

ХП-ММА, в котором отсутствуют кислые атомы Н, эти взаимодействия должны иметь характер диполь-дипольных. Действительно, согласно работе [6], эффективный дипольный момент связи С=О заметно выше, чем для связей С-Cl. В тройных сополимерах даже с малым содержанием МАК наблюдается дополнительное упрочнение межцепочных контактов за счет водородных связей с участием карбоксильных групп.

Что касается природы взаимодействия CH_2Cl_2 и CHCl_3 со сложноэфирными и карбоксильными группами двойного и тройных сополимеров ХП, то они, по-видимому, обусловлены образованием водородных связей. Если бы за них были ответственны только диполь-дипольные взаимодействия, то более резкое изменение коэффициентов растворимости наблюдалось бы при переходе от ПБ к ПХП, что не происходит. Водородные связи CH_2Cl_2 и CHCl_3 с карбонильным и эфирным кислородом имеют примерно одинаковую прочность [7, 8]. Более высокие коэффициенты растворимости CH_2Cl_2 в сополимерах, возможно, связаны со взаимодействием обоих атомов Н с карбонильным и эфирным атомами О в заместителе макроцели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овсепян Р. М., Ямпольский Ю. П., Геворкян А. В. // I респ. конф. «Мембранные и мембранные технологии». Т. 4. Киев, 1987. С. 26.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.
3. Braun J.-M., Guillet J. E. // Advances Polym. Sci. 1976. V. 21. P. 108.
4. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Хроматография и термодинамика. Определение физико-химических параметров. Варшава, 1986. С. 185.
5. Калюжный Н. Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1987.
6. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976.
7. Johnston M. D., Gasparro F. P., Kuntz I. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 21. P. 5715.
8. Joesten M. D., Schaad L. J. Hydrogen bonding. N. Y., 1974.

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

Поступила в редакцию
07.02.89

УДК 541(183.12+64)

В. А. Тверской, Н. В. Шевлякова, А. В. Бузин,
А. В. Пебалк, Д. В. Пебалк, В. Н. Серебряков

ВЛИЯНИЕ ВЛАГИ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН

В работе рассмотрено влияние влагосодержания сульфокатионитовых мембран в H^+ -форме на их проницаемость CO_2 . Сравнение изотерм сорбции и данных ЯМР с проницаемостью CO_2 показывает, что высокая скорость массопереноса реализуется лишь при высоких степенях гидратации, когда разрывается сетка гидратных структур вокруг сульфокислотной группы и появляются свободные ОН-группы. «Бесконечный» кластер свободной воды формируется при влагосодержании, соответствующем ~12 молекулам воды на сульфокислотную группу. При влагосодержании до четырех молекул воды на сульфокислотную группу мембрана имеет низкую проницаемость. Эта связанная вода формирует вокруг сульфокислотных групп гидратные оболочки, соединенные друг с другом и с сульфокислотной группой водородными связями и образующие гидроксоний-ионы.

В ряде работ показано, что проницаемость гидрофильных полимеров для растворимых в воде газов зависит от их влагосодержания [1, 2]. Как и при переносе ионов в ионообменных мембранах [3], массоперенос в та-

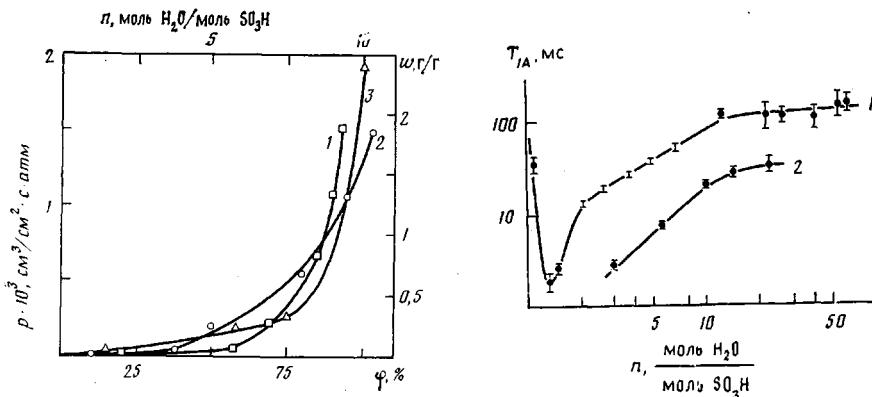


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость P мембраны от относительной влажности газовой смеси φ (1) и влагосодержания мембранны n (2). Показана также изотерма сорбции воды мембранный (3). $\Delta p=110\%$

Рис. 2. Зависимость времени протонной спин-решеточной релаксации воды в полимерной мембране от ее влагосодержания. $\Delta p=157$ (1), 19% (2)

ких набухших гидрофильных мембранах целиком определяется формированием и структурой фазы сорбированной воды, образованием кластеров и ассоциатов воды. Ранее [4] было показано, что в набухших в воде сульфокатионитовых мембранах в H^+ -форме с непрерывной фазой сульфирированного ПС реализуется высокая проницаемость P двуокиси углерода. В настоящей работе рассмотрено влияние влагосодержания сульфокатионитовых мембран в H^+ -форме на P .

