т.е. данные о растворимости ФНА в расплаве не содержат информации о стро-

ении расплава. Давление паров ФНА над твердыми СЭП и смесью при 60°C недостаточно для его надежной регистрации.

При условии независимости K_a от состава смеси максимуму на кривой концентрации ФНА в парах (рис. 3) должен был бы отвечать минимум на кривой растворимости (рис. 2). Отсутствие такого минимума свидетельствует либо о том, что в данном случае меньшему $[Z_a]$ соответствует большее K_a (аналогичный эффект наблюдался в работе [7]), либо о том, что нельзя сравнивать данные, полученные при 60 и 180°C. Известно, однако, что величина $[Z_a]$ в полиолефинах не зависит от температуры по крайней мере в интервале 60 - 220°C, т.е. первое предположение более вероятно. За счет меньшей энергии взаимодействия разнородных сегментов ПЭ и ПП по сравнению с однородными небольшие концентрации звеньев ПП облегчают перестройку зон нарушения ближнего порядка, образующих центры сорбции Z_i , аналогично тому, как эти зоны перестраиваются под действием высоких концентраций низкомолекулярного вещества, растворенного в полимере. Новые центры оказываются менее "удобными" для сорбированного вещества, т.е. характеризуются меньшими значениями K_a .

Сопоставление данных всех трех рисунков свидетельствует о том, что при содержании ПП больше 7 - 10% структура расплава изменяется. При этом происходит расслоение расплава на микроскопическом уровне на области ПЭ и ПП с некоторым количеством смешанного расплава, т.е. расплав в целом перестает быть гомогенным, все исследуемые зависимости становятся линейными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koros W.J., Paul D.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 1947.
2. Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 8. P. 623.
3. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. С. 23.
4. Ливанова Н.М., Марьин А.П., Ершов Ю.А., Миллер В.Б., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 410.
5. Ерина Н.А., Компаниец Л.В., Крючков А.Н., Куняници М.И., Прут Э.В. // Механика композит. материалов. 1988. № 4. С. 609.
6. Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С. 1362.
7. Марьин А.П., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 471.

Sorption of Phenyl- β -naphthylamine with Polyethylene-Polypropylene Mixture

I. G. Kalinina, I. I. Barashkova, G. P. Belov, K. Z. Gumargalieva,
A. P. Mar'in, and Yu. A. Shlyapnikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117334 Russia*

Abstract – The solubility of phenyl- β -naphthylamine (PNA) in polyethylene–polypropylene (PE–PP) below the melting temperature of PP is almost independent of the composition of the mixture. In contrast, the concentration of PNA over the molten mixture passes through a maximum, which occurs at low (less than 7 to 10%) PP contents. Mixtures with less than ~7% PP contain no individual PP phase in the 125 - 160°C range, as shown by differential scanning calorimetry. A supposition is made that addition of a second component enhances relaxation processes for the major component.