

14. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland P. C., 1962, p. 380.
15. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Наука, 1963, с. 220.
16. Lipatov Yu. S., Tsukruk V. V., Shilov V. V., Amerik Yu. B., Konstantinov I. I. In: Advances in Liquid Crystal Research and Application. Ed. Bata L., Oxford: Pergamon Press, 1981, v. 2, p. 943.
17. Цвяник Д. Я., Левин В. Ю., Жуков В. П., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2126.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР  
Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VII.1980

УДК 541.64:532.72:547.65

## О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ФЕНИЛ- $\beta$ -НАФИЛАМИНА В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Марьин А. П., Шляпников Ю. А.*

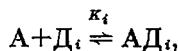
Коэффициент диффузии в значительной степени определяет возможность использования конкретных антиоксидантов для стабилизации полимерного материала. Однако коэффициент диффузии данного вещества в полимере является функцией не только природы полимера и температуры, но зависит также от надмолекулярной структуры полимера, в котором происходит диффузия, и концентрации в нем диффундирующего вещества [1, 2].

Причиной концентрационной зависимости коэффициента диффузии может быть специфическое взаимодействие молекул диффундирующего вещества с функциональными группами полимера и между собой, а также удержание части молекул этого вещества дефектами упаковки полимерных цепей [3–8]. В результате этих процессов часть вещества исключается из процесса переноса.

Рассмотрим более подробно особенности сорбции низкомолекулярных веществ полимером.

Концентрация низкомолекулярного вещества в полимере во многих случаях связана с его концентрацией в окружающей среде законом, аналогичным изотерме сорбции Лэнгмюра [5–8]. В частности, этим законом описывается сорбция полярных антиоксидантов неполярными полиолефинами. Было показано, что в отсутствие фазовых переходов предел, к которому стремится концентрация вещества в полимере с ростом ее концентрации в окружающей среде, для данного вещества не зависит от температуры, что было объяснено существованием определенной концентрации центров сорбции [7, 8].

Рассматривая сорбцию как бимолекулярное взаимодействие истинно растворенного вещества A с центром сорбции  $D_i$ , т. е.



находим из условия  $[AD_i]/[A] ([D_i] - [AD_i]) = K_i$

$$[AD_i] = \frac{K_i[A][D_i]}{1 + K_i[A]}$$

Полная растворимость  $[A]_n$  складывается из истинной растворимости и сорбции на различных центрах  $\bar{D}_i$ , т. е.

$$[A]_n = \gamma[A]_c + \sum_i [A\bar{D}_i] = \gamma[A]_c + \sum_i \frac{K_i \gamma [\bar{D}_i] [A]_c}{1 + \gamma K_i [A]_c},$$

где  $[A]_c$  — концентрация вещества в окружающей среде, а  $\gamma$  — коэффициент истинной растворимости ( $[A] = \gamma[A]_c$ ). В простейшем случае пренебрегая  $[A]$  по сравнению с концентрацией вещества в центрах и полагая все  $K_i$  равными между собой, находим

$$[A]_n = \frac{\gamma K [\bar{D}] [A]_c}{1 + \gamma K [\bar{D}] [A]_c}, \quad (1)$$

где  $[\bar{D}] = \sum_i [\bar{D}_i]$ . Формулу (1) можно представить в форме, более удобной для экспериментальной проверки

$$\frac{1}{[A]_n} = \frac{1}{[\bar{D}]} + \frac{1}{\gamma K [\bar{D}] [A]_c} \quad (2)$$

Формула (2) была подтверждена экспериментально, причем было показано, что для данного образца полимера  $[\bar{D}]$  не зависит от температуры [7, 8]. Воздействуя на структуру полимера, можно изменять его сорбционную емкость, т. е. концентрацию центров, сорбирующих данное вещество. Одним из путей такого изменения может служить внесение в расплав полимера низкомолекулярного вещества с последующим удалением этого вещества из охлажденного полимера. Такая обработка приводит к значительному повышению концентрации центров, сорбирующих данное вещество [7].

