

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫНОСА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*Амбарцумян Р. Г., Кондрацкая С. И., Мченский П. И.,
Солод О. А., Шелепина В. Л., Шелепин О. Е.*

Составной частью большинства растворителей, пластификаторов и других составляющих полимерных композиций являются ароматические полярные молекулы. Изучение выноса этих соединений при формировании пленки покрытия, например, методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии [1, 2] позволяет оценить их остаточные количества, влияющие на свойства полимера. Влияние соединений типа пиридина, хинолина и ароматических оксосоединений на когезионные свойства полимеров исследовано нами ранее [3].

Принимая общую концентрацию ароматических полярных молекул в полимере как сумму $c = c_b + c_f$ (где c_b — концентрация прочно связанных, а c_f — свободных молекул), в целях нахождения оптимального (чаще — остаточного) содержания ароматических полярных молекул в пленке изучали скорость одномерной необратимой диффузии [4] молекул хинолина и ацетофенона из сополимеров винилхлорида методом ИК-спектроскопии.

Известно, что при формировании пленок равновесие в растворах между псевдоглобулярной формой макромолекул и спиралевидной или линейной (зигзагообразной) смещается в сторону последних [5, 6]. Несовершенство упаковки подразумевает наличие пустот, достигающих размеров, равных $2-3d$ (гидродинамическим толщинам макромолекулы) [7]. Увеличение d , как и числа пустот, повышает проницаемость полимерных пленок, которые с определенной толщиной начинают выступать как мембранны [5]. Заполнение пустот (полостей) с высокой диэлектрической проницаемостью среды полярными молекулами или пустот с низкой диэлектрической проницаемостью неполярными приводит к образованию так называемых активных пустот, что повышает когезию полимера при соответствиях размеров ароматических полярных молекул и полости. В первом случае преобладают полярные взаимодействия, во втором — лондоновские.

Остаточное содержание ацетофенона не нарушает ориентационное и дисперсионное взаимодействие гигантских молекул, т. е. когезию в полимере (сравнение двух проб — с ацетофеноном и без ацетофенона — на удар одинаково). Адгезионные свойства также не нарушаются (проба на отрывание одинакова в обоих случаях).

Очевидно, что подбор оптимальных по размерам и электрическим свойствам ароматических полярных соединений может быть проведен лишь эмпирически по максимальному удержанию мономера в полимере. При выборе этих соединений в качестве «молекул-гостей» [3] мы принимали во внимание характеризующие их факторы: химическую стойкость, полярность и высокую поляризуемость молекул, компактность и способность сохранять плоскую форму (а следовательно, сопряжение) при внедрении в пустоты. Последние четко контролируются по сохранению волновых чисел характеристических полос ароматических полярных молекул в среде полимера.

Нами было сделано предположение, что если в растворе ароматическим полярным молекулам принадлежит активная роль, то при формировании ячейки из полимерных молекул вокруг них («схватывание» пленки) ароматическим полярным молекулам принадлежит пассивная роль. И в том и в другом случае образуется система с минимальным объемом. Очевидно, что в последнем случае число «активных пустот» в полимере может оказаться меньше числа ароматических полярных молекул. В этом случае

диффузия последних, соответствующих c_f , к поверхности окажется особенно быстрой и их вынос из полимера будет продолжаться до тех пор, пока число ароматических полярных молекул не станет приближенно равно числу активных пустот (соответствующих c_b).

Как было показано ранее [4], коэффициент активности (фугитивности) определяется показательной функцией $f = \exp P^m(c)$, где m — показатель степени полинома P ; c — мольная концентрация. Известно, что $\lim_{c \rightarrow 0} f_c = 1$.

Сопоставляя выражения коэффициентов фугитивности и диффузии $D = D_0 \exp(\gamma c)$ [4], можно показать, что до выхода на плато имеется симметричная экспоненциальная зависимость коэффициентов активности (фугитивности) [8] и диффузии [4] от концентрации $f = f_0 \exp P^m(c)$ и $D = D_{(0)} \exp(\gamma c)$, где γ — характеристическая постоянная.

Так как скорость выноса ароматического полярного соединения из полимера связана с величиной D уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad [8],$$

то очевидно, что упругость пара этого соединения над пленкой и температура влияют на фугитивность [4]

$$\gamma = \frac{\alpha}{p^0 S_{(0)}} \text{ и } D = D_{(0)} \exp(\alpha a_1),$$

где p^0 — парциальное давление; a_1 — активность пара ароматического полярного соединения вблизи полимера; α — константа; $S_{(0)}$ — коэффициент растворимости при $c \rightarrow 0$.

