

УДК 541(64+183)

СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
АТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ*Колесникова Н.Н., Марьин А.П., Шляпников Ю.А.*

Изучена сорбция фенилбензоата, дифениламина и ряда других низкомолекулярных веществ атактическим ПП. Показано, что изотермы сорбции описываются уравнением $[A]_n = a \cdot [A]_c (1 + b[A]_c)^{-1}$. Концентрации центров сорбции, доступные для низкомолекулярных веществ, не зависят от температуры в интервале 75–100°. При сорбции бинарной смеси низкомолекулярных веществ в отсутствие специфического взаимодействия концентрация одного вещества в полимере нелинейно убывает с ростом концентрации другого. Предложена модель для описания процессов в упаковке макромолекул, обладающих большой кинетической устойчивостью.

Реакционная способность веществ, растворенных в полимере, зависит от их распределения в полимерной матрице [1, 2]. Изучение сорбции низкомолекулярных веществ дает ценную информацию о характере взаимодействия между полимером и сорбатом и о распределении реагирующих частиц по различным элементам структуры полимера.

Сорбции органических добавок аморфными полимерами посвящено большое число работ. При температурах выше температуры стеклования полимер часто ведет себя как обычная жидкость: концентрация газов и паров органических веществ в полимере прямо пропорциональна их концентрации (давлению) в окружающей среде (закон Генри) [3, 4]. Однако в ряде случаев наблюдали более сложные зависимости, связанные как со специфическим взаимодействием молекул сорбата и полимера, так и с наличием в полимере определенных центров сорбции (микрополостей) [5, 6].

При исследовании растворимости низкомолекулярных веществ в твердых кристаллических полимерах было высказано предположение, что центрами сорбции являются нарушения локальной плотности аморфной части полимера, вызванные образованием устойчивых узлов (сцеплений, изгибов и пр.), число которых не изменяется как ниже, так и выше T_c в условиях постоянной структуры полимера. Изотермы сорбции низкомолекулярных веществ в ПП описываются простым уравнением, предполагающим существование ограниченного числа центров сорбции и их равнотенность для молекул сорбата [7–9].

Естественно предположить, что устойчивые нарушения порядка, возникшие на основе переплетения сегментов макромолекул, должны существовать и в полностью аморфном полимере. Необходимо было выяснить, может ли растворимость низкомолекулярных веществ в аморфном полимере служить мерой концентрации структурных нарушений. С этой целью мы считали необходимым изучить сорбцию ряда полярных веществ средней молекулярной массы ($M=200$) аморфным алифатическим полимером. Использованные нами низкомолекулярные вещества были антиоксидантами или их структурными аналогами, в работе была исследована их сорб-

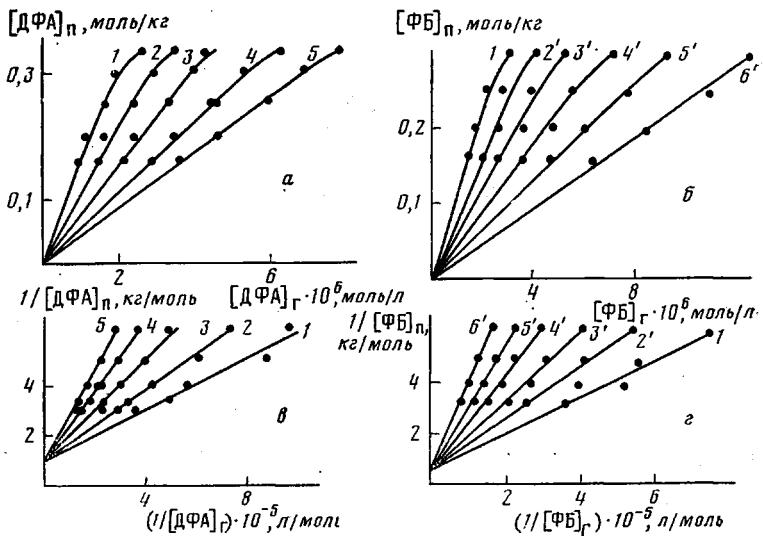


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации низкомолекулярного вещества в АПП от концентрации ДФА (а), ФБ (б) в газовой фазе при температуре 75 (1), 80 (1, 2'), 85 (2, 3'), 90 (3, 4'), 95 (4, 5'), 100° (5, 6'); то же в координатах $1/[DFA]_n - 1/[DFA]_c$ (в) и $1/[FB]_n - 1/[FB]_c$

ция аморфным атактическим ПП из газовой фазы или из низкомолекулярных растворителей.

