

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРЕТА
НА СОРБЦИЮ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ**

*Вертячих И. М., Гольдаде В. А., Неверов А. С.,
Пинчук Л. С.*

В настоящее время достаточно подробно исследована сорбция паров органических растворителей полимерами в зависимости от многих факторов: температуры, концентрации, наличия внешнего поля, физического и фазового состояния [1–6]. Не менее важным, на наш взгляд, является изучение влияния на процесс сорбции внутреннего электрического поля, которое возникает в полимерах из-за неравномерного распределения в объеме материала носителей электрического заряда. Полимерные электреты

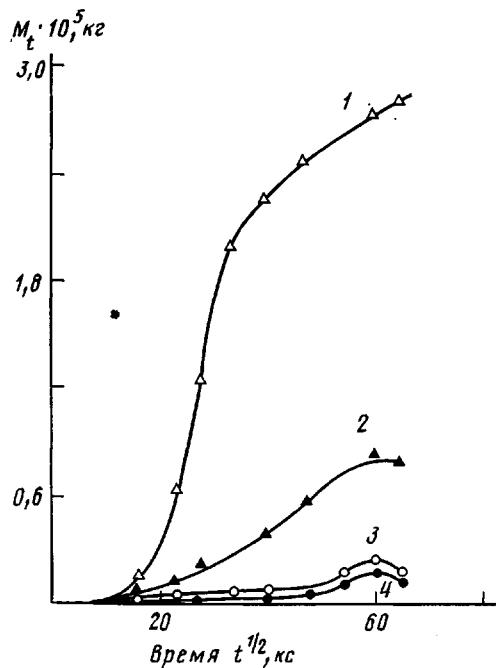


Рис. 1. Кривые сорбции паров ДЭГ неполяризованными пленками ПВБ (1, 3) и пленками в электретном состоянии (2, 4) при 323 (1, 2) и 303 К (3, 4)

ты в течение длительного времени сохраняют объемный заряд и создают в окружающем пространстве электрическое поле [7].

В настоящей работе изучали сорбцию паров органического растворителя полимерными хемоэлектретами, которые образуются при контактировании полимерных прослоек с разнородными металлами [8].

Эксперименты проводили с пленками из поливинилбутираля (ПВБ) толщиной 400 мкм, полученными методами горячего прессования из порошка ПШ-1 (ГОСТ 9434-73). Пленки переводили в электретное состояние без наложения внешнего электрического поля путем термообработки при $T=393$ К в течение $1,4 \cdot 10^4$ с в контакте с короткозамкнутыми электродами из алюминиевой и медной фольги и последующего охлаждения до комнатной температуры. Эффективная поверхностная плотность заряда, определенная методом термодеполяризации, составляла $7,29 \cdot 10^{-5}$ Кл/см². Модифицированные таким способом пленки ПВБ помещали в эксикаторы с диэтиленгликолем (ДЭГ) или бензолом каменно-

угольным (ГОСТ 8448-61) и термостатировали при $T_1=303$ или $T_2=-323$ К, причем $T_2 \approx T_c$ (T_c — температура стеклования полимера). Вместе с поляризованными пленками термостатированию подвергали пленки неполяризованные, термообработанные в контакте с алюминиевыми фольгами в режиме получения электретов. В ходе эксперимента контролировали массу образцов. Результаты измерений представлены в виде параметра M_t (количество вещества, сорбированного образцом за время t).

Как видно из рис. 1, сорбция паров ДЭГ электретными пленками при T_2 значительно меньше, чем неэлектретными. Ниже температуры стеклования (при T_c) такого различия в сорбции не наблюдали. Аналогичные результаты получены при термостатировании в парах бензола (таблица).

