

УДК 541(64+183)

СОРБЦИЯ ФЕНИЛБЕНЗОАТА ПОЛИЭТИЛЕНОМ: О ПРИРОДЕ И УСТОЙЧИВОСТИ ЦЕНТРОВ СОРБЦИИ

Марын А. П., Шляпников Ю. А.

Изучена сорбция паров фенилбензоата полиэтиленом высокой плотности. Изотермы сорбции описываются законом Лэнгмюра, при этом предел сорбции остается постоянным в интервале $70\text{--}180^\circ$, не изменяясь при плавлении полимера. Это свидетельствует о топологической природе центров, сорбирующих растворенные в полимере низкомолекулярные вещества.

В то время как растворение простейших газов в полимерах при не слишком высоких давлениях удовлетворительно описывается законом Генри, согласно которому концентрация вещества A в полимере $[A]_p$ прямо пропорциональна его концентрации в окружающей среде $[A]_c$ или парциальному давлению P_a ($[A]_p = \gamma [A]_c = \gamma P_a$) [1, 2], изотермы сорбции многих других веществ описываются законом, аналогичным изотерме адсорбции Лэнгмюра ($[A]_p = a[A]_c(1+b[A]_c)^{-1}$) или комбинацией обоих законов [3, 4].

Изотермы лэнгмюровского типа были впервые обнаружены при изучении сорбции воды целлюлозой [3] и сорбции простейших углеводородов этилцеллюлозой [4]. В работе [3] для объяснения такого характера сорбции постулировалось существование центров, связывающих воду за счет образования водородных связей, а в работе [4], где были определены отрицательные значения энталпии и энтропии сорбции, постулировалось существование полостей, в которых содержится основная часть сорбированного вещества, тогда как сорбция вне полостей подчиняется закону Генри. Представления о том, что молекулы низкомолекулярного вещества, растворенного в полимере, делятся на подвижные, истинно растворенные в полимерном веществе, и неподвижные, локализованные в некоторых центрах, получили название модели двойной сорбции. Эта модель была подтверждена в работе [5], где методом ЯМР показано, что молекулы амиака, растворенного в полистироле, действительно делятся на две группы, сильно (до 20 раз) различающиеся по своей подвижности, однако в работе [6] данный вывод был поставлен под сомнение. Модель двойной сорбции широко используется для объяснения закономерностей сорбции и диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах [7, 8].

Дискуссионным является вопрос о природе центров сорбции в неполярных полимерах. При температурах, лежащих ниже T_c , такими центрами могут быть неотрелаксировавшие неравновесные структуры, в частности микрополости [9]. Так, авторы указанной работы наблюдали снижение лэнгмюровского предела сорбции с температурой. Вблизи T_c этот предел становился равным нулю. Растворимость антиоксидантов в образцах полипропилена, приготовленных быстрым охлаждением расплава, сложно изменялась в ходе отжига [10].

В работе [11] была обнаружена независимость растворимости ряда низкомолекулярных веществ в полиэтилене от степени его кристалличности, что послужило основанием для гипотезы о топологической природе центров сорбции, в основе которых лежат различные переплетения (узлы) полимерных цепей, не исчезающие даже при плавлении полимера.

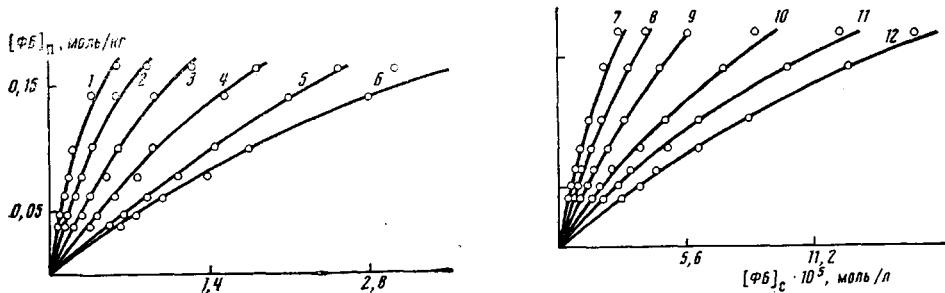


Рис. 1. Изотермы сорбции паров фенилбензоата полиэтиленом высокой плотности при низких (1–6) и высоких температурах (7–12). Здесь и на рис. 2 $T=70$ (1), 80 (2), 90 (3), 100 (4), 110 (5), 120 (6), 130 (7), 140 (8), 150 (9), 160 (10), 170 (11) и 180° (12)

