

УДК 541.64:532.77

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ  
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

**Шляпникова И. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е.,  
Шляпников Ю. А.**

Закономерности сорбции и растворения низкомолекулярных добавок в полимере рассматриваются с точки зрения модели, представляющей полимер как раствор элементов нарушения ближнего порядка в среде, состоящей из идеально упорядоченных макромолекул. Вычисленная теоретическая зависимость растворимости от температуры соотносится с экспериментом. Для полного совпадения теории с экспериментом необходимо учитывать фазовые переходы в полимере и их смещение, вызванное пластифицирующим действием растворенного вещества.

В последние годы растворы низкомолекулярных веществ в полимерах являются объектами растущего числа исследований [1–4], однако закономерности и механизм растворения остаются в значительной степени не выясненными.

Для описания растворов низкомолекулярных веществ в полимерах удобно использовать двухкомпонентную модель полимерного вещества [5]. Рассмотрим основные положения этой модели.

В общем случае в полимере могут существовать области, где соблюдается дальний порядок в расположении повторяющихся единиц полимерной цепи (кристаллические зоны), и области, в которых соблюдается только ближний порядок (аморфные зоны). Внутри аморфных зон могут быть узлы нарушения ближнего порядка — топологические образования (узлы, складки, различные переплетения полимерных цепей), которые не распутываются без перемещения хотя бы одного из концов макромолекулы, участвующей в их образовании. Это обеспечивает высокую устойчивость таких элементов, сохраняющихся даже в расплаве полимера. Согласно двухкомпонентной модели, эти топологические структуры рассматриваются как квазичастицы одного из компонентов двухкомпонентной смеси, вторым компонентом которой является система упорядоченных полимерных цепей. Узел нарушения ближнего порядка вместе с деформированным им окружающим веществом образует дефектную зону.

Среди дефектных зон могут найтись зоны такого типа, что проникновение в них молекулы вещества A будет сопровождаться снижением потенциальной энергии этой молекулы. Такие участки послужат центрами сорбции вещества A ( $Z_{ai}$ ), а процесс сорбции может рассматриваться как обратимая реакция



Будем считать, что истинная растворимость A в упорядоченной части полимера ничтожна и подчиняется закону Генри, т. е. концентрация A, растворенного в полимере, связана с его концентрацией в окружающей среде  $[A]_c$  линейной зависимостью

$$[A] = \gamma [A]_c, \quad (2)$$

где  $\gamma$  — коэффициент истинной растворимости низкомолекулярного вещества в полимере. В этом случае концентрация вещества A, сорбированного

центрами данного типа  $Z_{ai}$  равна [6]

$$[AZ_{ai}] = \frac{K_{ai}\gamma[Z_{ai}][A]_c}{1+K_{ai}\gamma[A]_c}, \quad (3)$$

а полная концентрация в полимере  $[A]_n$  равна сумме концентрации комплексов  $AZ_{ai}$ , т. е.

$$[A]_n = [A] + \sum_i \frac{K_{ai}\gamma[Z_{ai}][A]_c}{1+K_{ai}\gamma[A]_c} \cong \sum_i \frac{K_{ai}\gamma[Z_{ai}][A]_c}{1+K_{ai}\gamma[A]_c} \quad (4)$$

Формулу (4) можно преобразовать. Если считать для упрощения расчетов, что различные центры  $Z_{ai}$  отличаются только теплотами сорбции вещества A, т. е.

$$K_{ai} = \kappa_a \exp(U_i/RT), \quad (5)$$

где  $\kappa_a = \text{const}$ , то уравнение (4) примет вид

$$[A]_n = \sum_i \frac{[Z_{ai}]\kappa_a \exp(U_i/RT)\gamma[A]_c}{1+\kappa_a \exp(U_i/RT)\gamma[A]_c} \quad (6)$$

Полагая, что число типов центров сорбции велико, можно заменить сумму (6) интегралом, для чего необходимо знать зависимость  $[Z_{ai}]$  от  $U_i$ . Известно, что в полимерах удовлетворительное приближение к эксперименту дает «прямоугольное» распределение [7], при котором величина  $\rho = d\sum_i [Z_{ai}]/dU_i$  в некотором интервале значений  $U_i (U_1 < U_i < U_2)$  постоянна, а за его пределами равна нулю. В этом случае

$$\begin{aligned} [A]_n &= \int_{U_1}^{U_2} \rho \frac{\kappa_a \exp(U_i/RT)\gamma[A]_c}{1+\kappa_a \exp(U_i/RT)\gamma[A]_c} dU_i = \\ &= \frac{RT \sum_i [Z_{ai}]}{U_2 - U_1} \ln \frac{1+\kappa_a \exp(U_2/RT)\gamma[A]_c}{1+\kappa_a \exp(U_1/RT)\gamma[A]_c} \end{aligned} \quad (7)$$

