

5. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В., Константинов И. И., Америк Ю. Б. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1535.
6. Tsukruk V. V., Silov V. V., Lipatov Ju. S., Amerik Ju. B. Acta Polymerica, 1982, B. 33, № 1, S. 63.
7. Konstantinov I. I., Sitnov A. A., Grebneva V. S., Amerik Y. B. Europ. Polymer J., 1983, v. 19, № 4, p. 327.
8. Плотникова Е. П., Гребнева В. С., Константинов И. И., Древаль В. Е., Америк Ю. Б., Виноградов Г. В. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. симп. по жидкокристаллическим полимерам. Сузdal', 1982, с. 21.
9. Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Сергеенков С. И., Неймарк В. М. Завод. лаб., 1973, т. 39, № 11, с. 1402.
10. Френкин Э. Л., Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В. Механика полимеров, 1966, № 6, с. 895.
11. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н., Иваненко Т. А. Коллоидн. журн., 1966, т. 28, № 5, с. 640.
12. Виноградов Г. В., Яновский Ю. Г., Титкова Л. В., Рабинович Е. З., Гадиев С. М. Коллоидн. журн., 1982, т. 44, № 2, с. 321.
13. Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В. Укр. хим. ж., 1983, т. 28, № 4, с. 543.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
26.XII.1983

УДК 541.64:532.739

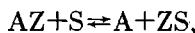
СОРБЦИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ, ОКРУЖАЮЩЕЙ ПОЛИМЕР

*Шатайте Я. И., Марьин А. П., Юшкевиччюте С. С.,
Шляпников Ю. А.*

С целью регулирования свойств полимерных материалов в них вносятся добавки различных низкомолекулярных веществ: стабилизаторов, пластификаторов и т. п. Закономерности растворения этих веществ в полимерных материалах выяснены далеко не полностью.

Ранее было показано, что растворимость добавок в полимере зависит как от способа приготовления образца, так и от способа внесения добавки [1, 2]. В частности, было показано, что растворимость, определяемая как концентрация низкомолекулярного вещества в полимере, находящаяся в равновесии с избытком кристаллов исследуемого вещества, различна, если проводить насыщение полимера из паров и из раствора этого вещества [3].

Влияние низкомолекулярного растворителя на растворимость добавки можно объяснить явлением вытеснения этой добавки из центров сорбции Z, в которых содержится основная масса добавки, внесенной в полимерное вещество [2], т. е. процессом типа



где A — растворенное вещество, а S — растворитель, также растворяющийся в полимере.

Представление о существовании в полимере структурных элементов, сорбирующих большую часть растворенного вещества (модель двойной сорбции), высказывались многими авторами [1, 2, 4, 5]. При этом часть авторов считают такие образования микропорами [4, 5], тогда как, по нашему мнению [1, 2], эти центры не являются пустотами, а представляют собой области полимера, отличающиеся по характеру взаимного расположения сегментов макромолекул от окружающего их более упорядоченного вещества. В основе таких центров лежат, по-видимому, тополо-

гические структуры, сохраняющиеся по крайней мере частично в распластом полимера.

В настоящей работе исследовали влияние различных низкомолекулярных растворителей, включая спирты C_1-C_5 с нормальной углеродной цепью, на растворимость дифенилметана (ДФМ) и дифениламина (ДФА) в ПЭ и ПП. Изучали как полную растворимость, определение которой приведено ниже, так и зависимость концентраций исследуемых веществ в полимерах от их концентраций в низкомолекулярном растворителе.

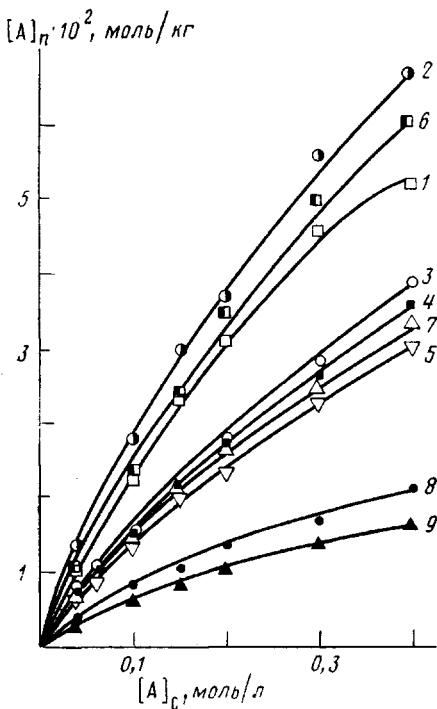


Рис. 1. Изотермы сорбции ДФМ в ПЭ при 313 К из следующих растворителей: метанола (1), этанола (2), *n*-пропанола (3), *n*-бутанола (4), *n*-пентанола (5), *n*-гексана (6), бензола (7), ацетона (8) и диоксана (9)

температура составляла 333 К для ПП и 313 К для ПЭ, свойства которого при 333 К не сколько изменяются во времени.