Согласно работе [9], если сорбция низкомолекулярного вещества описывается законом Лэнгмира ( $[A]_n = a[A]_c(1+b[A]_c)^{-1}$ ), коэффициент диффузии изменяется с концентрацией диффузанта по закону

$$D = \frac{D_0}{(1 - \lambda [A]_n)^2}, \quad (3)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии при бесконечно низкой концентрации.

Рассмотрим эту зависимость подробнее. Поток  $\Phi$  истинно растворенных молекул А через единицу площади поперечного сечения образца равен

$$\Phi = -D_n \frac{d[A]}{dx},$$

где  $D_n$  — коэффициент диффузии истинно растворенных молекул. При установившейся диффузии градиент концентрации истинно растворенного А по всей толщине образца постоянен. Переходя от  $[A]$  к полной растворимости  $[A]_n$ , получим

$$\Phi = -D_n \frac{d[A] d[A]_n}{d[A]_n dx} = -D_n \frac{d[A]_n}{dx} \left( \frac{d[A]_n}{d[A]} \right)^{-1} \quad (4)$$

Заменяя в уравнении (1)  $[A]_c$  на  $[A]$ , дифференцируя полученное выражение по  $[A]_n$  и подставляя в уравнение (4), находим окончательно

$$D = \frac{D_n [\bar{D}]}{K([\bar{D}] - [A]_n)^2} \quad (5)$$

Формула (5) аналогична формуле Фудзиты (3), если обозначить  $D_0 = D_n / K[\Delta]$ , а  $\lambda = 1/[\Delta] = a/b$ . Однако используемая нами модель позволила связать константы формулы (3) с параметрами  $\Delta$  и  $K$ , характеризующими свойства полимерного вещества.

Считая, что коэффициент проницаемости  $P = \gamma D_n$ , и заменяя  $D_n$  в формуле (5) на  $P/\gamma$ , получаем

$$D = \frac{P[\Delta]}{K\gamma([\Delta] - [A]_n)^2} \quad (6)$$

Формулу (6) использовали для последующих расчетов.

В данной работе была изучена зависимость коэффициента диффузии фенил- $\beta$ -нафтиламина (ФНА) в ПП от его концентрации в полимере и от концентрации центров сорбции  $[\Delta]$ .

В работе использовали ПП с  $M_w = 120\,000$ . Пленки ПП получали из порошка чистого полимера (ПП-1) или его смеси с ФНА (ПП-2) плавлением в вакууме или в

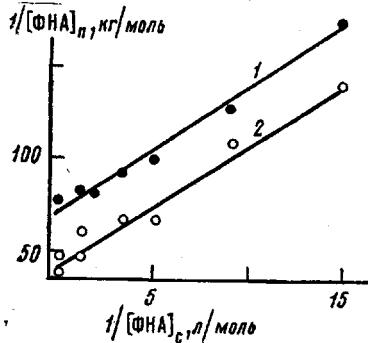


Рис. 1

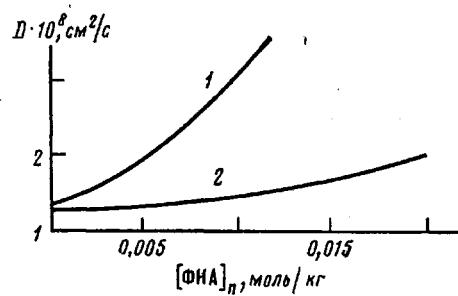


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции фенил- $\beta$ -нафтиламина ПП в координатах  $1/[ФНА]_п - 1/[ФНА]_с$  при  $60^\circ$ : 1 – обычный, 2 – с повышенным содержанием центров сорбции

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии фенил- $\beta$ -нафтиламина в ПП-1 (1) и ПП-2 (2) от его концентрации (расчет на основании формулы (6))

инертной среде между металлическими пластинками. Расплав нагревали до  $210^\circ$ , а затем охлаждали со скоростью 5 град/мин. Для удаления антиоксиданта из ПП-2 пленки отмывали спиртом в аппарате Сокслетта. Такой обработке подвергали также пленки ПП-1, не содержащие ингибитора. Полноту экстракции ФНА из ПП-2 контролировали спектрофотометрически. Образцы полимера насыщали ФНА в спиртовом растворе различной концентрации в течение 2 сут. Диффузию ФНА через ПП изучали с помощью термостатированной ячейки, представляющей собой цилиндр, в нижней части которого находилась прочно закрепленная мембрана из полимера. Ячейку с раствором ФНА определенной концентрации помещали в стеклянную кювету с чистым растворителем.

