УДК 541(64+183)

СОРБЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНОМ. РОЛЬ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРА

Гедрайтите Г. Б., Юшкевичюте С. С.

В современные полимерные материалы вводятся разнообразные низкомолекулярные добавки — стабилизаторы, иногда содержащие два-три компонента, пластификаторы, антипирены и т. п. В ходе переработки при повышенных температурах эти добавки гомогенно распределяются в полимере, однако может показаться, что при температурах хранения и эксплуатации концентрации растворенных в полимере веществ окажутся выше их растворимостей, в результате избыток добавок выделится на поверхности материала или изделия в виде налета (выпотевание или выцветание). Настоящая работа посвящена изучению влияния одного вещества на растворимость другого, а также связь этого эффекта с плотностью полимера. Факт влияния одних веществ на растворимость других был описан ранее [1].

В работе использовали ПЭ низкой плотности (**ПЭНП**) с $M=6\cdot10^4$ (d_{293} 909 кг/м³) и ПЭ высокой плотности (**ПЭВП**) с $M=1{,}7\cdot10^5$ ($d_{293}=942$ кг/м³), очищенный осаждением этиловым спиртом из раствора в толуоле. Низкомолекулярные вещества фенил-β-нафтиламин (**ФНА**) (т. пл. 381–382 К) и 2,2′-метилен-*бис*-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) (**МБФ**) (т. пл. 403 К) очищали возгонкой в вакууме. Образцы ПЭНП и ПЭВП выдерживали при 323 К в среде изопропилового спирта, содержащего растворенные в нем ФНА и МБФ. Для раздельного определения низкомолекулярных добавок пленку ПЭ вымывали дистиллированной водой 15 ч при 348 К, основную массу ФНА извлекали из пленки. Оставшийся в пленке МБФ извлекали экстракцией гептаном. ФНА и МБФ анализировали по спектрам поглощения в УФ-области [2]. Для определения концентрации центров ФНА и МБФ исследовали зависимость между концентрациями ФНА и МБФ в изопропиловом спирте и их концентрациями в ПЭ.

Изотермы сорбции индивидуальных веществ описываются формулой, аналогичной изотерме адсорбции Лэнгмюра

$$[\mathrm{A}]_\text{п}=\frac{\gamma K_a[\mathrm{Д}]\cdot[\mathrm{A}]_\text{с}}{1+K_a\gamma[\mathrm{A}]_\text{с}}, \qquad (1)$$

где $[\mathrm{A}]_\text{п}$ — концентрация низкомолекулярного вещества А в полимере, $[\mathrm{A}]_\text{с}$ — в растворителе, γ — коэффициент распределения вещества А между полимером (имеется в виду только истинно растворенная часть [А]), $\gamma=[\mathrm{A}]:[\mathrm{A}]_\text{с}$, K_a — константа равновесия сорбции истинно растворенных молекул А центрами Д.

$$\mathrm{A}+\mathrm{Д}\overset{K_a}{\rightleftarrows}\mathrm{ДA}$$

Формулу (1) можно преобразовать к виду

$$1/[\mathrm{A}]_\text{п}=1/[\mathrm{Д}]+1/K_a[\mathrm{Д}]\cdot1/[\mathrm{A}]_\text{с} \qquad (2)$$

Согласно (2), концентрацию $[\mathrm{A}]_\text{п}$ можно найти трансформируя изотерму сорбции вещества А в координатах $1/[\mathrm{A}]_\text{с}-1/[\mathrm{A}]_\text{п}$ и экстраполируя ее к $1/[\mathrm{A}]_\text{с}=0$.

Изотермы сорбции ФНА и МБФ приведены на рис. 1, откуда [Д] для ФНА в ПЭНП равна 0,0143 моль/кг, для ПЭВП — 0,0080 моль/кг, а для МБФ — соответственно 0,0125 и 0,0080 моль/кг. При этом кривые сорбции из раствора одного вещества всегда выше кривых, полученных при сорбции из растворов, содержащих обе низкомолекулярные добавки (рис. 2).