Сорбция паров бензола пленками ПВБ при 323 К

Длительность термостатирования $t \cdot 10^{-3}$, с	$M_t \cdot 10^6$		Длительность термостатирования $t \cdot 10^{-3}$, с	$M_t \cdot 10^6$	
	неполяризованная пленка	поляризованная пленка		неполяризованная пленка	поляризованная пленка
4,5	0,55	0	10,7	1,50	0,05
6,4	1,10	0	13,9	1,66	0,14
7,3	1,30	0,01	15,2	1,73	0,24

Это можно объяснить тем, что в области температур ниже T_c подвижность макромолекул ПВБ понижается до такой степени, что сорбционный процесс лимитируется скоростью конформационных превращений. Уменьшение сегментальной подвижности оказывает превалирующее действие на процесс поглощения образцами паров растворителя и оказывает более сильное влияние на подвижность макромолекул, чем наличие электретного заряда. Характер данных, приведенных на рис. 1 (кривые 1 и 2), и результаты, сведенные в таблицу, свидетельствуют о неодинаковой кинетике сорбции паров растворителя электретными и неэлектретными полимерами.

Интенсивный процесс поглощения растворителя неполяризованными образцами приводит к тому, что поверхность образцов приобретает рельефный характер (рис. 2, а). Рельеф создается складчатыми образованиями более или менее однородной ширины и различной длины, возникающими при пластификации полимеров [9], так как набухшие области находятся под действием значительных напряжений. Набухшие области испытывают сжатие со стороны более жесткой неизмененной области полимера [1]. Маловероятно, чтобы образование рельефа было связано с травлением пленки растворителем, так как образцы в электретном состоянии такой рельефной поверхности не имеют (рис. 2, б).

Меньшая сорбция паров ДЭГ электретными пленками вблизи T_c , по-видимому, объясняется воздействием электрического поля электрета на поток сорбата. Механизм описываемого процесса можно представить следующим образом [5, 6, 10]. Электрическое поле изменяет характер взаимодействия паров ДЭГ с поверхностью полимера. Полярные молекулы сорбата, обладающие дипольным моментом, ориентируются в силовом поле и притягиваются к поверхности электрета, образуя на ней слой из ориентированных диполей, который препятствует дальнейшей сорбции ДЭГ поляризованной пленкой. С формированием такого слоя в системе полимер — сорбат образуется равновесная концентрация сорбированного ДЭГ. Таким образом, суммарный процесс сорбции будет определяться скоростью формирования на поверхности электрета слоя ориентированных диполей растворителя и конформационными превращениями макромолекул.

Особенность сорбции паров неполярного растворителя (дипольный момент бензола равен нулю) электретными пленками состоит в том, что в результате поляризующего действия поля молекулы сорбата приобретают временно некоторый дипольный момент [10] и взаимодействуют с сорбентом по механизму, описанному выше. Малое время сорбции бензола по сравнению с ДЭГ объясняется тем, что бензол является более «хорошим» растворителем для ПВБ, поэтому при увеличении времени сорбции происходит набухание и дальнейшее растворение полимера.

