

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ  
НА СТРУКТУРУ СПИТЫХ ПОЛИЭФИРОВ**

*Прокопьева Т. А., Давыдова Е. В., Калякина М. И.,  
Майорова Н. В.*

Изучено влияние паров воды, метанола и хлороформа на молекулярную и надмолекулярную структуру полиэфирных пленок на основе полигликольмалеинатфталатов, имеющих близкий химический состав, но отличающихся соотношением компонентов. Трехмерные полимеры получали радикальной сополимеризацией со стиролом. Показано, что сорбция воды и метанола приводит к необратимым структурным изменениям в пленках, сопровождающимся агрегированием элементов надмолекулярной структуры. Хлороформ может служить сорбатом для определения плотности трехмерной сетки полиэфирных пленок.

Известно, что жидкие адсорбционно-активные среды оказывают большое влияние на механические свойства полимеров [1–3].

Цель данной работы – исследование влияния паров низкомолекулярных веществ (воды, метанола и хлороформа) на молекулярную и надмолекулярную структуру полиэфирных пленок.

Объектом исследования служили полигликольмалеинатфталаты, имеющие близкий химический состав, но отличающиеся соотношением компонентов. Полиэфиры растворяли в стироле (табл. 1).

При радикальной сополимеризации стирола с ненасыщенными полиэфирными, инициированной окислительно-восстановительной парой, образуется трехмерный сополимер без примесей гомополимеров, причем на каждую фумаратную единицу приходится 1,5–2 молекулы стирола. Доля превращения фумаровых связей в полиэфирах (табл. 2) определяли по изменению оптической плотности полосы поглощения  $980 \text{ см}^{-1}$  [4].

Для изучения структуры полимеров были привлечены сорбционный и электронно-микроскопический методы.

Изотермы сорбции воды, метанола и хлороформа измеряли при  $25^\circ$  в вакуумной установке типа весов Мак-Бена – Бакра [5]. Полимерные пленки предварительно откачивали до  $10^{-5} \text{ тор}$ .

Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе «EM-9S-2» (фирмы «Opton») методом угольно-хромовых реплик с поверхности пленок.

Проницаемость полимеров определяли по методике [6] в интервале относительных давлений  $p/p_s$  от 0,05 до 0,96.

Данные сорбционных исследований показали (рис. 1), что полиэфирные пленки наиболее сильно поглощают хлороформ (диэлектрическая проницаемость  $\epsilon = 4,72$ ) и далее сорбция уменьшается от метанола ( $\epsilon = 31$ ) к воде ( $\epsilon = 80$ ). Наблюдается обратная зависимость величины сорбции от диэлектрической проницаемости сорбатов и соответственно от их способности к образованию водородной связи [7], что характерно для спицых полимеров, способных к специфическим взаимодействиям [8, 9].

Молекула хлороформа, способная только к слабым межмолекулярным взаимодействиям [7], довольно легко проникает в объем полимера, кото-

Таблица 1

## Характеристика исследуемых систем

Олиго- мер	Химическое строение олигомера, моли					Содержание функциональных групп, мг КОН/г		$\bar{M}_n$	Мольное соотношение стирол : малиновой кислоты
	этилен- гликоль	пропилен- гликоль	ди- эти- лен- гли- коль	фталевый ангирид	малеин- овый ангирид				
	COOH	OH							
ПЭ-I	1,55	—	0,90	1,22	1,0	33	—	2800	2,65
ПЭ-II	0,92	0,96	—	0,67	1,0	35	23	2300	2,12
ПЭ-III	—	0,96	0,92	0,67	1,0	22	38	2700	2,12
ПЭ-IV	—	2,66	—	1,32	1,0	52	30	2900	2,08