Зависимость концентрации ФНА в ПЭНП от концентрации МБФ в растворе $[\text{МБФ}]_\text{с}$ при $[\text{ФНА}]_\text{с}=\text{const}$ (рис. 2, *а*) описывается сложной кривой с минимумом при $[\text{МБФ}]_\text{с}=0{,}015$ моль/л и с максимумом при

Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации низкомолекулярных добавок в полимере $[A]_п$ от их концентрации в растворе $[A]_с$: *1* – ФНА в ПЭНП, *2* – ФНА в ПЭВП, *3* – МБФ в ПЭНП, *4* – МБФ в ПЭВП

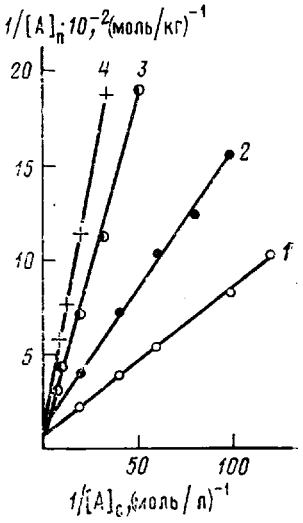

Рис. 1

Рис. 2. Сорбция ФНА и МБФ в ПЭНП (*а*, *б*) и в ПЭВП (*в*, *г*) из их растворов в изопропиловом спирте. *а*, *в* – зависимости концентрации ФНА (*1*) и МБФ (*2*) в ПЭНП (*а*) и в ПЭВП (*в*) от концентрации МБФ в растворе при $[ФНА]_с$=const; сорбция МБФ в ПЭ из раствора в отсутствие ФНА (*3*). *б*, *г* – зависимости концентрации МБФ (*1*) и ФНА (*2*) в ПЭНП (*б*) и в ПЭВП (*г*) от концентрации ФНА в растворе при $[МБФ]_с$=const; сорбция ФНА в ПЭ из раствора в отсутствие МБФ (*3*)

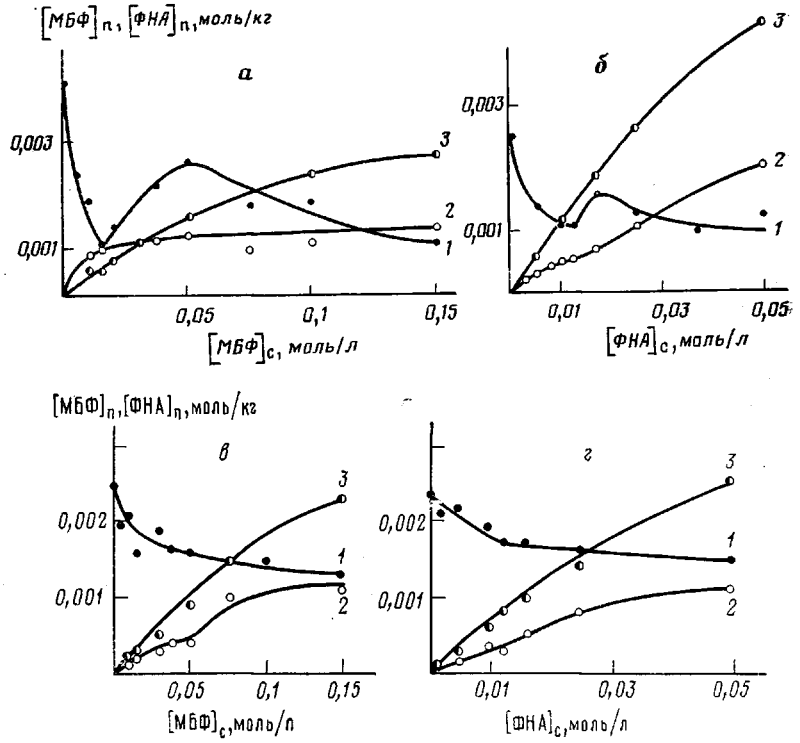

Рис. 2

$[МБФ]_с$=0,05 моль/л. Концентрация $[МБФ]_п$ при тех же значениях $[МБФ]_с$ в присутствии второго вещества ($[ФНА]_с$=0,05 моль/л) выше, чем в его отсутствии при $[МБФ]_с$<0,03 моль/л и ниже при более высоких концентрациях.

