

5. Френкель М. Д., Сергеев В. И., Тарасов А. М., Вырский Ю. П., Коврига В. В., Гумен Р. Г., Тихомиров В. С. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 5, с. 355.
6. Додин М. Г., Круглый М. С., Левит Г. В., Тихомиров В. С., Абрамова Н. М. Пласт. массы, 1975, № 3, с. 18.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
18.III.1981

УДК 541(64+18)

СОВМЕСТНАЯ СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРЕ

Гедрайтите Г. Б., Юшкевиччюте С. С.

Коэффициент распределения низкомолекулярного вещества между жидким фазой и полимером сильно зависит от присутствия в системе других низкомолекулярных компонентов. Существование такой зависимости впервые установлено в работе [1]. Эту зависимость необходимо учитывать при работе с порошкообразными образцами, в которых трудно отличить истинные растворы от механических смесей.

В настоящей работе было исследовано взаимное влияние двух низкомолекулярных веществ на их растворимость в ПЭ.

В работе использован ПЭ высокого давления $M=6 \cdot 10^4$ и низкомолекулярные вещества: дифениламин (ДФА) с т. пл. 325—326 К и фенилбензоат (ФБ) с т. пл. 341—342 К. Эти вещества были выбраны потому, что одно из них не мешает количественному определению другого. Образцы ПЭ выдерживали при температурах 413 и 423 К в среде изопропилового спирта, содержащего растворенные в нем низкомолекулярные вещества. Для определения содержания ДФА и ФБ в ПЭ их извлекали из полимера путем экстракции растворителем и анализировали по спектрам поглощения в УФ-области. Равновесная концентрация низкомолекулярного вещества в полимере, по данным работы [1], должна снижаться при внесении в эту среду второго вещества, также растворимого в полимере, стремясь к пределу, отличному от нуля.

Как видно из рис. 1, наблюдаемая нами картина отличается от простого взаимного вытеснения, ранее найденного авторами работы [1]. На кривых зависимости концентрации ДФА в ПЭ от концентрации ФБ (рис. 1, а) появляются максимумы. С ростом концентрации ФБ в растворе при $[ДФА]=\text{const}$ в полимере растет концентрация ФБ и снижается концентрация ДФА. Кривые концентрации ФБ в присутствии ДФА во всех случаях ниже, чем в его отсутствие.

Из рис. 1, б видно, что с ростом концентрации ДФА и при постоянной концентрации ФБ в растворе содержание ФБ в ПЭ также снижается. Кривая зависимости проходит через максимум при концентрации ДФА 0,04 (413 К) и 0,05 моль/л (423 К). Аналогично ФБ растворимость ДФА в ПЭ от его концентрации в растворе растет, но в присутствии ФБ во всех случаях ниже, чем в его отсутствие.

Для определения концентрации центров сорбции ДФА и ФБ полиэтиленом была исследована зависимость между концентрациями ДФА и ФБ в изопропиловом спирте и их концентрациями в ПЭ. Изотермы сорбции индивидуальных веществ описываются формулой, аналогичной изотерме адсорбции Лэнгмюра. Вычисленная из формулы [2] концентрация центров, сорбирующих ДФА, равна 0,030 моль/кг, а сорбирующих ФБ 0,033 моль/кг и не зависит от температуры.

Максимумы на кривых сорбции одновременно двух веществ можно объяснить наличием нескольких типов взаимодействия между двумя веществами (ДФА (A) и ФБ (B)) и центрами, существующими в ПЭ (D).