Таблица 2

## Свойства пространственно-спиральных полимеров

Пленки на основе	Доля прореагировавшей фумаровой кислоты в сополимере	$M_{ct}^*$	$M_c$ , рассчитанная по сорбции $\text{CHCl}_3$	$\chi$ ( $\text{CHCl}_3$ — полимер)		Величина сорбции $\text{CHCl}_3$ в точке излома линейной изотермы $\sigma_{kr}$ , г/г	Давление набухания $P_{kr}$ , атм	
				первая область ( $M_c$ , эф)	вторая область ( $M_c$ , хим)			
ПЭ-I	0,78	370	210	660	-0,130	0,32	0,734	43
ПЭ-II	0,43	260	680	1250	0,31	0,39	0,811	39
ПЭ-III	0,62	300	300	860	0,15	0,47	0,810	30
ПЭ-IV	0,60	390	320	960	-0,28	-0,01	0,803	47

\*  $M_{ct}$  (среднечисленная молекулярная масса отрезка цепи между двумя ближайшими узлами спивки), рассчитанная по химическому составу олигомера на 1 моль малинового звена.

рый увеличивается в 1,5 раза уже при величине сорбции, равной половине максимально поглощенного хлороформа. Сорбция  $\text{CHCl}_3$  приводит к укрупнению структурных элементов по сравнению с исходной системой (рис. 2, а и б). Под влиянием хлороформа исчезает четкость границ между структурными элементами, что характерно для набухших полимеров.

Изотермы сорбции хлороформа были обработаны в координатах видоизмененного Роджерсом [10] уравнения Флори — Ренера [11]. При относительных давлениях  $p/p_0$  от 0,5 до 0,95 изотерма сорбции характеризуется двумя областями спрямления (рис. 3)\*. При  $p/p_0 > 0,5$  уравнение Флори — Ренера не выполняется.

Существование двух линейных областей обусловлено неоднородностью пространственной сетки, образованной физическими и химическими связями [9, 12]. Значения  $M_c$ , оцененные по первой области спрямленной изотермы, характеризуют сетку, образованную всеми типами связей (физическими и химическими). Величины  $M_c$ , найденные по второй области спрямления, оценивают густоту сетки, возникшей в результате химической реакции, и хорошо коррелируют с результатами спектрального анализа: доля остаточной ненасыщенности определяет плотность химической сетки (табл. 2).

Сопоставление величин  $M_c$  (вторая область) и  $M_{ct}$  указывает на существенное различие между параметрами стехиометрической и реальной сетки. Это несоответствие обусловлено химическим строением полизэфира, определяющим стерические факторы при сополимеризации.

Введение простой эфирной связи в полизэфиры ПЭ-I и ПЭ-III приводит к увеличению гибкости макроцепи [13], что способствует увеличению доли превращения двойных связей и возникновению более плотной сетчатой

\* Изотермы сорбции  $\text{CHCl}_3$  пленками ПЭ-I, ПЭ-II и ПЭ-IV аналогичны изотерме, приведенной на рис. 3.

структуры. Различия в величинах  $M_c$  для первой и второй области спримления линейной изотермы свидетельствуют о существенном вкладе физических взаимодействий при формировании сетки исследуемых полимеров. Гибкость цепи полизэфира оказывает также влияние на образование физических узлов. Это хорошо видно на примере пленки на основе более жесткоцепного ПЭ-II (табл. 2).

Совпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотермы (рис. 3) указывает на обратимое разрушение физических узлов при набухании, в то время как сетка, образованная химическими связями при сорбции хлороформа, не разрушается. Структурный переход в полимерной сетке под действием  $\text{CHCl}_3$ , сопровождается увеличением параметра  $\chi$  (табл. 2), что свидетельствует об изменении характера взаимодействия полимер — сорбат, т. е. часть функциональных групп уже не участвует в образовании физических узлов сетки. Излом на линейной изотерме сорбции и скачкообразное изменение параметра  $\chi$  указывают на то, что разрушение физических узлов сетки происходит мгновенно при критической концентрации паров сорбата в полимере. В ином случае величина  $\chi$  изменялась бы непрерывно [14].