В работе использовали атактический ПП (АПП) производства фирмы «Монте-катини Эдисон» с $M=26\,000$; низкомолекулярные вещества: дифениламин (ДФА), фенилбензо (ФБ), дibenзилсульфид (ДБС), перекристаллизованные из спирта, дibenзоилметан (ДБМ), очищенный возгонкой в вакууме. Низкомолекулярные вещества смешивали с полимером многократным прессованием между металлическими пластинаами с последующим нагреванием в вакууме при 80°, в течение 2 ч. Из полученных образцов АПП готовили пленки толщиной 80–100 мкм на алюминиевой фольге. Сорбция паров ФБ и ДФА в АПП была изучена с помощью установки, позволяющей измерять концентрацию низкомолекулярного вещества в газовой фазе. Сорбционная установка представляла собой стеклянную кювету с кварцевым окном (объем 3 мл, толщина 3 см), находящуюся в ячейке спектрофотометра UVS-1. Амплитуда колебания температуры не превышала $\pm 0,2^\circ$. Навеску полимера, содержащую определенную концентрацию добавки, помещали в одно из колен кюветы, из системы удаляли воздух и кювету нагревали до заданной температуры. После установления равновесия (10 мин) измеряли спектр поглощения. Коэффициенты экстинкции паров ФБ и ДФА были определены путем сопоставления оптической плотности и упругости паров [10] над индивидуальными веществами. В другой серии опытов образцы АПП в виде пленок (100–200 мкм) на металлической фольге или стеклянной основе выдерживали в спиртовых растворах в течение 80 ч при 40 или 50°. Растворенное вещество извлекали из полимера возгонкой в вакууме или экстракцией растворителями.

На рис. 1 представлены изотермы сорбции ДФА и ФБ АПП в интервале 75–100°. Как видно из рисунков, зависимость концентрации добавок в полимере $[A]_n$ от их концентрации в окружающей среде $[A]_c$ нелинейна. В координатах $1/[A]_n - 1/[A]_c$ кривые трансформируются в прямые линии, что свидетельствует о том, что наблюдаемая зависимость $[A]_n$ от $[A]_c$ удовлетворяет условию

$$[A]_n = [A]_c a / (1 + b[A]_c), \quad (1)$$

откуда

$$1/[A]_n = 1/[A]_c a + b/a$$

Величины отрезков, отсекаемые прямыми на оси ординат (рис. 1, в, г), равные, согласно работе [8], обратной величине концентрации центров сорбции $b/a = 1/\bar{D}$, остаются постоянными в интервале температур 75–100° (табл. 1). Концентрация центров сорбции, доступных для ДФА и ФБ, в АПП больше, чем в изотактическом ПП: для ДФА $\bar{D} = 1,0$ моль/кг