Согласно уравнению (7), при  $[A]_c = 0$ ,  $[A]_n = 0$ ; при  $[A]_c \rightarrow \infty$

$$[A]_n \rightarrow \frac{RT \sum_i [Z_{ai}]}{U_2 - U_1} \ln \exp \frac{U_2 - U_1}{RT} = \sum_i [Z_{ai}] = [Z_a] \quad (8)$$

Таким образом, при равных концентрациях центров сорбции кривые, описываемые формулами (3) и (7), имеют общее начало и общий предел, равный  $[Z_a]$ , не зависящий от температуры, что согласуется с экспериментальными данными [1, 6]. Если константу  $K_{ai}$  в выражении (3) принять равной  $(K_1 K_2)^{1/2} = \kappa_a \exp(U_2 - U_1)/RT$ , кривые пересекутся в точке  $[A]_n = [Z_a]/2$ . В этом случае даже при сильно различающихся  $K_1$  и  $K_2$  ( $K_2/K_1 = 10$ ) обе кривые практически совпадают (рис. 1). Поскольку любую кривую  $\rho(U_i)$  можно представить в виде суммы бесконечно низких прямоугольников разной ширины, сделанный вывод справедлив для любого симметричного распределения по теплотам сорбции.

Из близости кривых, описываемых формулами (3) и (7), следует два вывода. Во-первых, соблюдение лэнгмюровского закона сорбции не противоречит факту неравноценности центров сорбции. Во-вторых, не делая большой ошибки, можно заменять более точную формулу (7) выражением (3), что особенно удобно для нахождения обратной зависимости  $[A]_c$  и концентрации вещества A, находящегося в полимере в виде истинного раствора, от полной концентрации A в полимере ( $[A]_n$ ).

Изотермы сорбции типа (3) или (7) неоднократно наблюдались экспериментально. Было показано [1], что сорбция дифениламина и фенилбензоата изотактическим ПП из их паров описывается лэнгмюровским зако-

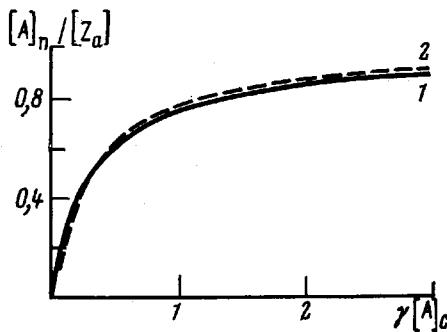


Рис. 1

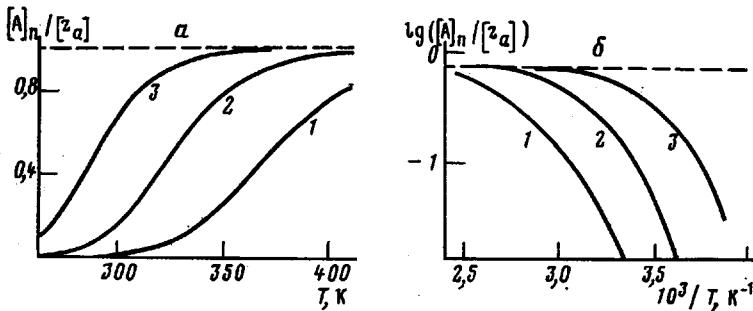


Рис. 2

ном (3), причем предел, к которому стремится  $[A]_n$  с ростом  $[A]_c$  в интервале 84–108 и 113–142°, не зависел от температуры. В настоящей работе будет рассмотрен более сложный случай.

Формулы (3) и (7) можно использовать для описания зависимости равновесной растворимости низкомолекулярного вещества в полимере от температуры. С этой целью в соответствующую формулу вместо  $[A]_c$  следует подставить значение равновесной концентрации паров A, которую для не слишком широкого интервала температур удобно написать в форме [8]

$$[A]_c = c_a R^{-1} T^{\left\{ \frac{\Delta C_p}{R} - 1 \right\}} \exp(-Q/RT) \approx c_a * \exp(-Q/RT), \quad (9)$$

где  $c_a$  – коэффициент,  $Q$  – теплота испарения A,  $c_p$  – теплоемкость паров A при постоянном давлении,  $R$  – газовая постоянная.