Величины критической концентрации хлороформа и давления набухания, соответствующие точке перегиба линейных изотерм, близки для всех исследуемых полимеров (табл. 2). По-видимому, в структуре физических узлов сетки преобладают однотипные межмолекулярные связи, число которых определяется строением полизифиров. Величины  $p_{cr}$  и  $a_{cr}$  остаются практически неизменными и после повторных сорбционных измерений, что указывает на обратимость структурных изменений в процессе сорбции хлороформа. Поэтому хлороформ, в котором набухают полизэфирные пленки, может служить сорбатом для определения плотности трехмерной сетки, так как он вызывает только обратимые изменения структуры сетки, образованной физическими связями.

Рис. 1. Изотермы сорбции хлороформа (1), метанола (2) и воды (3) пленками на основе ПЭ-III при 25°. Здесь и на рис. 3—5 черными значками обозначена десорбция

Макромолекулярные связи, число которых определяется строением полизифиров. Величины  $p_{cr}$  и  $a_{cr}$  остаются практически неизменными и после повторных сорбционных измерений, что указывает на обратимость структурных изменений в процессе сорбции хлороформа. Поэтому хлороформ, в котором набухают полизэфирные пленки, может служить сорбатом для определения плотности трехмерной сетки, так как он вызывает только обратимые изменения структуры сетки, образованной физическими связями.

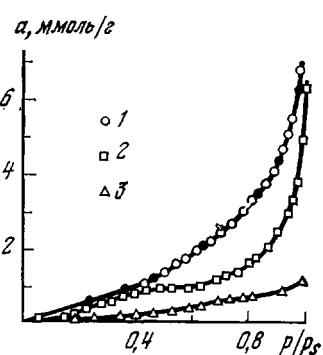
Характер сорбции воды по сравнению с хлороформом совершенно иной: сокращается время установления сорбционного равновесия и изотерма не спрямляется в координатах уравнения [10]. В результате сорбции воды объем исследуемых полимеров меняется незначительно (1—3%). Величины сорбции воды всеми полизэфирными пленками близки (табл. 3) и не зависят от их плотности сшивки.

Вид изотермы сорбции воды и хлороформа полизэфирными пленками существенно отличаются друг от друга (рис. 3 и 4). Для изотермы сорбции воды характерно положение десорбционной ветви под адсорбционной во всей области изученных значений  $p/p_s$ , что является следствием изменения структуры полимера под действием сорбата [4].

Электронно-микроскопические исследования структуры исходных пленок и после воздействия на них паров воды (две серии сорбционных измерений) показали, что в пленках происходит агрегирование структурных элементов и изменение морфологии структуры (рис. 2).

Структурные превращения сопровождаются уменьшением сорбционной емкости полимерных пленок. Аналогичное явление наблюдалось для макромолекулярных органических кристаллов, когда в результате адсорбции низкомолекулярных веществ происходило снижение удельной поверхности адсорбента [15].

Величины сорбции воды полизэфирными пленками при повторной серии измерений (рис. 4) значительно поникаются по сравнению с исходными.



Совпадение сорбционной и десорбционной ветвей изотерм второй серии (рис. 4) указывает на завершение структурной перестройки в полимерах.

Изучение водопроницаемости пленок показало, что перенос пара воды через полимерные пленки и коэффициент проницаемости  $P$  зависят от  $p/p_s$  (табл. 3). В области малых относительных давлений наблюдается уменьшение  $P$  (рис. 4), вероятно, связанное с локализацией молекул воды на активных центрах полиэфирных пленок. С увеличением относительного давления наблюдается рост коэффициента проницаемости через пленку полимера ПЭ-III, обладающего более плотной пространственной сеткой (табл. 2), в то время как для ПЭ-II с редкой пространственной сеткой, начиная с  $p/p_s=0,2$ , величина  $P$  практически постоянна (рис. 4). В данном случае величина  $P$ , по-видимому, определяется различием в характере надмолекулярных образований полиэфиров.

При сорбции метилового спирта объем исследуемых полиэфирных пленок, так же как и в случае сорбции воды, меняется незначительно (6–10%) и изотермы не спрямляются в координатах Роджерса, давая весьма высокое значение константы взаимодействия полимер — сорбат ( $\chi=1,5$ ).

