

Полученные результаты позволяют рассчитать необходимые геометрические размеры термостатирующей поверхности при заданной скорости проведения процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. 238 с.
2. Ельяшевич Г. К. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1984. 381 с.
3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Энциклопедия полимеров. Т. 1. М., 1972. С. 582.
4. Doi M., Edwards S. F. // The Theory of Polymer Dynamics. Oxford Sci. Publ., 1986. 391 р.
5. Забицкий А. Теоретические основы формования волокон. М., 1979. 503 с.
6. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М., 1967. 599 с.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VIII.1988

УДК 541.64 : 532.77

### РАСТВОРИМОСТЬ АНТИОКСИДАНТОВ В АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДАХ. ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ

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

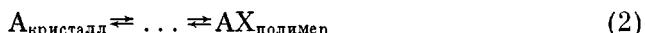
Как было показано в ряде работ [1–3], при растворении низкомолекулярных веществ в полимерах молекулы растворенного вещества (A) занимают некоторые (существовавшие до проникновения этого вещества) центры сорбции, являющиеся заготовками сольватных оболочек для молекул растворенного вещества. Очевидно, при внесении добавок в полимер из растворов в других низкомолекулярных веществах последние могут как занимать эти заготовки, препятствуя растворению, так и перестраивать центры. Такая перестройка может и повысить и понизить число центров, способных сорбировать исследуемое вещество.

При переходе от неполярных полимеров к полярным, например от полиолефинов к алифатическим полиамидам, содержащим полярные группы  $-\text{CONH}-$ , за счет образования водородных связей между этими группами плотность полимера возрастает [4].

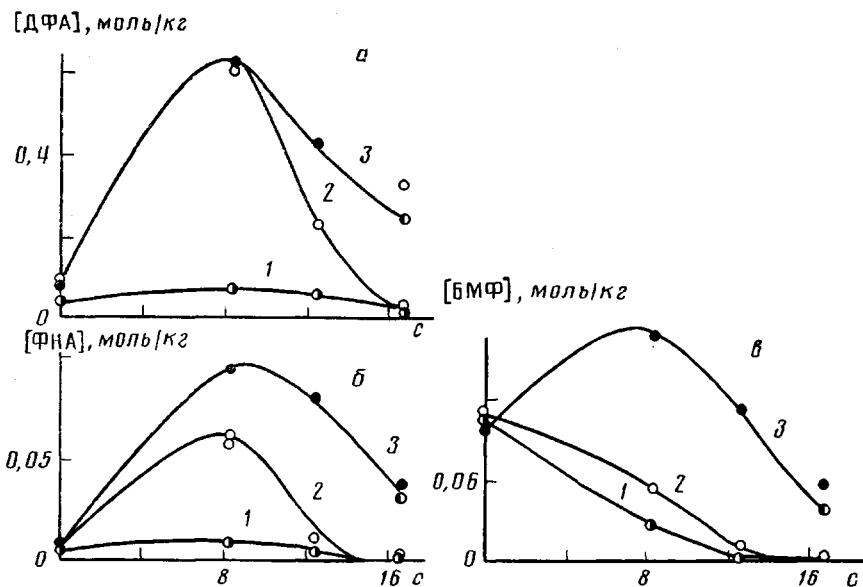
Полярные растворители, проникая в полимер, могут разрушить водородные связи амид – амид, повышая локальную подвижность полимерной матрицы и облегчая перестройку структуры полимера. Кроме того, неполярные растворители могут увеличивать подвижность неполярных (полиметиленовых) участков макромолекул, также способствуя изменению структуры матрицы (пластификация). Поэтому следовало ожидать, что растворители будут влиять на равновесную растворимость (сорбцию) низкомолекулярных веществ, т. е. на равновесие



Сорбция полярных добавок полимерами, содержащими полярные группы, может протекать как по механизму заполнения заготовок, так и по механизму специфического взаимодействия растворенного вещества с полярными группами X [5]



Образование комплексов X – растворитель способствует уменьшению доли полярных групп X, участвующих в сорбции добавки, и, следователь-



Зависимость растворимости ДФА (а), ФНА (б) и БМФ (в) в ПЭ и ПА от содержания полярных групп в полимере при 40°. Окружающая среда — насыщенные пары антиоксидантов (1), гептан (2) и спирт (3); с — число групп — CONH — на 100 атомов углерода

но, уменьшению вклада полярного взаимодействия в растворимость антиоксидантов в полимере.

