

**СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ НАФТАЛИНА  
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ**

*Багданайте В. А., Юшкевичюте С. С.*

Процесс сорбции низкомолекулярного вещества А полимером можно рассматривать как диффузию этого вещества в аморфные области полимера с последующей его иммобилизацией в центрах сорбции. В основе этих центров лежат устойчивые нарушения ближнего порядка в расположении макромолекулярных цепей [1–3].

Согласно этой модели сорбции, зависимость концентрации вещества А в полимере  $[A]_n$  от его концентрации в окружающей среде  $[A]_c$  описывается формулой

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

где  $[D]$  — концентрация центров сорбции,  $K$  — константа равновесия процесса.



Если в основе центров сорбции лежат некоторые нарушения в относительном расположении макромолекул, то величина  $[D]$  не должна зависеть от температуры в области, в которой отсутствуют структурные превращения полимера.

В работах [2, 3] рассмотренные представления подтверждены на примере сорбции низкомолекулярных веществ полиолефинами. В случаях, изученных в этих работах, сорбция не сопровождалась набуханием полимера.

Сорбция низкомолекулярных газов полиэтилентерефталатом (ПЭТФ) была исследована в работах [4, 5], тогда как сорбция веществ средней молекулярной массы не была изучена.

В настоящей работе мы исследовали сорбцию нафталина ПЭТФ ниже и выше температуры стеклования. Цель работы — изучение сорбции низкомолекулярных веществ в условиях, когда эта сорбция сопровождается перестройкой структуры полимера.

В работе использовали промышленный ПЭТФ ( $\bar{M}=12\,000$ ). Пленки толщиной 30 мкм отжигали в течение 1 ч в вакууме при 433 К. Опыты показали, что длительность отжига в интервале 1–48 ч не влияет на сорбционные свойства ПЭТФ. Степень кристалличности ПЭТФ равна 35–40% [6]. Температуру стеклования  $T_c$  определили методом дифференциальной сканирующей калориметрии [7]:  $T_c=359$ –362 К. Сорбционные измерения проводили в интервалах температур 331–350 К и 368–383 К, т. е. ниже и выше  $T_c$ . Пленки ПЭТФ выдерживали в парах нафталина в ампулах в отсутствие воздуха в течение 10–12 сут. Концентрацию нафталина в окружающей среде определили спектрофотометрически с предварительным вымораживанием паров нафталина. Далее, пользуясь специальным спектрофотометрическим методом [8, 9], мы изучили десорбцию нафталина из ПЭТФ при 331 и 368–383 К.

Из рис. 1, а видно, что кривые зависимости равновесной концентрации нафталина  $[A]_n$  в ПЭТФ от его концентрации в парах  $[A]_c$  в интервалах температур ниже и выше  $T_c$  аналогичны изотермам адсорбции Лэнгмюра и могут быть описаны уравнением (1). В координатах  $[A]_n^{-1}$ — $[A]_c^{-1}$  все кривые трансформируются в прямые линии, отсекающие на оси ординат один и тот же отрезок (рис. 1, б), величина которого (0,5 кг/моль) соответствует концентрации центров сорбции  $[D]=2$  моль/кг. Независимость этой величины от температуры свидетельствует в пользу механизма сорбции, предложенного в работах [2; 3].

Независимость величины  $[A]_n$  от температуры обусловлена тем, что изменение сегментальной подвижности макромолекул, наблюдающееся

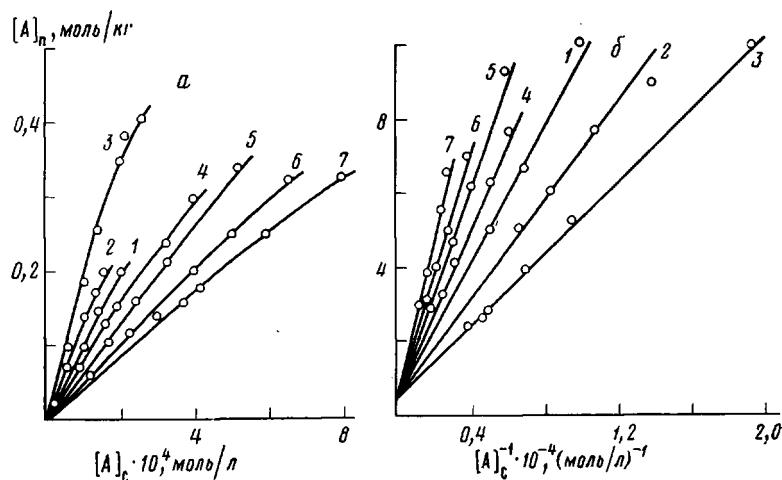


Рис. 1

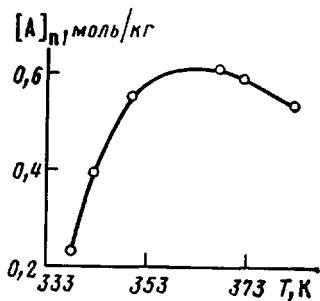


Рис. 2

Рис. 1. Прямая (а) и обратная (б) зависимости равновесной концентрации нафталина  $[A]_n$  в ПЭТФ от его концентрации в парах  $[A]_c$ : 1 – 338, 2 – 343, 3 – 368, 5 – 373, 6 – 378, 7 – 383 К