Толщина исследуемых образцов 70–90 мкм.

Как видно из табл. 1, все исследуемые растворители заметно растворимы в ПЭ (растворимость составляет 0,1–0,6 моль/кг при 313 К). Наблюдение практически отсутствует. Изменение линейных размеров образцов не превышает 1% и убывает при увеличении полярности растворителя, не наблюдается также заметных изменений линейных размеров и в случае ПП.

Таблица 1

Экспериментальные данные по растворимости растворителей в ПЭ пленках при 313 К за 48 ч

Растворитель	Увеличение веса образца ПЭ, %	Растворимость растворителя в ПЭ, моль/кг	Изменение длины образца, %
Метанол	0,30	0,09	-0,16
<i>n</i> -Пропанол	0,74	0,12	-0,17
<i>n</i> -Гексан	3,18	0,44	+0,34
Бензол	3,53	0,27	+0,13
Диоксан	2,14	0,47	-0,11
Ацетон	4,13	0,61	+0,07

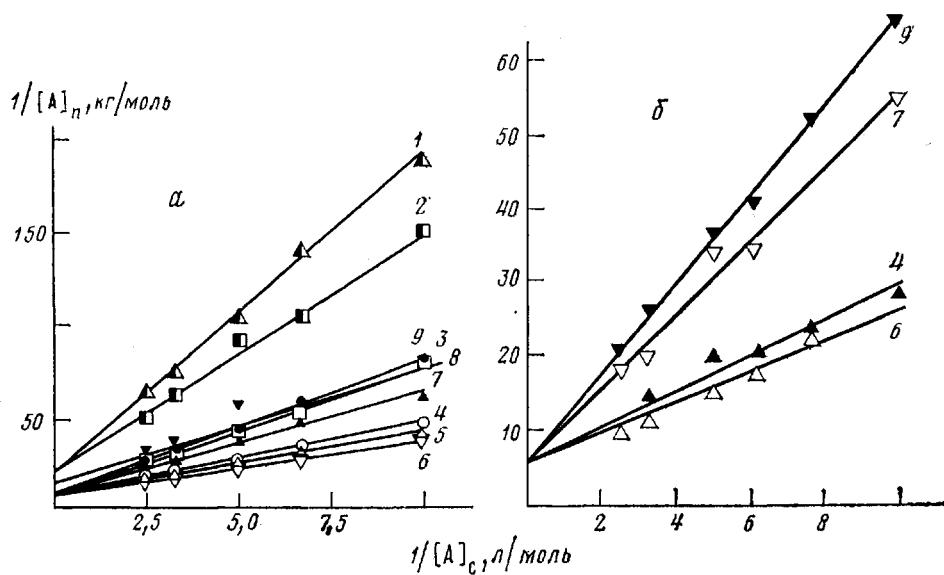


Рис. 2. Зависимости $[A]_n^{-1}$ от $[A]_c^{-1}$ для ДФМ, сорбируемого ПЭ при 313 К (а) и ПП при 333 К (б) из различных растворителей: диоксана (1), ацетона (2), бензола (3), метанола (4), *n*-гексана (5), этанола (6), *n*-пропанола (7), *n*-пентанола (8), *n*-бутинала (9)

На рис. 1 приведены кривые равновесной сорбции ДМФ в ПЭ при 313 К из различных спиртов и *n*-гексана. Все кривые трансформируются в прямые линии в координатах уравнения Ленгмюра $[A]_c^{-1}-[A]_n^{-1}$ (рис. 2). ($[A]_c$ — концентрация А в низкомолекулярном растворителе, а $[A]_n$ — в полимере), т. е. могут быть описаны формулой [2, 6]

$$[A]_n = \frac{K\gamma[Z][A]_c}{1+K\gamma[A]_c},$$

где $[Z]$ — концентрация центров сорбции, K — константа равновесия процесса сорбции вещества А центром Z

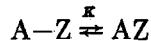


Таблица 2

Параметры сорбции $[Z]$, $\operatorname{tg} \alpha^*$ и $K\gamma$ для ДФА и ДФМ в ПЭ (313 К) и ПП (333 К)