Таким образом, постоянно уменьшая p^0 вблизи полимера (путем связывания паров ароматического полярного соединения в нелетучее соединение), скорость выноса можно увеличить, быстро доводя остаточную концентрацию этого соединения в полимере до почти постоянной величины c_b , что технологически очень важно.

Были изготовлены пленки полимеров с определенным содержанием ароматических полярных соединений. На инфракрасном спектрометре UR-20 измеряли кривые поглощения полос характеристических колебаний на примере ацетофенона (МРТУ-6-09-6454-69 ч.), хинолина (МРТУ-6-09-6238-69 ч.) в сополимерах винилхлорида с винилиденхлоридом (смолы ВХВД-40, ОСТ 6-02-18-72) и с винилацетатом или винилакрилатом (смола «Джеон-443», импорт).

Толщину измеряемых пленок приводили по закону Ламберта к толщине рабочей кюветы. Вынос ацетофенона из смолы ВХВД-40 изучали по убыли интенсивности полосы валентных колебаний СО при $v_{\max} = 1690 \text{ см}^{-1}$, измеряемой через 24 часа при 20° .

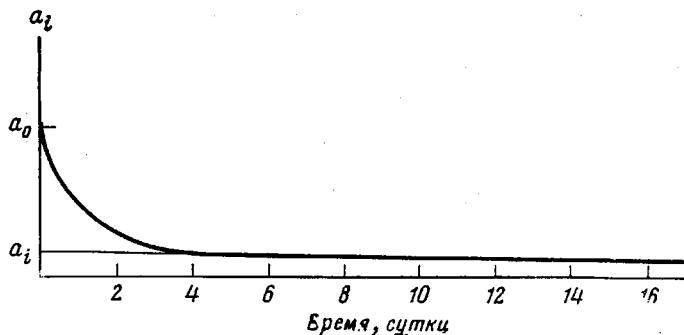
Установлено, что скорость выноса ацетофенона из смолы после формирования пленки, большая в первые дни, постепенно убывает и через 8 дней стремится к нулю. На рисунке видно, что в смоле остается и сохраняется в течение длительного времени некоторое количество ацетофенона, поддерживаемое силами межмолекулярного взаимодействия [3]. Аналогичным образом была измерена скорость выноса ацетона, применяемого в качестве растворителя, из пленки. Было найдено, что постоянное содержание c_b ацетона в пленке достигается за 10 дней.

Степень выноса ароматических полярных соединений из полимера «Джеон-443» при высыхании пленки оценивали методом соотношения интенсивности полосы полимера (1745 см^{-1}) с убывающими интенсивностями характеристических полос мономеров хинолина (1510 см^{-1}) и ацетофенона (698 см^{-1}). Как известно, [3], относительные величины пиков интенсивности указанных полос позволяют определять скорость выноса мономера.

ИК-спектры поглощения ароматических полярных соединений и «Джеона-443» содержат ряд интенсивных характеристических полос, которые

в некоторых случаях взаимно перекрываются. Для полуколичественного изучения скорости выноса использованных соединений из полимерного слоя была разработана методика, заключающаяся в измерении спектров высыхающих смесей «соединение — полимер» и последовательном соотнесении интенсивностей характеристических полос ароматических полярных соединений и полимера.

Характеристическая полоса поглощения ароматического полярного соединения выбиралась в области минимального поглощения полимера. За



Зависимость отношения интенсивности характеристической полосы $\delta_{C-H} = 698 \text{ см}^{-1}$ поглощения ацетофенона к интенсивности репера a_i от времени

базовую линию отсчета (основание пика) принимали наименьшую величину поглощения фона в определяемой области спектра [9].

За репер принимали интенсивность полосы при 1745 см^{-1} (валентное колебание карбонильной группы, содержащейся в полимере).

Расчет производили по формуле

$$B = \frac{a_0 - a_i}{a_0 \tau} = \frac{C}{\tau},$$

где B — величина, пропорциональная скорости выноса ароматического полярного соединения: $I = Q/(S\tau)$ [4]; a_0 — отношение интенсивности характеристической полосы A_0 к интенсивности репера R_0 в начальный момент измерения; a_i — отношение A_i/R_i через τ дней; τ определяется графически (рисунок); C — относительная величина падения интенсивности (градиент, приведенный к реперу R_0).