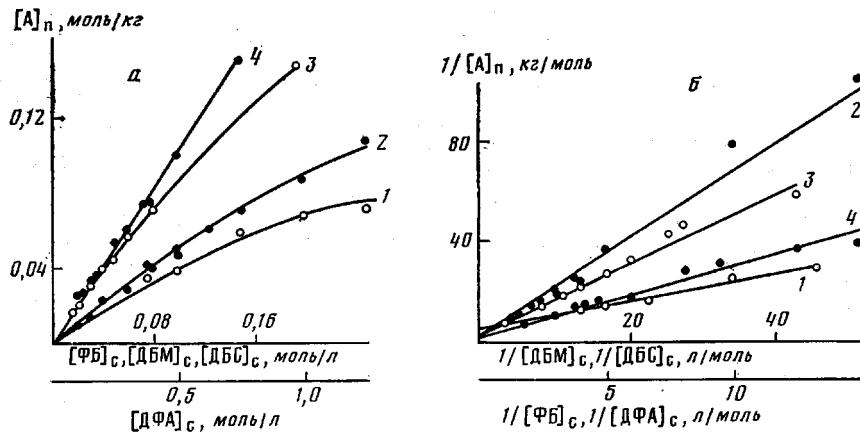


Рис. 2. Изотермы сорбции ФБ (1), ДБМ (2), ДФА (3), ДБС (4) АПП (а) и их линейные анаморфозы в координатах $1/[A]_n - 1/[A]_c$ (б) (спирт, 40° (2, 3) и 50° (1, 4))

в АПП и 0,6 моль/кг в изотактическом ПП; для ФБ $[Д]=2,0$ моль/кг в АПП и 0,2 моль/кг в изотактическом ПП [9].

Как и в случае изотактического ПП, процесс сорбции низкомолекулярных веществ АПП сопровождается выделением тепла: с ростом температуры концентрации ДФА и ФБ, отвечающие одному значению давления паров, убывают. Параметр σ , характеризующий константу равновесия, убывает экспоненциально с ростом температуры. Вычисленные на основе этой зависимости теплоты сорбции ДФА и ФБ составили соответственно 70 и 65 кДж/моль (16,7 и 15,5 ккал/моль).

Сорбция ДФА, ФБ и ДБМ из спиртовых растворов этих веществ (рис. 2) также описывается уравнением (1), причем концентрации центров сорбции, найденные путем экстраполяции $[A]_c$ на бесконечно большую концентрацию, оказываются значительно меньше, чем при сорбции

Таблица 1
Константы сорбции паров ФБ и ДФА АПП

T°	ДФА			ФБ		
	$a \cdot 10^5$, л/кг	$b \cdot 10^5$, л/моль	$[Д]=a/b$, моль/кг	$a \cdot 10^5$, л/кг	$b \cdot 10^5$, л/моль	$[Д]=a/b$, моль/кг
75	—	—	—	1,25	0,62	2,0
80	2,00	2,00	1,0	0,91	0,46	2,0
85	1,43	1,43	1,0	0,69	0,35	2,0
90	1,00	1,00	1,0	0,50	0,25	2,0
95	0,75	0,75	1,0	0,28	0,14	2,0
100	0,57	0,57	1,0	0,28	0,14	2,0

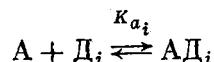
Таблица 2
Параметры сорбции низкомолекулярных веществ АПП
(спирт)

Вещество	T°	a , л/кг	b , л/моль	$[Д]=a/b$, моль/кг
ДФА	40	0,20	0,50	0,40
ФБ	50	0,42	1,78	0,25
ДБС	50	1,14	2,28	0,50
ДБМ	40	0,62	2,06	0,30

из газовой фазы (табл. 2). Таким образом, в среде полимера низкомолекулярный растворитель сильно снижает растворимость других низкомолекулярных веществ. Изотерма сорбции ДБС в АПП близка к прямой линии. Однако та же зависимость в координатах $1/[A]_n - 1/[A]_c$ описывается прямой, пересекающей ось ординат в точке, лежащей выше нуля, откуда можно рассчитать $[D]$. Значения параметров сорбции, вычисленных таким образом, приведены в табл. 2.

Из изложенного следует, что характер сорбции низкомолекулярных веществ АПП принципиально не отличается от сорбции кристаллическим ПП. Независимость расчетной концентрации центров сорбции от температуры свидетельствует о том, что в основе этих центров лежат некоторые топологические структуры (узлы), обладающие кинетической устойчивостью [7, 11].