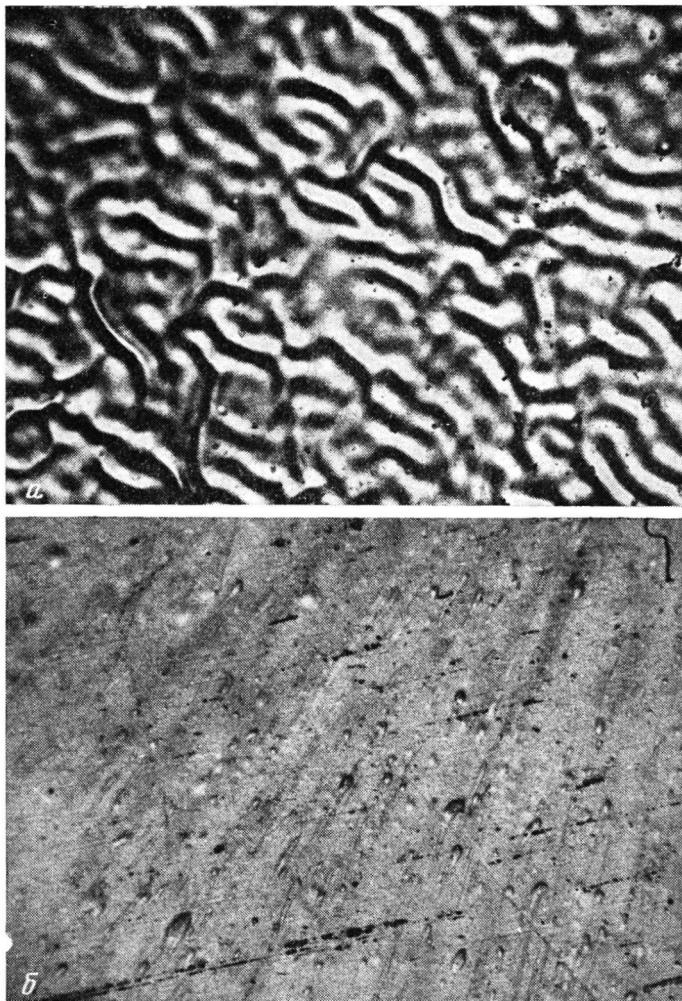


Рис. 2. Микрофотографии неполяризованной (а) и электретной (б) пленок ПВБ после термостатирования при 323 К в парах ДЭГ в течение $4 \cdot 10^6$ с

На рис. 3 видно, что полимерный электрет находится в ориентированном состоянии, о чем свидетельствует упорядоченное расположение отдельных структурных элементов образца. В результате подвижность сегментов макромолекул снижается, что является причиной изменения скорости диффузионных процессов в ориентированных полимерных пленках [3, 4], а также ограниченной сорбции пленками в электретном состоянии.

Проведенные эксперименты свидетельствуют о существенном влиянии электрического поля полимерного электрета на сорбцию паров низкомолекулярного растворителя в области температур, близких к T_c , а также показывают, что адсорбция в значительной степени определяется электростатическим поляризационным взаимодействием сорбата и сорбента.

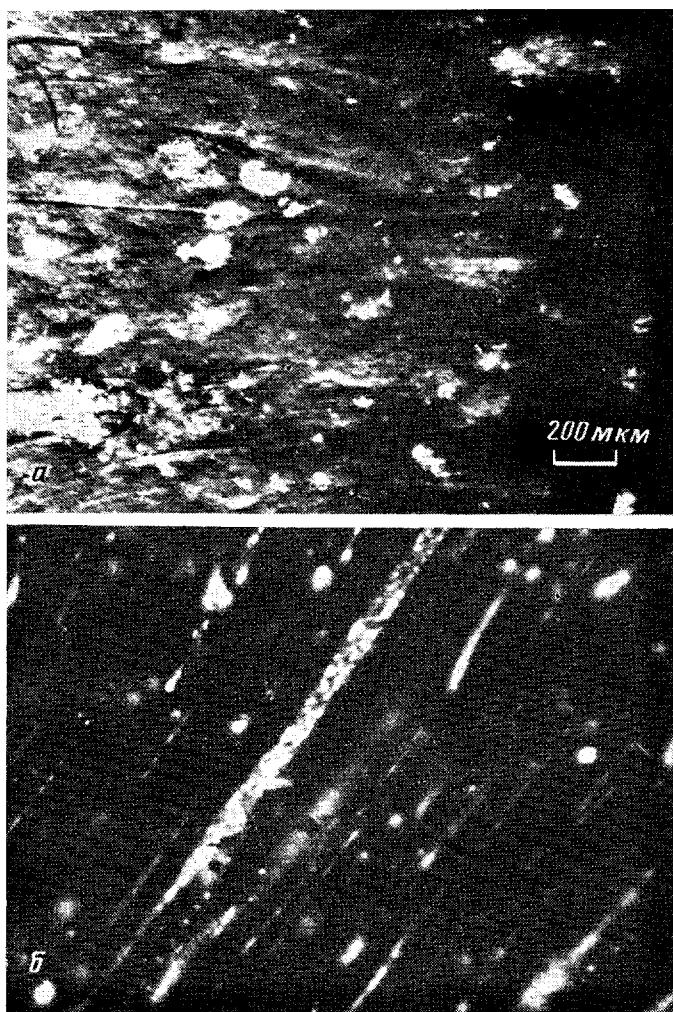


Рис. 3. Микрофотографии структур бесполяризованной (а) и электретной (б) пленок ПВБ