Растворитель	$[Z]$, моль/кг	$\operatorname{tg} \alpha$	$K\gamma$, л/моль	$[Z]$, моль/кг	$\operatorname{tg} \alpha$	$K\gamma$, л/моль	$[Z]$, моль/кг	$\operatorname{tg} \alpha$	$K\gamma$, л/моль	$[Z]$, моль/кг	$\operatorname{tg} \alpha$	$K\gamma$, л/моль
	ДФА				ДФМ							
	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП	ПЭ	ПП
Метанол	0,170	23,9	0,250	0,050	16,5	1,2	0,110	3,7	2,46	0,2	2,5	2,0
Этанол	0,170	18,7	0,310	0,050	9,5	2,0	0,110	2,6	3,50	0,2	2,2	2,3
<i>n</i> -Пропанол	0,170	16,8	0,350	0,050	8,8	1,8	0,110	5,5	1,65	0,2	5,0	1,8
<i>n</i> -Бутанол	0,170	15,7	0,370	0,050	6,5	3,0	0,110	6,3	1,44	0,2	6,1	0,8
<i>n</i> -Пентанол	0,170	15,9	0,375	0,050	11,3	1,8	0,110	7,1	1,28	—	—	—
<i>n</i> -Гексан	0,170	2,5	2,350	—	—	—	0,110	3,0	1,95	—	—	—
Бензол	0,062	6,4	2,330	—	—	—	0,067	5,9	1,60	—	—	—
Диоксан	0,040	33,6	0,744	—	—	—	0,050	10,3	2,50	—	—	—
Ацетон	0,040	21,2	1,200	—	—	—	0,050	12,6	3,30	—	—	—

* $\operatorname{tg} \alpha = [A]_c/[A]_n$.

Значение коэффициента γ в разных вариантах опыта несколько различно. Если А сорбируется из газовой фазы (из паров вещества А), то γ – это коэффициент истинной растворимости А в полимере, т. е. отношение концентрации истинно растворенного (находящегося вне центров сорбции) А к его концентрации в среде, окружающей полимер. Если сорбция ведется из растворителя, то γ – коэффициент распределения А между истинным раствором в полимере и растворителем.

Из рис. 2 видно, что в координатах $[A]_c^{-1}$ – $[A]_n^{-1}$ прямые пересекают ось ординат в одной и той же точке. Это означает, что концентрация центров, сорбирующих ДФМ, не зависит от природы растворителя. Этот вывод, однако, справедлив только тогда, когда растворителями служат предельные углеводороды и образованные ими спирты (рис. 2).

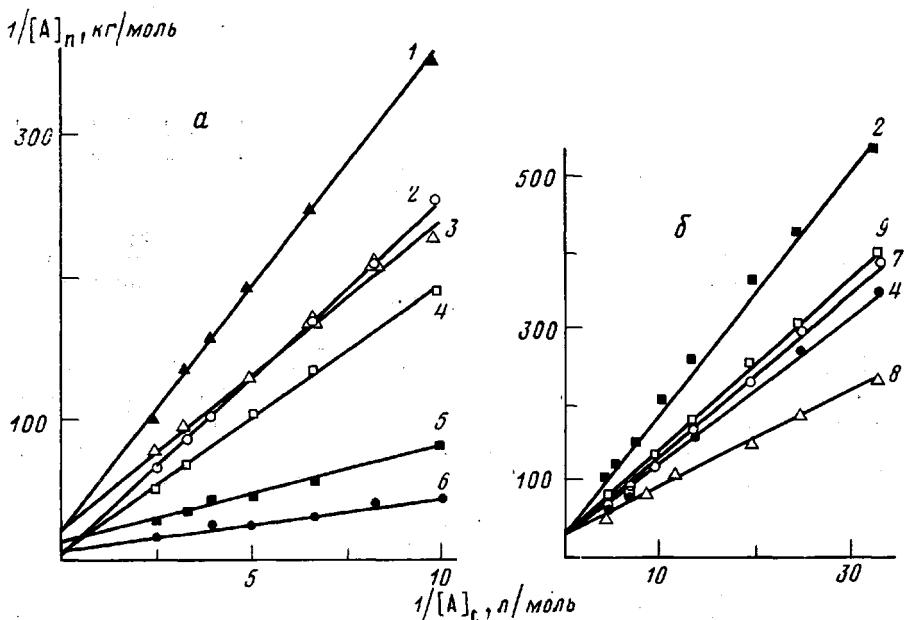


Рис. 3. Зависимости $[A]_n^{-1}$ от $[A]_c^{-1}$ для ДФА, сорбируемого ПЭ при 313 К (а) и ПП при 333 К (б) из различных растворителей: диоксана (1), метанола (2), ацетона (3), этанола (4), бензола (5), *n*-гексана (6), *n*-пропанола (7), *n*-бутанола (8), *n*-пентанола (9)