Поэтому процесс сорбции низкомолекулярного вещества А полимером можно представить, как обратимое связывание с центрами D_i , существующими в аморфном полимере



Полагая, что для всех центров, сорбирующих А, $K_{a_i} = \text{const}$ ($i \geq 1$), концентрацию А в полимере можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} [A]_n &= [A] + \sum_i [AD_i] = \gamma_a [A]_c + \\ &+ \frac{\gamma_a K_a [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} \sum_i [D_i] \end{aligned} \quad (2)$$

В простейшем случае, когда истинная растворимость $[A] \ll \sum_i [AD_i]$,

а $\sum_i [D_i] = [D]$, выражение (2) переходит в формулу (1).

Из рассмотренного материала вытекает, что внесение в полимер второго низкомолекулярного вещества В, способного сорбироваться теми же центрами, должно привести к уменьшению растворимости А из-за протекания процессов типа



Рассмотрим это более подробно. Пусть для А из всех D_i доступны только те, для которых $l-1 > k-1 > i \geq 1$ ($K_{a_i} > 0$), а для В $-n > l > i \geq k$ ($K_{b_i} > 0$). Общее содержание А в полимере будет представлять собой сумму растворимости А в центрах, доступных только А, и в центрах, сорбирующих как А, так и В

$$[A]_n = \sum_i [AD_i] = \frac{\gamma_a K_a \sum_{i=1}^{k-1} [D_i] [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} + \frac{\gamma_a K_a [A]_c \sum_{i=k}^{l-1} [D_i]}{1 + \gamma_a K_a [A]_c + \gamma_b K_b [B]_c} \quad (3)$$

Аналогичную зависимость можно записать для В.

Из уравнения (3) следует, что при $[B]_c \rightarrow \infty$ второе слагаемое стремится к нулю и растворимость А в полимере уменьшится тем сильнее, чем больше концентрация центров сорбции, способных сорбировать А и В.

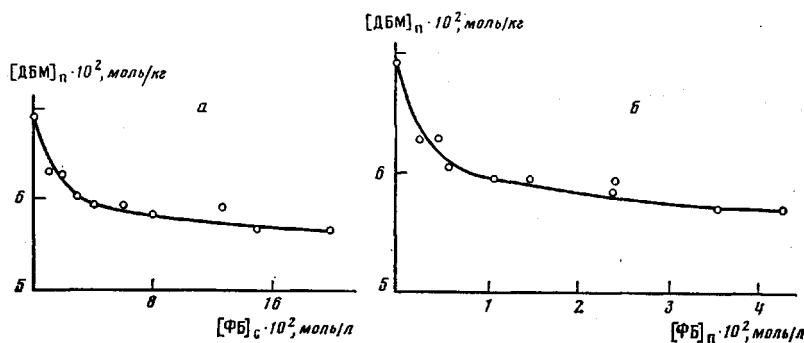


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации ДБМ в АПП от концентрации ФБ в полимере (а) и в спирте (б) (40° , $[ДБМ]_c=0,15$ моль/л)

В пределе (при $[B]_c \rightarrow \infty$) растворимость А в полимере снизится до величины, определяемой первым членом уравнения (3).

Зависимость концентрации А в полимере от концентрации В в том же полимере будет иметь вид

$$[A]_n = \frac{\gamma_a K_a [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} \sum_{i=1}^{k-1} [\Delta_i] + \frac{\gamma_a K_a [A]}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} \left(\sum_{i=k}^{l-1} [\Delta_i] - [B\Delta_i] \right) = \\ = \frac{\gamma_a K_a [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} \left(\sum_{i=1}^{l-1} [\Delta_i] - \sum_{i=k}^{l-1} [B\Delta_i] \right),$$

и если $\sum_{i=k}^{l-1} [B\Delta_i] \approx [B]_n$, то $[A]_n$ должна линейно уменьшаться с увеличением $[B]_n$.