Количество вещества, прошедшего через пленку в чистый растворитель за единицу времени, определяли спектрофотометрическим методом. Коэффициент проницаемости ФНА в ПП определяли по скорости переноса ФНА в стационарных условиях

$$P = \frac{mVl}{tS[A]_c},$$

где  $m$  – количество вещества (в молях), перенесенного через пленку за время  $t$  в объем  $V$ ;  $l$  – толщина пленки,  $S$  – поверхность.

На рис. 1 представлена линейная трансформация кривых сорбции ФНА в ПП-1 и ПП-2 в координатах  $1/[A]_n - 1/[A]_c$ . Как видно из рисунка, изотермы сорбции ФНА удовлетворительно описываются формулой (2). Изменение структуры полимера за счет введения в расплав ФНА приводит к увеличению числа центров сорбции  $[\Delta]$  и одновременному уменьшению константы равновесия  $K\gamma$ . Для ПП-1  $K\gamma = 4,8$  л/моль,  $[\Delta] = -0,03$  моль/кг, а для ПП-2  $K\gamma = 1,6$  л/моль;  $[\Delta] = 0,1$  моль/кг при  $60^\circ$ .

Коэффициент проницаемости ФНА в ПП при  $60^\circ$  равен  $(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, не зависит от концентрации ФНА в растворе (0,04 и 0,16 моль/л) и остается постоянным при изменении сорбционной емкости полимера (ПП-1 и ПП-2).

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии ФНА в ПП, вычисленные по формуле (6). Как видно из рисунка, увеличение сорбционной емкости полимера приводит к сдвигу кривой зависимости коэффициента диффузии от концентрации вещества в полимере в сторону больших концентраций: при одной и той же концентрации ФНА в полимере коэффициент диффузии ФНА в ПП-1 больше, чем в ПП-2.

Таким образом, в соответствии с уравнением (6), коэффициент диффузии низкомолекулярного вещества является функцией как концентрации этого вещества, так и концентрации центров сорбции в полимерном веществе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния. М.: Мир, 1968, с. 229.
2. Рапопорт Н. Я., Шляпников Ю. А., Громов Б. А., Дубинский В. З. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 7, с. 1540.
3. Rouse P. E. J. Amer. Chem. Soc., 1947, v. 69, № 5, p. 1068.
4. Yasuda H., Stannett V. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 907.
5. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 13.
6. Pace R. J., Datwyler A. J. Polymer Sci., Polymer. Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1103.
7. Марынин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
8. Ливанова Н. М., Марынин А. П., Ершов Ю. А., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 410.
9. Fujita H. J. Phys. Soc. Japan, 1953, v. 8, p. 271.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VII.1980

УДК 541.64:547.592

#### ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ И ЛИНЕЙНЫХ ОЛЕФИНОВ В РЕАКЦИЯХ СИНТЕЗА НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Бадамшина Э. Р., Тленкопачев М. А., Коршак Ю. В.,  
Долгополов Е. А.

Сометатезис циклоолефинов с олефинами после завершения процесса приводит в зависимости от соотношения исходных мономеров к получению полимеров с контролируемой ММ [1–3]. Рядом исследователей было показано, что эффективность регулирования ММ полиалкенамеров зависит от природы линейного олефина [4, 5]. В работе [6] изучен процесс сометатезиса циклооктена с транс-октеном-4 и цис-транс-бутеном-2 и проведен подробный анализ низкомолекулярных продуктов, образующихся на начальной стадии реакции.

В настоящей работе приведены результаты, характеризующие относительную активность ряда симметричных олефинов в реакциях сометатезиса цикlopентена и циклооктена с транс-октеном-4, цис-бутеном-2 и транс-бутеном-2.

Метатезис олефинов с внутренней незамещенной двойной связью ( $R_1CH=CHR_2$ ) протекает через стадии вторичных карбеновых комплексов, по-видимому, мало зависящих по реакционности от природы  $R_1$  и  $R_2$ .