Зависимость  $[A]_n$  от температуры, вычисленная с использованием формулы (3), показана на рис. 2, из которого видно, что растворимость низкомолекулярного вещества в полимере увеличивается с температурой лишь до некоторого предела, равного  $[Z_a]$ . Реальная картина может быть осложнена изменением величины  $[Z_a]$  в точках фазового перехода [1] и изменением свойств полимера под влиянием растворенного вещества.

В работе исследовали сорбцию (растворение) антиоксидантов фенил-β-нафтиламина (ФНА) и 2,6-ди-тет-бутил-4-метилфенола (БМФ) в изотактическом ПП (марка «Moplen»,  $[\eta] = 1,53$  дL/g в декалине при 135°) в зависимости от концентрации этих веществ в газовой фазе; измеряли равновесную концентрацию этих и ряда других низкомолекулярных веществ (2,4,6-три-тет-бутилфенола, 2,6-ди-тет-бутил-4-фенилфенола, 2,6-ди-фенил-4-этоксиленола, метилового эфира 3,4-ди-тет-бутил-4-окси-β-фенилпропионовой кислоты, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-тет-бутилфенола) и дифензила) в том же ПП в интервале температур 30–200°.

Образцы полимера представляли собой пленки толщиной 150–250 мкм, приготовленные прессованием в вакууме с последующим отжигом в вакууме при 145° в течение 3 ч.

Для изучения изотерм сорбции низкомолекулярных веществ использовали сорбционную ячейку, описанную в работе [9]. При этом сопоставляли концентрацию вещества (добавки) в полимере с его равновесной концентрацией в газовой фазе, определяемой по оптической плотности паров. При расчете концентрации вещества в

Рис. 1. Изотермы сорбции низкомолекулярного вещества полимером: 1 – расчет по формуле (7) при  $K_2 = -10, K_1 = 1$ ; 2 – расчет по формуле (3) при  $K_a = 3,16$

Рис. 2. Зависимость растворимости низкомолекулярного вещества в полимере от температуры в координатах  $[A]_n/[Z_a] - T$  (а) и в координатах  $\lg [A]_n/[Z_a] - 1/T$  (б). Расчет по формулам (3) и (9) при  $U - Q = 50$  кДж/моль;  $\kappa_a \gamma c_a = 10^7$  (1),  $10^8$  (2) и  $10^9$  (3)

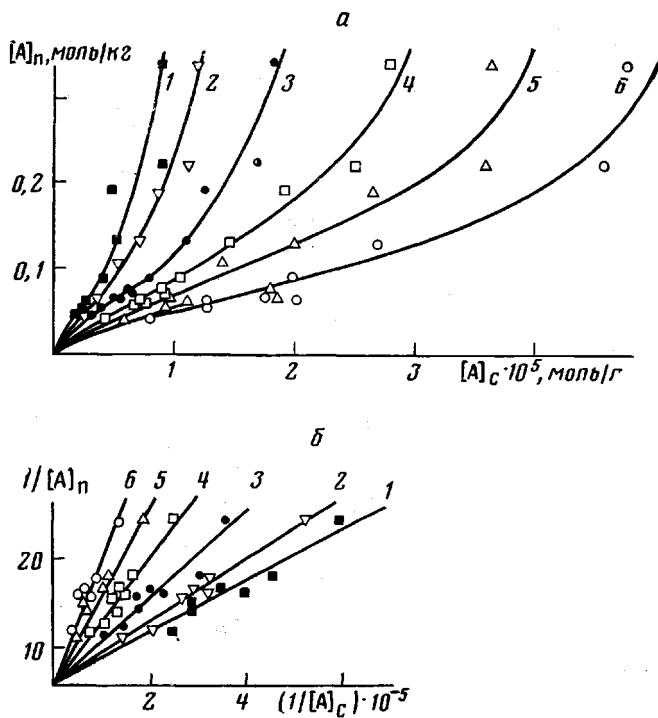


Рис. 3. Изотермы сорбции ФНА в ПП в координатах  $[A]_n - [A]_c$  (а) и  $1/[A]_n - 1/[A]_c$  (для области низких концентраций) (б) при 160 (1), 170 (2), 180 (3), 190 (4), 200 (5) и 210° (6)

газовой фазе использовали коэффициенты экстинкции, определенные для растворов в гептане.