Характер сорбции метилового спирта исследуемыми полиэфирными пленками различен. Изотермы сорбции  $\text{CH}_3\text{OH}$  пленками на основе ПЭ-II и ПЭ-III имеют четко выраженную область постоянной сорбции при  $p/p_s=0,45–0,60$  (рис. 5). Ступенчатый характер изотерм сорбции свидетельствует о структурных изменениях в пленках, вызванных взаимодействием полимера с молекулами метанола, что видно из электронно-микроскопических снимков (рис. 2). Структурная перестройка в пленке заканчивается при концентрации паров сорбата в пленке, соответствующей  $p/p_s=0,6$  (табл. 3), тогда как вода изменяет структуру полимера на протяжении всего процесса сорбции. На завершение структурных изменений в пленках ПЭ-II и ПЭ-III указывает вид гистерезисной петли, которая располагается ниже сорбционной ветви изотермы только после относительных давлений  $p/p_s=0,6$ . Структурная перестройка в пленках сопровождается уменьшением их сорбционной емкости (рис. 5). На изотермах сорбции второй серии измерений десорбционная ветвь лежит выше адсорбционной, что характерно для пористых полимеров [16].

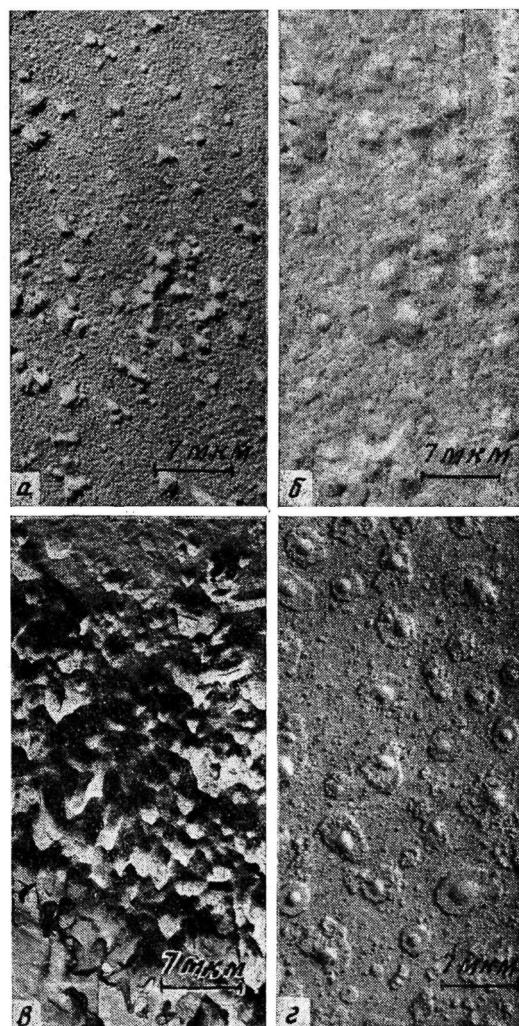


Рис. 2. Микрофотографии реплик с поверхности пленок ПЭ-III (а–г): а – исходная, б – после сорбции хлороформа, в – воды и г – метанола

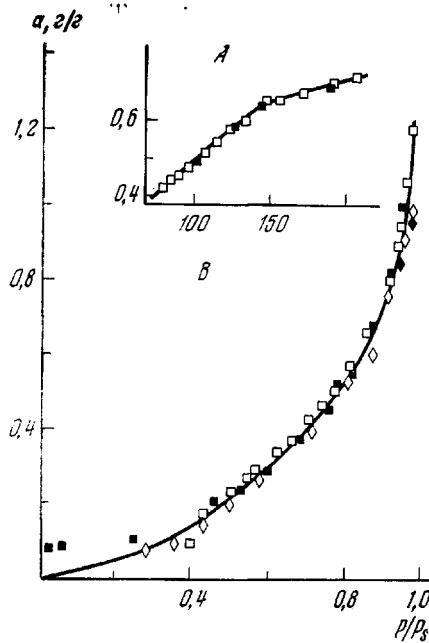


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы сорбции хлороформа пленкой на основе ПЭ-III при 25°  
В верхней части рисунка — спрямленная изотерма сорбции в координатах А—В:

$$A = \frac{\ln \frac{h}{v_1} - v_2}{v_2^2}, \quad B = \frac{\rho_2 \bar{v}_1}{v_2^2} \left( v_2^{1/3} - \frac{2}{f} v_2 \right),$$