Мембранны получены прививочной полимеризацией стирола на пленку ПЭНП [5] с последующим сульфированием пленки серной кислотой [6]. Исследования проведены на мембранных со степенью прививки ПС $\Delta p=19$, 110 и 157%; Δp определена, как масса привитого ПС на 1 г ПЭ. Степень сульфирования соответствует содержанию одной сульфокислотной группы на мономерное звено ПС. Влагопоглощение измеряли на пружинных весах Мак-Бена. Газопроницаемость исследовали хроматографическим методом на газовой смеси CO_2-N_2 (1 : 10 по объему) при 20° с отводом пленетранта гелием. Оба газовых потока имели одинаковую влажность, которую регулировали пропусканием газов через барботеры, наполненные водными растворами солей. Времена T_1 протонной спин-решеточной релаксации измеряли на импульсном ЯМР-релаксометре SXP-400 «Bruker» при 25° с использованием импульсной последовательности $180^\circ-\tau-90^\circ$. Обработку результатов проводили на мини-ЭВМ с использованием программ, записанных на BASIC. Влагосодержание мембран изменяли десорбцией воды в вакууме из образцов, предварительно набухших в воде при комнатной температуре.

Как показано на рис. 1 (кривая 1), при низкой относительной влажности газовой смеси мембрана с $\Delta p=110\%$, в которой реализована сплошная фаза сульфирированного ПС, имеет низкую проницаемость: $P < 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с атм}$, и лишь при влажности газовых потоков 50% и выше происходит ее резкое увеличение. Такой существенный рост P связан с изменением влагосодержания мембранны и должен отражать изменения структуры высокопроницаемой фазы набухшего в воде сульфирированного ПС. Действительно, изотерма сорбции воды сульфокатионитовыми мембранными (рис. 1, кривая 3) имеет вид, характерный для систем, где при высоком парциальном давлении сорбат выделяется в отдельную фазу [7]. Свойства воды в этой фазе мало отличаются от свойств обычной объемной воды, и, как показано в ряде работ по исследованию проницаемости гидрогелей [8, 9], она характеризуется высокими растворимостью и коэффициентом диффузии CO_2 . Это так называемая свободная вода. При низкой относительной влажности ($\leq 70\%$) сорбированная вода связывается сульфокис-

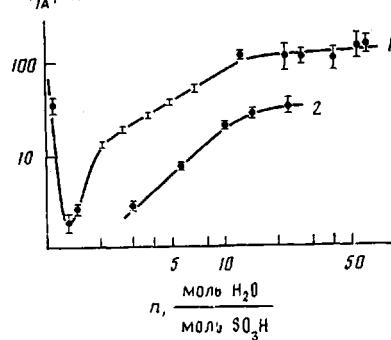


Рис. 2

лотными группами, образуя вокруг них гидратные оболочки. Структура этой связанной воды отличается от структуры свободной воды.

На графике зависимости P от количества молекул n сорбированной воды, приходящихся на сульфокислотную группу, можно видеть две области (рис. 1, кривая 2). Как и следовало ожидать, при низком влагосодержании, когда $n \leq 4$, мембрана имеет низкую P . В сульфокатионитах сорбированная вода образует сложную структуру [10]: вокруг сульфокислотных групп формируются гидратные оболочки из молекул воды, связанных друг с другом и с сульфокислотной группой водородными связями и образующих гидроксоний-ионы. Формирование сетки гидратных структур, непосредственно взаимодействующих с сульфокислотным анионом, завершается при присоединении четырех молей воды и образовании группы H_9O_4^+ , где молекулы воды, окружающие избыточный протон сульфокислотной группы, остаются связанными водородными мостиками с атомами кислорода ионов SO_3^- (связанная вода). При присоединении следующих молекул воды и увеличении степени гидратации сетка гидратных структур разрывается и появляются свободные OH -группы. На этой переходной стадии происходит формирование вторичных гидратных структур, которые непосредственно с сульфокислотными группами не связаны, но испытывают их влияние.

При формировании этой фазы происходит непрерывное изменение структуры воды, что отражается на ее термодинамических, сорбционных, диффузионных и других свойствах. Эта стадия завершается появлением структуры с перекрывающимися гидратными оболочками, т. е. с точки зрения теории переколяции — образованием «бесконечного» кластера. На рис. 1 (кривая 2) видно непрерывное увеличение P мембранны в этом диапазоне влагосодержаний. Изменение P мембранны при изменении ее влагосодержания определяется не только различиями коэффициентов сорбции и диффузии связанной и свободной воды [8], но и формированием свободной водой сплошной фазы, по которой и происходит массоперенос.