Растворимость низкомолекулярных веществ определяли как концентрацию их в полимере, находящуюся в равновесии с избытком чистого вещества (жидкости или кристаллов) при той же температуре. С этой целью пленки и добавку помещали в ампулу, после откачки воздуха ампулу запаивали и выдерживали при заданной температуре в течение времени, достаточного для установления равновесия (от 1 до 60 сут в зависимости от температуры и летучести добавки).

Для определения концентрации добавки в полимере ее экстрагировали гептаном (~250 ч на 1 ч полимера). Содержание добавки в экстракте определяли спектрофотометрически.

Изотермы сорбции ФНА и БМФ из их паров при разных температурах приведены на рис. 3, 4. Изотермы имеют сложную форму, однако их начальные участки, соответствующие низким концентрациям растворенных веществ, могут быть трансформированы в прямые линии в координатах уравнения Лэнгмиора (3):  $1/[A]_c - 1/[A]_n$ . При этом изотермы для каждого из исследуемых веществ, относящиеся к разным температурам, пересекаются на оси ординат, отсекая отрезок, равный (согласно формуле (3))  $1/[Z_a]$ . Значения  $[Z_a]$  для ФНА и БМФ, рассчитанные из изотерм сорбции при низких концентрациях (до 0,03 моль/кг для БМФ и до 0,08 моль/кг для ФНА) составляют соответственно 0,1 и 0,16 моль/кг. При более высоких концентрациях БМФ в полимере (0,1–0,2 моль/кг) набор центров, участвующих в сорбции этого вещества, расширяется, и величина  $[Z_a]$  возрастает до 0,5 моль/кг, оставаясь независимой от температуры. Постоянство  $[Z_a]$  в широком интервале температур подтверждает предположение о топологической природе центров сорбции.

При высоких концентрациях растворенного вещества характер изотерм сорбции изменяется: начиная с некоторого значения  $[A]_n$  (~0,1 моль/кг для ФНА и 0,2 моль/кг для БМФ), кривые зависимости  $[A]_n$  от  $[A]_c$  отклоняются вверх. Эту особенность изотерм сорбции, часто наблюдавшуюся на практике, можно объяснить пластификацией полимера растворенным в нем веществом, из-за чего свойства полимера и механизм сорбции изменяются [10].

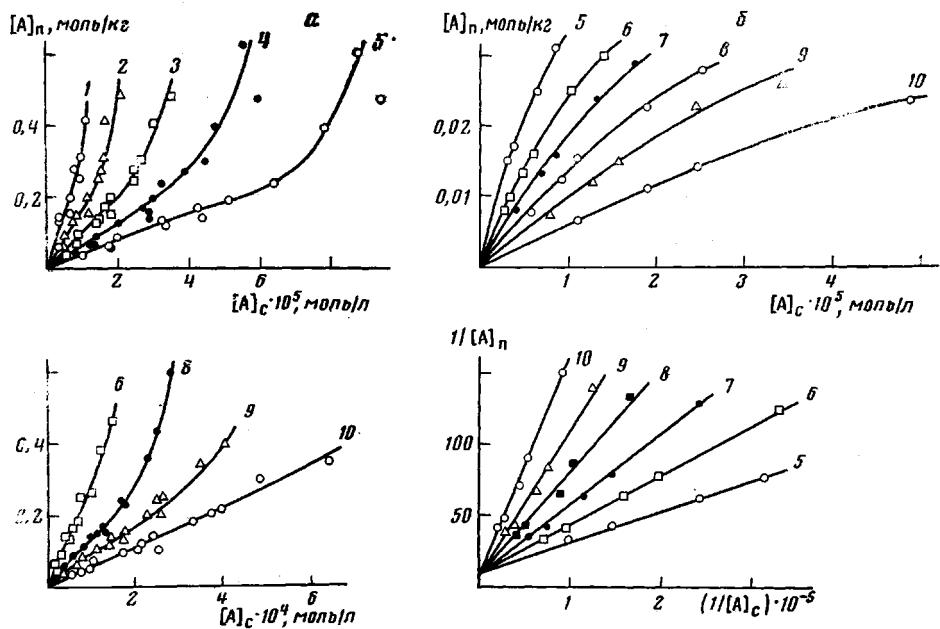


Рис. 4. Изотермы сорбции БМФ в ПП для области высоких (а) и низких концентраций (б) при 70 (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4), 110 (5), 120 (6), 130 (7), 140 (8), 180 (9) и 200° (10)