Независимо от природы центра сорбции растворение вещества A в полимере можно рассматривать как двустадийный процесс, включающий образование истинного раствора A с последующим обратимым взаимодействием истинно растворенной молекулы A с центром сорбции Z



Если концентрация истинно растворенного A связана с его концентрацией вне полимера законом Генри, полная концентрация этого вещества в полимере $[A]_n$ будет равна

$$[A]_n = [A] + [AZ] = \gamma[A]_c + \frac{[Z]K_a\gamma[A]_c}{1+K_a\gamma[A]_c}, \quad (2)$$

что соответствует комбинации законов Генри и Лэнгмюра. По-видимому, в случае сорбции веществ средней молекулярной массы ($10^2 \leq M \leq 10^3$) первым членом уравнения (2), т. е. концентрацией истинно растворенного A, можно пренебречь, и выражение (2) переходит в закон Лэнгмюра, а предельное значение $[A]_n$ (лэнгмюровская емкость) совпадает с концентрацией центров, участвующих в сорбции данного вещества.

Формула (2) была выведена в предположении о равноценности центров сорбции, однако, как было показано в работе [12], в случае неравноценности центров отклонения от закона (2) незначительны, и физический смысл предела сорбции как концентрации центров Z не изменяется.

В настоящей работе исследовалась сорбция низкомолекулярного вещества фенилбензоата ($C_6H_5 - COO - C_6H_5$) полиэтиленом высокой плотности из газовой фазы в интервале температур 70–180°. Цель работы — проверка представлений о топологической природе центров сорбции, согласно которым при высоких температурах, когда времена редаксации достаточно малы и центры неравновесной природы не участвуют в процессах сорбции, предел сорбции $[Z]$ не должен зависеть от температуры.

В работе использовали ПЭВП с $\bar{M}_w = 2 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 15,9$, и фенилбензоат, т. пл. 98°, дважды перекристаллизованный из спирта. Образцы ПЭВП, приготовленные прессованием в вакууме с последующим отжигом в вакууме (100°, 2 ч), представляли собой пленки толщиной 0,015 см. Образцы насыщали фенилбензоатом до заданной концентрации, после чего нагревали в вакууме в кварцевой трубке с плоскими оконками на торцах, при этом регистрировали УФ-спектр поглощения паров фенилбензоата, по интенсивности которого вычисляли концентрацию вещества в газовой фазе. После серии измерений, проводимых при разных температурах, образцы извлекали, а содержащийся в них фенилбензоат (ФБ) экстрагировали спиртом и спектрофотометрически определяли его содержание в образце. Данные наносили на график в прямых ($[\Phi B]$ в парах – $[\Phi B]$ в полимере) и в обратных координатах ($1/[\Phi B]$ в парах – $1/[\Phi B]$ в полимере).

Зависимость концентрации фенилбензоата в ПЭВП от его концентрации в газовой фазе при всех исследованных температурах носит нелинейный характер (рис. 1).

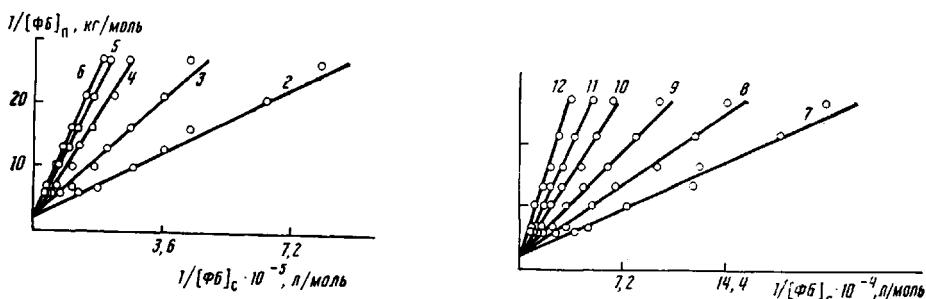


Рис. 2. Изотермы сорбции фенилбензоата полиэтиленом при низких (2–6) и высоких температурах (7–12) в координатах уравнения (3). Кривая 1 не приведена

Пренебрегая в уравнении (2) первым членом, зависимость $[A]_n$ от $[A]_c$ можно преобразовать к виду

$$\frac{1}{[A]_n} = \frac{1}{[Z]} + \frac{1}{\gamma K_a} \frac{1}{[A]_c} \quad (3)$$