ЛИТЕРАТУРА

1. Проблемы физики твердого состояния органических соединений / Под ред. Фокса Д., Лейбеса М. М., Вейсбергера И. В., М.: Мир, 1968. 476 с.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
3. Манин В. Н. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, № 6, с. 1361.
4. Точин В. А., Сапожников Д. Н., Шляхов Р. А., Масалимов К. Т., Мусаелян И. Н. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1977, ч. I, с. 156.
5. Цыгельный И. М. В кн.: Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1977, ч. I, с. 70.
6. Цыгельный И. М., Микитюк О. А., Сашко А. И. Физ.-хим. механика материалов, 1974, № 5, с. 69.
7. Губкин А. Н. Электреты. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 144 с.

8. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 1, с. 132.
9. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 195.
10. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 247, 462.

Институт механики металло полимерных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
17.VI.1981

УДК 541.64:535.5

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБОНАТА

*Левантовская И. И., Блюменфельд А. Б., Драгюк Г. В.,
Алексеева С. Г., Урман Я. Г., Слоним И. Я.*

При сравнительно высоких температурах переработки (553–593 К) в поликарбонате протекают процессы термической и термоокислительной деструкции; при этом изменение цвета (пожелтение полимера) проявляется намного быстрее, чем другие деструкционные изменения. Деструкционное окрашивание поликарбоната связывают с образованием и накоплением в полимере полисопряженных структур, химическое строение которых, однако, неясно [1].

Для повышения стабильности поликарбоната и в первую очередь для сохранения его оптических свойств в условиях переработки наиболее широко применяются эфиры фосфористой кислоты (ЭФК) [2, 3]. Проведенные ранее исследования показали, что эффективность ЭФК в значительной степени связана с присутствием в поликарбонате такой примеси, как хлористый натрий. При содержании последнего более 0,2 вес.% в недостаточно отмытом поликарбонате термостабильность полимера значительно снижается, введение же три-*n*-нонилфенилфосфита (ТНФФ) в такой полимер позволяет устранить влияние хлористого натрия [4].

В настоящей работе исследовали влияние примеси железа на термостабильность поликарбоната и на эффективность действия ЭФК. В условиях смешения ЭФК с поликарбонатом, сушки и переработки поликарбоната возможно протекание гидролиза стабилизатора, приводящее к накоплению в полимере продуктов, влияющих на его термостабильность и в первую очередь на оптические свойства.

Использовали образцы с $M_w \sim 3 \cdot 10^4$ и содержанием железа менее $5 \cdot 10^{-5}$ % (ПК-1), $3 \cdot 10^{-4}$ % (ПК-2) и $3 \cdot 10^{-3}$ % (ПК-3). Содержание железа в образцах определяли по методу [5]. Исследовали также изменение термостабильности ПК-1 при добавлении к этому образцу 0,0003–0,01% железа. Для этого порошок ПК-1 смачивали раствором хлорного железа в этиловом спирте (0,2 г в 1000 см³), тщательно перемешивали и высушивали.

В качестве стабилизаторов использовали три-(2,4-ди-*тет*-бутилфенил)fosфит (ТБФФ), трифенилфосфит (ТФФ), ТНФФ и 4,4'-диметил-6,6'-ди-*тет*-бутил-2,2'-метилен-бис-фенилфосфористую кислоту (ДМФФК) [6].

Добавки стабилизаторов вводили в порошкообразный поликарбонат из растворов в ацетоне, растворитель затем удаляли при постоянном перемешивании при комнатной температуре с последующим нагреванием в вакууме в течение 4 ч при 393 К.

Для оценки пожелтения различных образцов поликарбоната в процессе высокотемпературного окисления порошок помещали в кюветы из алюминиевой фольги и прогревали при 553 К на воздухе в течение 30 мин (толщина слоя расплавленного поликарбоната составляла 1 мм).

Для количественной оценки пожелтения поликарбоната определяли светопропускание растворов исходных и прогретых образцов в хлороформе (концентрация 12,5 г/100 см³) при $\lambda=425$ нм (толщина кюветы 1 см) на спектрофотометре «Spectord UV-VIS».