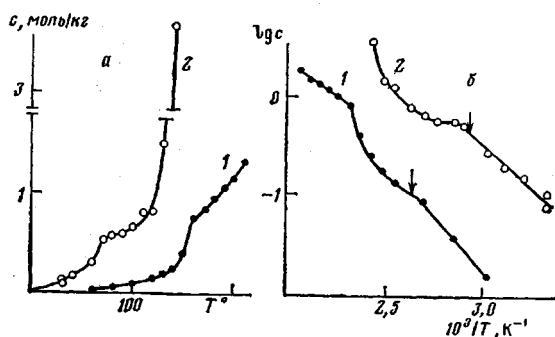


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость растворимости (с) ФНА (1) и БМФ (2) в ПП от температуры в координатах  $c-T$  (а) и в координатах  $\lg c-1/T$  (б). Здесь и на рис. 7 стрелками указаны температуры плавления исследованных веществ

Рис. 6. Зависимость теплоты растворения ФНА (1) и БМФ (2) в ПП от температуры

На рис. 5 показана зависимость растворимости ФНА и БМФ от температуры в интервале 30–200°. Рост концентрации добавок в полимере в области низких температур (до 100 и 70° соответственно) объясняется увеличением концентрации этих веществ в газовой фазе. В интервале 70–110° для БМФ и 100–130° для ФНА растворимость этих веществ слабо зависит от температуры и по абсолютной величине приблизительно равна концентрации центров сорбции  $[Z_a]$ , найденной из изотерм сорбции. Начиная с 130° наблюдается быстрый рост растворимости ФНА и БМФ с температурой. При этом растворимость становится выше  $[Z_a]$ , т. е. механизм сорбции изменяется.