Скорость выноса ацетофенона и хинолина из пленки смолы «Джеон-443» в камере над серной кислотой

рассчитаны для выноса из пленки смолы «Джеон-443» в камере над серной кислотой. Относительные величины падения интенсивности B и время выноса τ (сутки) приведены в таблице.

Показатель	Ацетофенон	Хинолин
Характеристическая полоса $\nu, \text{ см}^{-1}$	698	1510
A_0	20	10
A_i через 4 суток	16	8
R_0	52	30
R_i через 4 суток	44,5	42,0
$A_0/R_0 = a_0$	0,385	0,333
$A_i/R_i = a_i$	0,360	0,198
$\Delta a = a_0 - a_i$	0,025	0,143
C	0,065	0,43
Время выноса τ (сутки)	4	4
B	0,016	0,110

Отработка методики проводилась в условиях, позволяющих сравнивать скорости выноса ацетофенона и хинолина. Для этого образцы помещались в эксикаторы над серной кислотой. Повышение скорости выноса хинолина достигалось помещением пленки в эксикатор над серной кислотой (таблица).

Остаток хинолина в образце через 40 дней в условиях атмосферной сушки принимали за предельное минимальное содержание, причем это относительное содержание хинолина

после такого высушивания можно точно определить количественным измерением интенсивности полосы в ИК-спектрах.

Таким образом, нахождение точной равновесной концентрации c_b в пленке решается методом сравнительной ИК-спектроскопии [10].

Ростовский Промстройинпроект
Ростовский государственный
педагогический институт
Ростовский государственный университет

Поступила в редакцию
12 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Ицко, С. А. Дринберг, Г. Е. Виноградова, Г. В. Зарецкая, А. С. Арван, С. А. Шрейнер, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 2, 49.
2. С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко, Г. В. Зарецкая, Г. Е. Виноградова, С. А. Шрейнер, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 2, 61.
3. Р. Г. Амбарцумян, П. И. Мченский, О. Е. Шелепин, В. Л. Шелепина, Изв. Северо-Кавказского научного центра Высшей школы, Естеств. науки, 1976, № 3, 66.
4. К. Роджерс, В сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 230.
5. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972.
6. А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая, Основы химии высокомолекулярных соединений, «Химия», 1976.
7. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
8. О. Е. Шелепин, Б. С. Лукьянов, Материалы Второй научной конференции молодых ученых Ростовской области. Секция естественных наук, Ростов-на-Дону, 1968, стр. 147.
9. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольтке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
10. И. В. Андреева, М. И. Котов, Е. И. Покровский, Сб. докладов Всесоюзного симпозиума по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров «Спектроскопия полимеров», «Наукова думка», 1968, стр. 203.

УДК 541.64:543.422.27:546.56

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РН РАВНОВЕСНОГО РАСТВОРА НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ В КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ МЕТОДОМ ЭПР

Вишневская Г. П., Сафин Р. Ш.

Ранее нами были проведены исследования состояния ионов двухвалентной меди, сорбированных на ионообменных карбоксильных катионитах из сульфатных растворов при одном значении pH 4,5 равновесного раствора [1—3]. Было показано, что при относительно малых степенях сорбции ($\leq 20\%$ от полной обменной емкости) в карбоксильных смолах как при 290° К, так и при 77° К наблюдаются анизотропные спектры (рис. 1, а), характерные для изолированных ионов меди в кристаллических полях тетрагональной симметрии с параметрами: $g_{\parallel}=2,367 \pm 0,005$; $g_{\perp}=2,05 \pm 0,005$; $A_{\parallel}=131 \pm 1$ э, а также спектры, типичные для двухъядерных комплексов (рис. 1, б), параметмы которых обусловлены образованием возбужденного триплетного состояния с $g_{\parallel}=2,36 \pm 0,005$; $g_{\perp}=2,07 \pm 0,005$; $D=0,36 \text{ см}^{-1}$ (D — параметр тонкой структуры, характеризующий расщепление уровней в локальных электрических полях осевой симметрии). Параметры этих спектров в смолах согласуются с соответствующими параметрами для кристаллических и стеклообразных мономерных и димерных соединений меди с карбоновыми кислотами. Следовательно, и строение их также аналогично. Для мономерных соединений меди две карбоксильные группы на-