Указанные эффекты должны привести к сложной зависимости растворимости антиоксидантов в полимере от содержания полярных групп в нем и от природы растворителя.

В настоящей работе изучена растворимость антиоксидантов фенольного и аминного типов в ПЭ и алифатических ПА. Антиоксиданты находились в насыщенных растворах в спирте и гептане, а также в насыщенных парах этих веществ при 40°.

Использовали антиоксиданты 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (БМФ), дифениламин (ДФА) и фенил-β-нафтиламин (ФНА), перекристаллизованные из спирта и гептана, полимеры ПЭВП марки 208 без добавок, ПА-12 ( $M=19\ 500$ ), ПА-610 производства фирмы «Basf», ПА-6 и ПА-6,6 (фирма «Rhone Poulenc») без специальной очистки.

Пленки полимеров толщиной 100–150 мкм готовили из промышленных порошков и гранул прессованием в вакууме при 160–280° с последующим отжигом в вакууме при 100 (ПЭ), 140 (ПА-12) или 180° (ПА-610, ПА-6 и ПА-6,6) в течение 1–1,5 ч. Для определения растворимости пленки выдерживали при 40° в насыщенных растворах антиоксидантов (3–4 сут) или в насыщенных парах этих веществ в отсутствие кислорода (50–60 сут) с последующей экстракцией спиртом и спектрофотометрическим анализом добавок.

Как видно из рисунка, растворимость всех исследованных антиоксидантов изменяется в зависимости от содержания групп —CONH— в полимере. Для аминов она проходит через максимум при концентрации 8,3 групп —CONH— на 100 атомов С (ПА-12). На характер зависимости не влияет наличие низкомолекулярного растворителя и его природа.

Растворимость фенольного антиоксиданта БМФ в полимерах также экстремально меняется с ростом содержания полярных групп в полимере в случае, если сорбция ведется из насыщенного раствора БМФ в полярном спирте, и монотонно снижается в случае неполярного гептана или паров БМФ.

Следует отметить, что степень кристалличности, минимальная у ПА-12, растет как при переходе к ПЭ, так и к ПА-6 (ПА-6,6) [6]. Однако

### Влияние растворителя на растворимость ФНА в ПЭ и ПА-12 при 40°

Полимер	Растворимость (моль/кг) при насыщении из						
	газовой фазы						
	спирта	гептана	без обработки	спирт	спирт+ФНА	гептан	гептан+ФНА
ПЭ	0,051	0,009	0,004	0,004	0,004	0,007	0,007
ПА-12	0,093	0,062	0,009	0,019	0,092	0,003	0,059

уменьшение растворимости БМФ с ростом числа полярных групп в полимере нельзя полностью объяснить только с точки зрения разной объемной доли аморфной фазы полимера. Кроме того, как было показано в работе [7], растворимость низкомолекулярных веществ в неполярных полимерах не зависит от их кристалличности.

Из рисунка также видно, что равновесная растворимость всех добавок в ПА в значительной степени зависит от наличия растворителя и его природы.

Для выяснения механизма влияния растворителя была изучена растворимость спирта и гептана в ПЭ и ПА при 40°, а также растворимость ФНА в ПЭ и ПА-12 после обработки полимеров растворителями и насыщенными растворами ФНА.

Растворимость спирта в ПЭ составляет 0,26% (0,056 моль/кг), а в ПА существенно выше – 8–12% (1,7–2,6 моль/кг). При этом на одну группу  $-\text{CONH}-$  приходится 0,32 молекулы спирта в ПА-12, 0,36 в ПА-6,10 и 0,1 в ПА-6 и ПА-6,6.

Растворимость гептана в ПЭ 5,3% (0,53 моль/кг), а в ПА-12 1,1% (0,11 моль/кг).

Предварительное выдерживание пленок ПЭ в среде спирта (40°, 3 сут) и его удаление при 50–60° в течение 1 ч не влияет на последующую растворимость ФНА в полимере при внесении ФНА через газовую фазу (из его паров). Обработка гептаном в тех же условиях в 1,4 раза увеличивает растворимость ФНА в полимере (таблица).