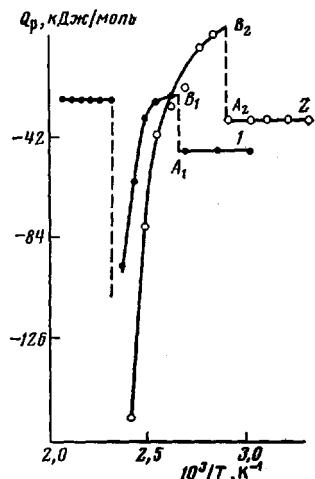


Рис. 6

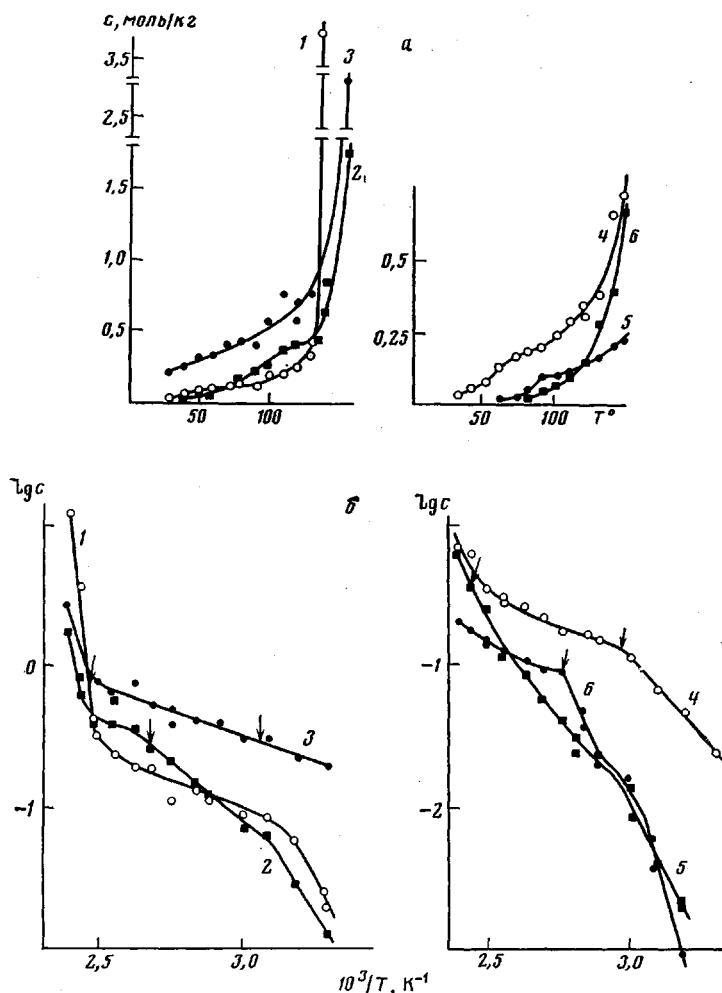


Рис. 7. Зависимость растворимости ( $c$ ) от температуры в координатах  $c-T$  (а) и  $\lg c - 1/T$  (б) для 2,4,6-три-трет-бутилфенола (1), 2,6-ди-трет-бутил-4-фенилфенола (2), дифенила (3), метилового эфира 3,5-ди-трет-бутил-4-окси- $\beta$ -фенилпропионовой кислоты (4), 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенола (5) и 2,6-ди-фенил-4-этоксицис-фенола (6) в ПП

Зависимость теплот растворения ФНА и БМФ от температуры приведена на рис. 6. На кривой 1 (для ФНА) можно выделить три области: низкотемпературную и высокотемпературную, в каждой из которых теплота растворения остается постоянной и составляет соответственно  $-55$  и  $-31$  кДж/моль, и промежуточную область, в которой теплота растворения изменяется с температурой. При температуре плавления ФНА ( $108^\circ$ ) теплота растворения скачкообразно изменяется, величина скачка ( $A_1B_1 = -26$  кДж/моль) приблизительно равна теплоте плавления ФНА, приведенной в литературе ( $31$  кДж/моль по данным работы [11]).

Аналогичный характер имеет зависимость теплоты растворения БМФ от температуры. Теплота растворения БМФ в твердом полимере равна  $41$  кДж/моль. Величина скачка  $Q_p$  ( $A_2B_2$ ) при температуре плавления ( $70^\circ$ ) составляет  $41$  кДж/моль (теплота плавления БМФ равна  $31$  кДж/моль [11]). Растворимость БМФ в ПП  $> 140^\circ$  не изучали.

Изменение теплот растворения в промежуточной области свидетельствует об изменении структуры полимера. В случае ФНА эта область ( $110-160^\circ$ ) совпадает с областью температур предплавления и плавления ПП ( $110-165^\circ$  — по данным ДТА); в случае БМФ она начинается от  $70-80^\circ$ . В обоих случаях низкотемпературная граница области близка к температуре плавления исследуемой добавки ( $108^\circ$  для ФНА и  $70^\circ$  для БМФ).

Изменение растворимости других низкомолекулярных веществ с температурой качественно аналогично изменению растворимости ФНА и БМФ, т. е. может быть представлено как сочетание кривых типа, показанного на рис. 2. Температуры, при которых наблюдается переход от одного участка к другому для различных веществ, несколько смещены друг относительно друга (рис. 7) и в ряде случаев значительно отличаются от температур плавления.

Температурная зависимость растворимости всех исследованных веществ качественно согласуется с рассмотренной выше теорией. Сложные зависимости, наблюдаемые экспериментально, можно представить как комбинацию кривых типа, показанного на рис. 2, причем переход с отрезка одной кривой на другую соответствует температуре фазового перехода, несколько смещенной под действием высоких концентраций растворенного вещества: при высоких концентрациях добавок визуально определяемая температура плавления ПП заметно снижается (например, ПП, насыщенный БМФ, плавится при 147°).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ливанова Н. М., Ершов Ю. А., Марьин А. П., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 6, с. 410.
2. Pace R. I., Datiner A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 5, p. 1103.
3. Frank H. P., Frenzel R. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 647.
4. Billingham N. C., Calvert P. D., Manke A. S. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 3543.
5. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 137.
6. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
7. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 56.
8. Мелчин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 253.
9. Колосникова Н. Н., Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2691.
10. Вайдонайте В. А., Юшкевичюте С. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 85.
11. Фельдштейн Л. С., Кузьминский А. С. Каучук и резина, 1971, № 11, с. 15.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12.I.1984

#### TEMPERATURE DEPENDENCE OF SOLUBILITY OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN POLYPROPYLENE

*Shlyapnikova I. A., Mar'in A. P., Zaikov G. Ye.,  
Shlyapnikov Yu. A.*

#### Summary

The regularities of sorption and dissolution of low-molecular additives in a polymer are discussed from the view-point of the model presenting the polymer as a solution of elements of distortion of the short-range order in a medium consisting of ideally ordered macromolecules. The calculated theoretical dependence of the solubility on temperature is compared with an experiment. For complete coincidence of the theory and experiment it is necessary to take into account the phase transitions in a polymer and their displacement related with plasticizing action of a solute.