где  $v_1$ ,  $v_2$  — объемные доли сорбата и полимера в набухшей пленке;  $\bar{v}_1$  — мольный объем сорбата;  $\rho_2$  — плотность полимера;  $h$  — относительное давление паров сорбата;  $f$  — функциональность сетки

Рис. 4. Изотермы сорбции воды пленками ПЭ-II (1, 3) и ПЭ-III при 25°:

1, 2 — первая серия измерений; 3, 4 — вторая серия измерений. В верхней части рисунка — зависимость коэффициента водопроницаемости пленок ПЭ-II (1) и ПЭ-III (2) от концентрации паров воды

В отличие от пленок ПЭ-II и ПЭ-III в полимерах на основе ПЭ-I и ПЭ-IV сорбция метанола не вызывает заметной структурной перестройки. На изотермах сорбции отсутствуют ступени и десорбционная ветвь гистерезисной петли лежит выше адсорбционной (рис. 5), что позволяет формально рассчитать суммарный объем пор пленок на основе ПЭ-I и ПЭ-IV, который составляет 0,058 и 0,105  $\text{cm}^3/\text{g}$  соответственно, т. е. пленка ПЭ-IV обладает более развитой пористой структурой. Из дифференциальных кривых распределения объема пор по их радиусам видно (рис. 5), что оба полимера являются неоднородно-пористыми и соответственно неоднородными являются элементы надмолекулярной структуры.

Таблица 3

Сорбционная емкость и проницаемость полимерных пленок

Пленки на основе	Величины сорбции, $\text{ммоль}/\text{г}$				Коэффициент проницаемости воды $P$ $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}}$ при значении $p/p_s$	
	воды при значении $p/p_s$		метанола при значении $p/p_s$		$\cdot 10^8$	
	0,60	0,96	0,60	0,96	0,6	0,96
ПЭ-I	0,44	0,80	1,4	7,8	—	—
ПЭ-II	0,44	1,00	1,2	3,7	0,67	0,67
ПЭ-III	0,42	1,10	1,0	4,7	0,67	1,20
ПЭ-IV	0,42	0,70	1,1	7,8	—	—