При $[МБФ]_с$=const зависимость концентрации МБФ в ПЭНП от концентрации ФНА в растворе (рис. 2, *б*) также описывается сложной кривой с минимумом при $[ФНА]_с$=0,0125 моль/л и с максимумом при $[ФНА]_с$= =0,0175 моль/л.

Ранее существование аналогичных зависимостей было установлено в работе [3].

В более плотном ПЭВП максимумы на кривых сорбций отсутствуют, вырождаясь в слабо выраженные волнообразные участки на монотонных кривых (рис. 2, *в*, *г*).

Как следует из данных настоящей работы, в ПЭ существуют центры сорбции двух типов — небольшие по объему центры $Д_1$, сорбирующие по одной молекуле низкомолекулярного вещества, и более объемистые центры $Д_2$, сорбирующие две молекулы. Второе вещество В при его внесении в полимер вытесняет первое А из центров $Д_1$ по схеме

$$АД_1+В \rightleftarrows ВД_1+А$$

и способствует его сорбции центрами $Д_2$

$$А+В+Д_2 \rightleftarrows АВД_2$$

Наблюдаемые закономерности сорбции можно объяснить, если предположить, что концентрации ПЭНП и ПЭВП центров $Д_1$ практически одинаковы, тогда как концентрации центров $Д_2$ сильно различаются. Во всех случаях, когда в полимер вводится несколько различных низкомолекулярных добавок, следует учитывать возможность снижения их парциальных растворимостей в сложных смесях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Марьин А. П., Шляпников Ю. А.* Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
2. *Юшкевичюте С. С., Шляпников Ю. А.* Тр. АН ЛитССР Б, 1969, т. 3, № 58, с. 153.
3. *Гедрайтите Г. Б., Юшкевичюте С. С.* Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 7, с. 514.

Вильнюсский государственный университет им. В. Капсукаса

Поступила в редакцию 20.IV.1983

УДК 541.64:536.4:547.322

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛХЛОРИДА И ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Лисицкий В. В., Бронникова В. Н., Муллоянова Л. Ф., Кубовская Н. И., Заводчикова Н. Н., Яновский Д. М.

Термическая деструкция ПВХ и ПВДХ имеет много общих черт: элиминирование HCl, формирование систем полисопряженных связей $\rangle C=C\langle$ сшивание макромолекул [1—3]. Однако термическая стабильность ПВХ и ПВДХ существенным образом различается. Если образцы ПВХ характеризуются различными значениями скорости брутто-дегидрохлорирования ($V_{HCl}=10^{-7}-10^{-6}$ моль HCl/моль ПВХ·с) [4] с образованием уже на ранних стадиях деструкции полисопряженных систем двойных связей $\rangle C=C\langle$ с $n>7$ [1, 5], то ПВДХ характеризуется заметно большими значениями V_{HCl} с формированием даже на глубоких стадиях деструкции коротких полиеновых последовательностей [2, 3].

Естественно, что термическая деструкция сополимеров винилхлорида (**ВХ**) с винилиденхлоридом (**ВДХ**) будет характеризоваться как рядом общих черт, присущим обоим гомополимерам, так и некоторыми отличительными признаками, связанными с особенностями химических реакций на границе разнородных звеньев ($\sim CH_2-CHCl-CH_2-CCl_2\sim$).

Цель настоящей работы — изучение влияния звеньев ВДХ на кинетику