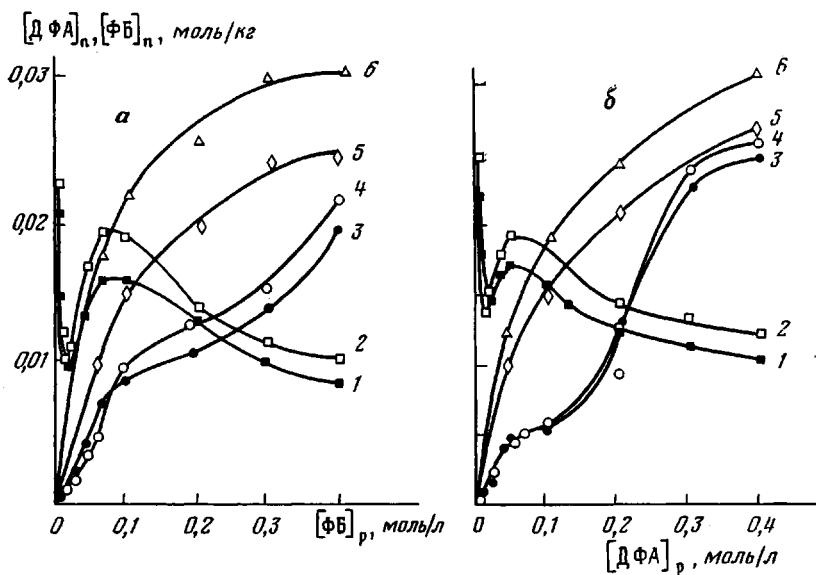


Рис. 1. Сорбция ДФА и ФБ в ПЭ из их раствора в изопропиловом спирте:
 a – зависимость концентрации ДФА (1, 2) и ФБ (3, 4) в ПЭ от концентрации ФБ в растворе при $[ДФА]_p=0,2$ моль/л; 5, 6 – сорбция ФБ в ПЭ из раствора в отсутствие ДФА; b – зависимость концентрации ФБ (1, 2) и ДФА (3, 4) в ПЭ от концентрации ДФА в растворе при $[ФБ]=0,2$ моль/л; 5, 6 – сорбция ДФА в ПЭ из раствора в отсутствие ФБ.
 $T, K: 313$ (1, 3, 5) и 323 (2, 4, 6)

По своей природе эти центры являются участками нарушения ближнего порядка (дефектами) структуры полимера [3, 4].

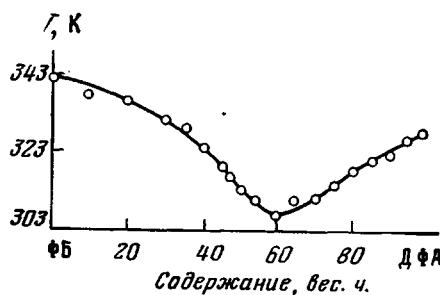
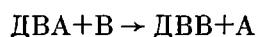
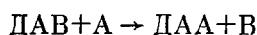
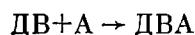
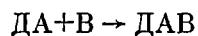
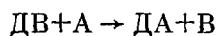
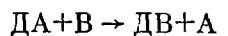


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы
 ДФА–ФБ

Максимумы можно также было бы объяснить наличием специфического взаимодействия между ДФА и ФБ в среде ПЭ, однако вне ПЭ специфического взаимодействия между веществами нет, что подтверждает и диаграмма плавкости системы ДФА – ФБ (рис. 2).

Как следует из приведенных выше данных, закономерности совместной сорбции двух низкомолекулярных соединений ДФА и ФБ полиэтиленом качественно согласуются с представлением о существовании определенного количества центров сорбции, часть из которых может сорбировать оба эти вещества. Количественная сторона этого вопроса достаточно сложна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
3. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1377.
4. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6, с. 1362.

Вильнюсский государственный университет
им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию
19.III.1981

УДК 541.64:547.258.11

НОВЫЕ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ИМИДОСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Семчиков Ю. Д., Щербаков В. И., Хватова Н. Л.,
Столярова Н. Е., Дьячковская О. С., Разуваев Г. А.

Недавно получены водорастворимые сополимеры бис-триэтилстанилмалеатов с винилацетатом и стиролом, придающие высокую противогрибковую устойчивость ПВХ при добавлении в концентрации 0,05–0,30 вес. %, а также стимулирующие рост растений [1]. Биологическая активность этих полимеров связана с наличием группы R_3Sn . Один из способов введения металлоорганического фрагмента в полимер — металлизование органического полимера [2, 3]. Цель данной работы — получение оловосодержащих полимеров прямой гомо- и сополимеризацией оловоорганических мономеров, в качестве которых были использованы синтезированные нами [4, 5] N -триэтилстанилмалеинимид $(C_2H_5)_3Sn-NCO(O)CH=CHC(O)$ (ТЭСМИ).

ТЭСМИ очищали двукратной перекристаллизацией из пентана непосредственно перед использованием, т. пл. 41°. Стирол очищали по общепринятой методике, чистоту контролировали хроматографически. Иницирование полимеризации осуществляли перекисью бензоила (ПБ). Кинетику полимеризации исследовали методом ДТА, характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре Уббелоде (acetон, 25°). Гидролиз полимеров проводили в кипящей смеси спирт — вода (1 : 1). Фунгицидность образцов оценивали по ГОСТ 9.051-75 (метод Б).

На рис. 1 представлены данные по полимеризации ТЭСМИ в расплаве. Процесс полимеризации протекает без заметного гель-эффекта, конверсия с увеличением температуры растет. При полимеризации ТЭСМИ в растворе хлорбензола (хлорбензол : ТЭСМИ : ПБ = 190 : 10 : 10 вес. %) при 80° в течение 2 ч был получен бесцветный порошкообразный полимер с 98 %-ным выходом следующего состава. Найдено, %: C 39,67; H 4,91; N 5,20; Sn 38,70. Вычислено для ТЭСМИ, %: C 39,73; H 5,61; N 4,63; Sn 39,40. Из этого следует, что в данных условиях полимеризации практически не происходит потери фрагментов R_3Sn из полимерной цепи.

Порядок реакции полимеризации по ПБ равен 0,5. Кислород и гидрохинон ингибируют процесс. Энергия активации реакции полимеризации ТЭСМИ на ПБ, рассчитанная из графической зависимости константы скорости реакции от обратной температуры, равна 114,28 Дж/моль. Характе-