Полученные результаты подтверждаются исследованием характера взаимодействия воды с ионогенными группами полимерной матрицы методом ЯМР. Анализ кинетики восстановления продольной намагниченности в полулогарифмических координатах показал, что в диапазоне влагосодержания мембранны $n=1-60$ спин-решеточная релаксация описывается двумя экспонентами. Такой характер зависимости возможен, если предположить, что процесс релаксации связан с двумя фазами, каждая из которых характеризуется своим временем спин-решеточной релаксации (T_{1A} и T_{1B}). Эти параметры определяли путем анализа экспериментальных данных по нелинейному методу наименьших квадратов, при этом отклонение экспериментальных точек от рассчитанных не превышало 10%. Из рис. 2 видно, что изменение времен T_{1A} от влагосодержания мембранны как с высокой Δr (157%), в которой реализована сплошная фаза сульфированного ПС, так и низкой (19%), где фаза сульфицированного ПС дискретная, описываются зависимостями, достигающими предела при $n \geq 12$.

Характер кривых T_{1A} является общим и для некоторых других исследованных ранее ионсодержащих полимеров [11] и связывается с особенностями процессов магнитной релаксации, которые объясняются теорией диполь-дипольной релаксации Бломбергена — Парселла — Паунда [12]. Представляется, что обнаруженные особенности кривой T_{1A} связаны с изменением состояния влаги, т. е. сетки гидратных структур при изменении влагосодержания полимерной мембранны. Независимо от Δr формирование сетки гидратных структур, по-видимому, завершается при влагосодержании $n \approx 12$, когда каждая молекула воды имеет сформировавшееся водоподобное окружение и дальнейшее увеличение влагосодержания не изменяет сетку гидратных структур, происходит накопление свободной воды. Различия величин времен T_{1A} в области запределивания для мембранны с $\Delta r=19$ и 157%, возможно, связаны с образованием в последней гидратных

структур с перекрывающимися гидратными оболочками («бесконечного» кластера). Напротив, в мембранах с низким содержанием сульфирированной фазы образуются структуры с неперекрывающимися гидратными оболочками, следствием чего является ее низкая проницаемость ($P < 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм})$). Как в любой многофазной системе (смесях полимеров, блок- и привитых сополимерах), проницаемость этой мембраны определяется проницаемостью сплошной фазы [13], в данном случае малопроницаемой гидрофобной фазы ПЭ.

Таким образом, можно выделить три диапазона влагосодержания сульфокатионитовых мембран, характеризующихся различной структурой воды в них и, как следствие, различной P : при $n < 4$ молекулы воды непосредственно взаимодействуют с сульфокислотными группами (связанная вода), эта гидратная оболочка имеет низкую P ; при $4 < n \leq 12$ наблюдается переходная область, когда завершается формирование структуры связанной воды, происходит непрерывное изменение ее свойств, P растет во всем диапазоне влагосодержаний; при $n \geq 12$ формируется фаза свободной воды, имеющая высокую P .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamiya Y., Takahashi F. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 7. P. 1945.
2. Rejojo M. F., Leong F.-L. // J. Membr. Sci. 1979. V. 4. № 3. P. 415.
3. Тимашев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 4. С. 930.
4. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Тверской В. А. // Тез. IV Всесоюз. конференции по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 91.
5. Шевлякова Н. В., Дьякова М. Г., Лузина Н. Н., Семенов В. И., Шифрина Р. Р., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 313.
6. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Шифрина Р. Р., Александрова Л. Б., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 590.
7. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М., 1968. С. 229.
8. Higuchi A., Abe M., Koiyama J., Iijima T. // J. Membr. Sci. 1984. V. 21. № 2. P. 113.
9. Higuchi A., Fushimi H., Iijima T. // J. Membr. Sci. 1985. V. 25. № 2. P. 117.
10. Цундель Г. // Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972. 404 с.
11. Blaedel W. J., Brower L. E., James T. L., Noggle J. H. // Analyt. Chem. 1972. V. 44. N 6. P. 982.
12. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. 551 с.
13. Tanaka A., Tagaki S., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. В. 6. № 8. С. 585.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13.02.89

УДК 541.64

А. П. Марьин, А. С. Рабинович, Ю. А. Шляпников

О ПОТЕРЯХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК ПОЛИЭТИЛЕНОМ В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Изучены потери фенил- β -нафтиамина и 2,6-ди-*тет*-бутил-4-метил-фенола пленками ПЭ в природных условиях: в воде, в грунте и на открытом воздухе. Показано, что изменение остаточной концентрации добавок в полимере от времени описывается уравнением первого порядка. Экспериментальные данные сопоставляются с расчетными.

Низкомолекулярные вещества, внесенные в полимер в качестве стабилизаторов, красителей и пластификаторов, могут переходить из этого полимера в окружающую среду, что способствует изменению свойств и