В случае сорбции ДФМ и ДФА в ПЭ из бензола, диоксана и ацетона, значения концентрации центров сорбции $[Z]$ заметно отличаются от величины $[Z]$, вычисленной по сорбции этих веществ и *n*-гексана (рис. 3). Во всех случаях значения $[Z]$ были ниже значений равновесной концентрации растворимости ДФА и ДФМ в тех же полимерах, измеренной в отсутствие низкомолекулярного растворителя: при 313 К в ПЭ – $4,6 \cdot 10^{-2}$ моль ДФА/кг и 0,18 моль ДФМ/кг; при 333 К в ПП – 0,23 моль ДФА/кг. Таким образом, при сорбции из растворов часть центров не принимает участия в сорбции исследуемых веществ.

Согласно работам [2, 6], наклон прямых $[A]_n^{-1} = f([A]_c^{-1})$ равен $K\gamma[Z]^{-1}$. Вычисленные отсюда значения $K\gamma$ приведены на рис. 4 и в табл. 2 как функции числа атомов углерода в молекуле спирта. Кривые сорбции ДФА ПЭ и ДФМ обоими полимерами имеют экстремальный характер с максимумами при $n=2$ (ДФМ) или 4 (ДФА в ПП). Существование максимумов свидетельствует о наличии двух процессов, влияющих на сорбцию растворенного вещества полимером: проникновение растворителя в центры сорбции и образование прочной сольватной оболочки вокруг молекул исследуемого вещества в жидкой фазе. Учитывая эти явле-

ния, процесс сорбции вещества А полимером из раствора можно изобразить схемой

$$AS_m = ZS_p = ZAS_q + (m+p-q)S$$

(число молекул растворителя q , сохраняющихся в центре сорбции после проникновения туда А, может быть, вообще говоря, равно нулю).

С ростом полярности растворителя S снижается прочность его связи с центрами сорбции, существующими в неполярных полиолефинах, что должно облегчить проникновение в них А, и возрастает прочность связи с молекулами растворенных веществ, причем с полярным ДФА эта связь прочнее, чем с неполярным ДФМ. При этом на константу сорбции должны

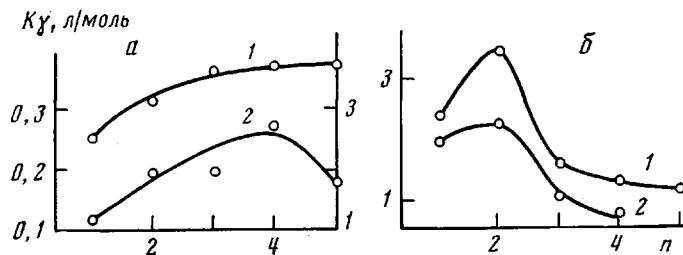


Рис. 4. Зависимости константы сорбции $K\gamma$ ДФА (а) и ДФМ (б) в ПЭ при 313 К (1) и в ПП при 333 К (2)

влиять как сольватация исследуемого вещества, так и проникновение растворителя в центры сорбции, тогда как на величину $[Z]$ только процессы, при которых растворитель S сорбируется некоторыми типами центров значительно лучше, чем исследуемое вещество А.

По своей природе центры сорбции являются, по-видимому, топологическими образованиями [7, 8] — узлами, складками и переплетениями макромолекул, деформирующими окружающее их вещество. Представление о наличии в полимере определенной концентрации нескольких типов этих центров позволяет объяснить наблюдаемые явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богаевская Т. А., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 6, с. 1362.
2. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1409.
3. Громов Б. А., Кордунер Н. Е., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 6, с. 1381.
4. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 152.
5. Wieth W. R., Sladek K. J. J. Colloid. Sci., 1965, v. 20, № 9, p. 1014.
6. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 471.
7. Flory P. J., Yoon D. Y. Nature, 1978, v. 272, № 5650, p. 226.
8. Шляпников Ю. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 6, с. 1377.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каунаса

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
26.XII.1983