По другому растворители влияют на растворимость ФНА в ПА-12: после обработки спиртом она увеличивается в 2,1 раза, а после обработки гептаном – уменьшается в 3 раза. Все это свидетельствует о существовании специфического взаимодействия между спиртовыми группами  $\text{OH}$  и амидогруппами полимера, приводящего к нарушению взаимодействия между группами  $-\text{CONH}-$  ПА, при котором как бы разблокируются связанные между собой группы  $-\text{CONH}-$ . В результате структура полимера изменяется.

Примем, что в полимере существуют две группы центров сорбции: сорбционно-активные центры  $Z_a$ , способные сорбировать добавку A, и сорбционно-неактивные центры  $Z_n$ . Растворитель S – пластифицирующий полимер – повышает подвижность сегментов макромолекул в окрестностях центров  $Z_a$  и  $Z_n$  и «размораживает» равновесие



В присутствии низкомолекулярного вещества-добавки A, сорбирующейся центрами  $Z_a$ , равновесие может быть смещено:



В результате обработки полимера чистым растворителем отношение  $[Z_a]/[Z_n]$  приближается к равновесному, что может привести к снижению доли  $Z_a$  и соответственно растворимости A. Растворитель S, одновременно размораживающий равновесие и связывающий часть центров  $Z_a$  в

комплексы  $Z_aS$ , может сдвинуть равновесие в сторону накопления  $Z_a(Z_h \rightleftharpoons Z_a \rightleftharpoons Z_aS)$ . Еще в большей степени сместит равновесие в ту же сторону раствор вещества А (схема (4)).

Действительно, обработка ПА-12 насыщенным раствором ФНА в спирте или гептане приводит к значительному (в 10 и 6,6 раза) увеличению последующей растворимости в «сухом» ПА-12. В ПЭ антиоксидант такого действия не проявляет (таблица).

С точки зрения термодинамики среда, окружающая полимер, не должна влиять на равновесие (1), а наблюдаемые эффекты объясняются проникновением растворителя в полимер и перестройкой его структуры под влиянием растворенного вещества, т. е. они связаны с неравновесностью структуры полимера.

Таким образом, рассмотренные выше экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с теорией, дополненной представлениями об участии полярных групп полимера в сорбции полярных добавок [5] и об облегчении перестройки структурных элементов, существующих в полимере, в присутствии низкомолекулярных растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vieth W. R., Tam R. M., Michaels A. S. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 22. P. 360.
2. Koros W. J., Paul D. R. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1978. V. 17. № 11. P. 1947.
3. Марьин А. П., Шляпников Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 6. С. 471.
4. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.
5. Марьин А. П., Яценко И. В., Авегисян С. Р., Шляпников Ю. А., Акугин М. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 1. С. 159.
6. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 675.
7. Громов Б. А., Кордунер Н. Е., Миллер В. Б., Шляпников Ю. А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 190. № 6. С. 1381.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26.VIII.1988

УДК 541(64+24) : 532.5

## ОЦЕНКА МОЛЕКУЛЯРНО-ВЯЗКОСТНЫХ КОНСТАНТ СЛОЖНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР

Каладзе В. А., Грановская Г. Л., Розиноер Я. М.

При определении молекулярных параметров полимеров с помощью физико-химических методов исследования часто используют константы уравнения Марка — Куна — Хаувинка. Эти константы требуются при расчете средневязкостной ММ, предельного числа вязкости, гидродинамических объемов, фактора разветвленности макромолекул, а также калиброчных параметров в ГПХ-анализе. Гидродинамический объем макромолекулы — важный параметр в ГПХ, так как служит инвариантным параметром для многих полимерных структур.

В работах, посвященных интерпретации данных ГПХ блок-сополимеров, предложено несколько подходов к определению ММР и средних ММ.

Так, в работе [1] для определения ММ предложена зависимость

$$\lg M = p_1' \lg M_1 + p_2' \lg M_2,$$

где  $M$  — ММ блок-сополимера;  $M_1$  и  $M_2$  — ММ компонентов;  $p_1'$ ,  $p_2'$  — весовые доли компонентов ( $p_1' + p_2' = 1$ ).