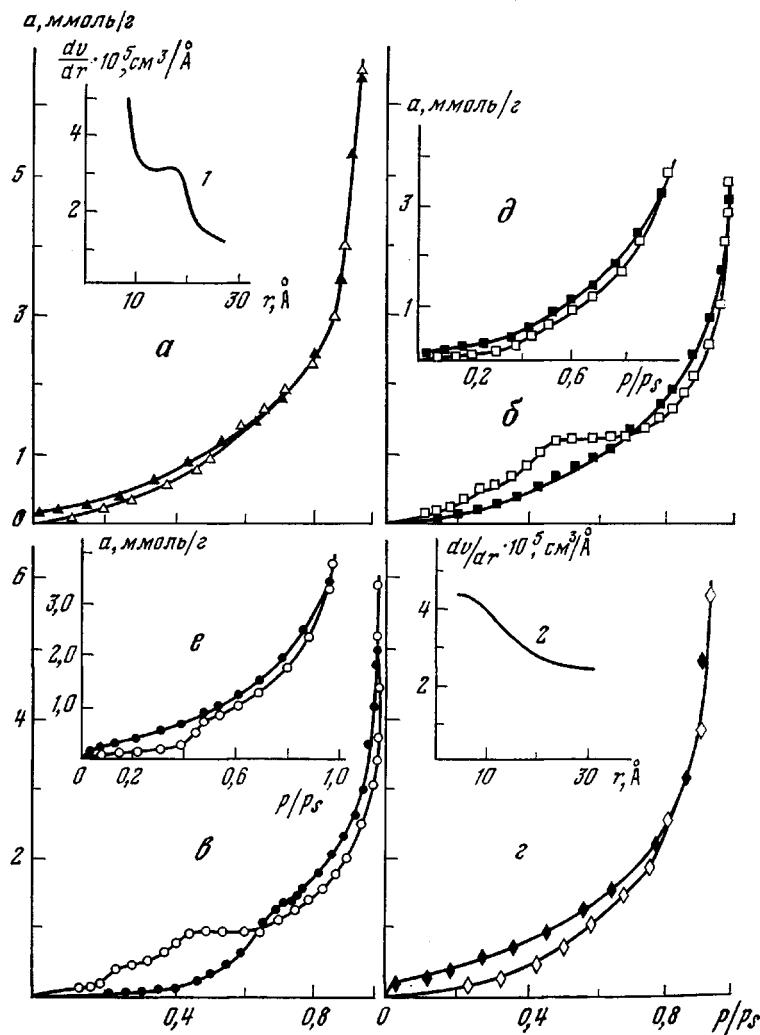


Рис. 5. Изотермы сорбции метанола пленками ПЭ-І (а), ПЭ-ІІ (б, д), ПЭ-ІІІ (в, е) и ПЭ-ІV (г) при 25°: а, б, в, г — первая серия измерений; д, е — вторая серия измерений; 1 и 2 — дифференциальные кривые распределения объема пор по их радиусам

Таким образом, изучение сорбции низкомолекулярных веществ различной полярности позволило выявить ряд структурных закономерностей в полиэфирных пленках как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях. Вода и метиловый спирт вызывают структурные изменения в пленках вследствие формирования в них неравновесной надмолекулярной структуры при пленкообразовании. Плотность полимерной сетки не определяет характер структурных изменений. Решающим фактором, влияющим на изменение молекулярной и надмолекулярной структуры пленок, является гибкость полиэфирного блока и подвижность цепей полимерной сетки.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
17 XI 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Бартенев, И. В. Разумовская, Докл. АН СССР, 150, 784, 1963.
2. R. P. Kambour, Macromolec. Rev., 7, 1, 1973.
3. А. Н. Тынный, Прочность и разрушение полимеров под действием жидкых сред, «Наукова думка», 1975.
4. Т. А. Прокофьева, Н. В. Майорова, М. И. Каракина, Сб. Новые лакокрасочные материалы, не содержащие органических растворителей, «Знание», 1975, стр. 56.
5. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии, под. ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга, Изд-во Московского ун-та, 1973, стр. 108.
6. С. А. Ретлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
7. Дж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964, стр. 171.
8. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A18, 2409, 1976.
9. М. I. Karyakina, E. V. Davydova, I. A. Mamaeva, XIII Congress Fatipec, France, 1976, p. 305.
10. C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 63, 1406, 1959.
11. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.
12. Е. В. Давыдова, Т. В. Еремеева, М. И. Каракина, Ю. С. Липатов, А. В. Уваров, Высокомолек. соед., A18, 1951, 1976.
13. Г. В. Бениг, Ненасыщенные полиэфиры, строение и свойства, «Химия», 1968, стр. 74.
14. A. M. Rijke, W. Prins, J. Polymer Sci., 59, 171, 1962.
15. В. Я. Давыдов, А. В. Киселев, Т. В. Силина, Коллоидн. ж., 36, 945, 1974.
16. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968, стр. 501.

---

### THE SORPTION EFFECT OF LOW MOLECULAR SUBSTANCES ON THE STRUCTURE OF CROSS-LINKED POLYESTERS

*Prokof'eva T. A., Davydova Ye. V., Karyakina M. I., Mayorova N. V.*

#### Summary

The effect of water, methanol and chloroform steams on the molecular and supramolecular structure of polyester films has been studied. The latter one were based on the polyglycolmaleatephthalates possessing the like chemical composition but different in the components proportion. The three-dimensional polymers have been obtained by radical polymerization with styrene. It was shown that the sorption of water and methanol leads to irreversible structural changes in the films being accompanied by the aggregation of supramolecular structure elements. The chloroform can be used as a sorbate for the density determination of the three-dimensional network of polyesters films.

---