В свою очередь концентрация А в окружающей среде в присутствии В должна увеличиться

$$[A]_c = \frac{[A]_n}{\gamma_a K_a \left(\sum_{i=1}^{l-1} [\Delta_i] - [B]_n - [A]_n \right)} \quad (4)$$

Для проверки этих предположений была изучена сорбция смесей низкомолекулярных веществ АПП: ДБМ с ФБ из спиртового раствора и ДФА с ФБ из газовой фазы. В первой серии опытов определяли равновесные концентрации ДБМ и ФБ в полимере, погруженном в спиртовой раствор ДБМ (0,15 моль/л), содержащий различные концентрации ФБ. Как видно из рис. 3, а, с увеличением $[FB]_c$ растворимость ДБМ в полимере ($[DBM]_n$) уменьшается, стремясь к пределу, отличному от нуля. При этом с увеличением содержания ФБ в полимере ($[FB]_n$) $[DBM]_n$ нелинейно снижается (рис. 3, б). Это означает, что число центров, доступных

одновременно как А, так и В $\left(\sum_{i=k}^{l-1} [\Delta_i] \right)$, соизмеримо с количеством

центров, сорбирующих одно вещество. Приближенная оценка показывает, что только 20% центров оказываются доступными и для ДБМ и для ФБ.

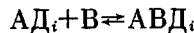
При наличии специфического взаимодействия между А и В, растворенных в полимере, можно наблюдать другое интересное явление: увеличение растворимости одного вещества в присутствии другого. Такое явление

Таблица 3
Десорбция ДФА из АПП при 95°

[ДФА] _п , моль/кг	[ФБ] _п , моль/кг	[ДФА] _с ·10 ⁴ , моль/кг
0,16	—	3,0
0,16	0,15	2,5
0,15	0,30	2,2
0,30	—	5,4
0,30	0,30	4,0

наблюдали при сорбции ФБ и ДФА из газовой фазы. Измерения показали, что в этом случае [ДФА]_с снижается с ростом [ФБ]_с ([ФБ]_п) (табл. 3), что противоречит формуле (4), выведенной с учетом только эффекта вытеснения (без учета специфического взаимодействия А и В).

Формально специфическое взаимодействие может рассматриваться как реакция



О способности ДФА и ФБ образовывать комплексы свидетельствует появление желтой окраски при смешении спиртовых растворов этих веществ. В этом случае содержание А в газовой фазе будет описываться зависимостью

$$[A]_c = \frac{[A]_p - [ABD]}{\gamma_a K_a \left(\sum [D_i] - [AD] + [ABD] \right)} \quad (5)$$

Из уравнения (5) следует, что с увеличением концентрации В в полимере и, следовательно [ABD], уменьшается [A]_с.

Таким образом, модель, предложенная для описания процессов неспецифической сорбции низкомолекулярных веществ кристаллическим полимером, оказывается пригодной и для аморфных полимеров и позволяет описать не только простейшие случаи сорбции одного вещества, но и более сложные случаи многокомпонентной сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2401.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, с. 1160.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 42.
4. Фельдштейн Л. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972, 26 с.
5. Lunberg D. L., Mooney E. Y., Rogers C. E. J. Polymer Sci., A-2, 1969, v. 7, № 5, p. 947.
6. Ochiai H., Gekko K., Yamatara H. J. Polymer Sci., A-2, 1971, v. 9, № 9, p. 1629.
7. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1377.
8. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
9. Ливанова Н. М., Марьин А. П., Ершов Ю. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 410.
10. Stull D. R. Industr. Engng Chem., 1947, v. 39, № 4, p. 517.
11. Flory P. J., Yoon D. Y. Nature, 1978, v. 272, № 5650, p. 226.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1980

SORPTION OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS
BY ATACTIC POLYPROPYLENE

Kolesnikova N. N., Mar'in A. P., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

The sorption of phenyl benzoate, diphenylamine and some other low-molecular compounds by atactic PP has been studied. It is shown that sorption isotherms are described by the equation: $[A]_p = a[A]_m(1+b[A]_m)^{-1}$. The concentrations of sorption centers accessible for low-molecular compounds do not depend on the temperature in the 75-100° range. At the sorption of binary mixture in the absence of specific interaction the concentration of one compound in the polymer decreases non-linearly with increasing of the concentration of another compound. The model for the description of the sorption process is proposed assuming the existence of topological defects in packing of macromolecules in a polymer having high kinetic stability.