Согласно уравнению (3), в случае лэнгмюровского характера сорбции кривые рис. 1 должны преобразоваться в прямые, пересекающие ось ординат в точке $1/[Z]$, отличной от нуля. Из рис. 2 видно, что такая зависимость имеет место в действительности и что прямые, относящиеся к разным температурам, пересекают ось ординат в одной точке, т. е. величина $[Z]$ остается постоянной, равной 0,5 моль/кг, во всем исследованном интервале температур, ниже и выше температуры плавления ПЭВП ($120-130^\circ$).

Согласно уравнению (3), наклон прямых $1/[FB]_c - 1/[FB]_n$ равен $1/\gamma K_a$. Вычисленные из данных рис. 2 значения γK_a приведены на рис. 3 в координатах $\lg(\gamma K_a) - 1/T$. Как видно, в этих координатах зависимость γK_a от температуры трансформируется в прямые линии; вычисленная из наклонов прямых теплота сорбции (так называемая первая дифференциальная теплота сорбции) соста-

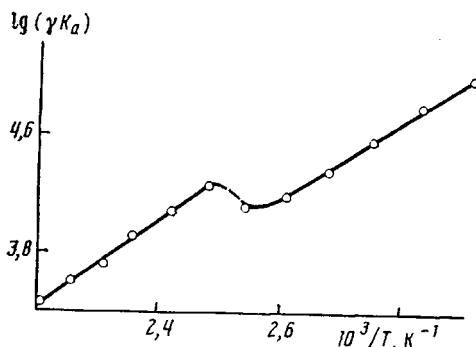


Рис. 3. Зависимость $\lg(\gamma K_a)$ от обратной температуры

вила 50,7 кДж/моль ниже 120° и 56,7 кДж/моль выше 130° , в области плавления ($120-130^\circ$) линейная зависимость $\lg(\gamma K_a)$ от $1/T$ нарушается.

Таким образом, при плавлении полимера общее число (концентрация) центров сорбции не изменяется и лишь незначительно изменяются свойства этих центров, что проявляется в небольшом изменении теплоты сорбции (на 6 кДж/моль). Это хорошо согласуется с представлениями о топологической природе центров сорбции, существующих в неполярных полимерах, в частности в полиолефинах.

Часть центров сорбции может формироваться вокруг концов полимерных цепей, концентрация которых в линейном полимере составляет $2 \cdot 10^3 / M_n = 0,16$ моль/кг, а также вокруг точек ветвлений полимерных цепей.

По-видимому, в рассмотренном случае растворенное вещество не влияло на структуру полимера. Очевидно, когда растворение низкомолекулярной добавки приводит к изменению свойств (пластификации) полимера, механизм сорбции и ее закономерности могут нарушиться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 1. P. 1.
2. Яриев О. М., Аскаров М. А., Джалилов А. Т., Шляпников Ю. А. // Узб. хим. журн. 1978. № 1. С. 42.
3. Endebay J. B. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 106.
4. Barrer R. M., Barrie J. A. // J. Polymer Sci. 1957. V. 23. P. 331.
5. Assink R. A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 9. P. 1665.
6. Sevcik M. D., Shaefer J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 1055.
7. Koros W. J., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 16. № 11. P. 1947.
8. Barrer R. M. // J. Membr. Sci. 1984. V. 18. P. 25.
9. Paco R. J., Datyner A. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1980. V. 18. № 5. P. 1133.
10. Рапорт Н. Я., Шляпников Ю. А., Громов Б. А., Дубинский В. З. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 7. С. 1540.
11. Громов Б. А., Кордунер Н. Е., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 190. № 6. С. 1381.
12. Шляпникова И. А., Марьин А. П., Заиков Г. Е., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1736.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11.III.1986

SORPTION OF PHENYL BENZOATE BY POLYETHYLENE: ON THE NATURE AND STABILITY OF SORPTION CENTRES

Mar'in A. P., Shlyapnikov Yu. A.

Summary

Sorption of phenyl benzoate vapors by HDPE has been studied. The sorption isotherms are described by Langmuir law with the constant sorption limit in the 70-180° range without its change at polymer melting. This fact points out the topological nature of centres sorbing the low-molecular compounds dissolved in a polymer.