Рис. 2. Зависимость равновесной концентрации нафталина в ПЭТФ от температуры

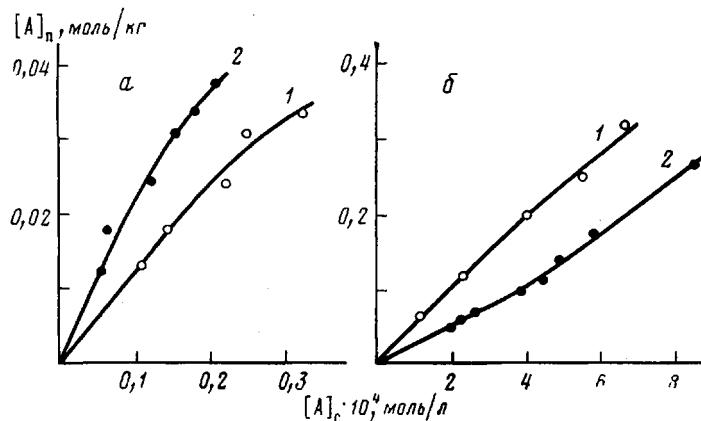


Рис. 3

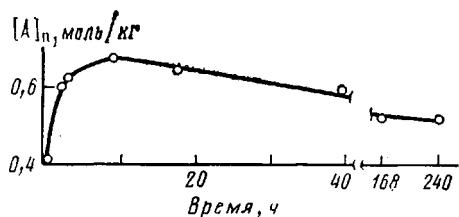


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сорбции (1) и десорбции (2) нафталина ПЭТФ выше (а) и ниже (б) температуры стеклования

Рис. 4. Зависимость растворимости нафталина в ПЭТФ от длительности насыщения при 383 К

при переходе через температуру стеклования, недостаточно для того, чтобы изменить общее количество узлов нарушения ближнего порядка, участвующих в сорбции данного вещества. Однако сорбционные свойства этих центров, которые характеризуются параметром  $K$  [2], выше и ниже  $T_c$  различны. Процесс сорбции нафталина ниже температуры стеклования является эндотермическим, а выше  $T_c$  — экзотермическим. Темпера- та сорбции нафталина ПЭТФ, вычисленная из температурной зависимости параметра  $K$  равна  $-42,4$  кДж/моль в интервале  $338\text{--}350\text{ К}$  и  $49,8$  кДж/моль в интервале  $368\text{--}383\text{ К}$ .

При постоянном давлении паров нафталина его равновесная концентрация с повышением температуры ниже  $T_c$  растет, а при  $T > T_c$  уменьшается (рис. 2).

Изотерма десорбции нафталина из ПЭТФ при  $T < T_c$  лежит выше изотермы сорбции (рис. 3, а), т. е. наблюдается явление гистерезиса, которое можно объяснить сильным взаимодействием нафталина с полимером. Об этом также свидетельствует трудность извлечения нафталина из ПЭТФ: для полного извлечения нафталина необходимо выдержать образец ПЭТФ в вакууме при  $473\text{ К}$  в течение 3 ч. Наоборот, при  $T > T_c$  изотерма десорбции лежит ниже изотермы сорбции (рис. 3, б). Кривая десорбции не подчиняется формуле (1). Такая зависимость может быть объяснена необратимой перестройкой структуры ПЭТФ под влиянием сорбированного нафталина, протекающей при температуре выше  $T_c$ . О том свидетельствует некоторое понижение равновесной концентрации нафталина в полимере, наблюдающееся при длительном (более 10 ч) насыщении (рис. 4).

Таким образом, рассмотренная модель, дополненная представлением о перестройке структуры центров сорбции под влиянием сорбированного вещества, потекающей выше  $T_c$ , удовлетворительно описывает сорбцию нафталина ПЭТФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Богаевская Т. А., Гатовская Т. В., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 6, с. 1357.
2. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6, с. 1362.
3. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
4. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 1.
5. Koros W. J., Paul D. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1978, v. 16, № 11, p. 1947.
6. Новак И. И., Сучков В. А., Иванова Е. А. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2742.
7. Siegmann A., Turi E. J. Macromolec. Sci. Phys., 1974, v. 10, № 4, p. 689.
8. Юшкевичюте С. С., Шляпников Ю. А. Труды АН ЛитССР, 1969, т. 3 (58), с. 153.
9. Ливанова Н. М., Ершов Ю. А., Миллер Б. Б., Петухов С. М. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, № 2, с. 402.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию  
5.XI.1980

УДК 541.64 : 547.652.1

#### ИЗУЧЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПО СОСТАВУ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

**Ганичева С. И., Кривобоков В. В., Беллев В. М.,  
Каллистов О. В., Френкель С. Я.**

К числу наиболее надежных абсолютных методов определения композиционной неоднородности сополимеров в настоящее время относится метод «невидимок», принцип которого сформулирован Френкелем [1].

Данный метод, основанный на ультрацентрифугировании раствора сополимера с одновременной регистрацией седиментирующей границы реф-