

5. Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2758.
6. Дашевский Л. И., Кавун С. М., Лыкин А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 3. С. 216.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
15.02.90

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64:539.3

© 1990 г. М. К. Курбаналиев, В. Ф. Лобанцова, Н. Н. Киселева

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПРЯЖЕННЫХ ПЛЕНОК НИТРОНА

Исследована кинетика набухания пленок нитрона, подвергнутых действию растягивающего напряжения в воде и водных растворах окислителей при разных температурах. Показано, что коэффициенты диффузии и постоянная набухания в исследованных средах практически не меняются при увеличении приложенного напряжения, а сорбция марганца возрастает. Влияние напряжения на скорость сорбции марганца полимером увеличивается с повышением температуры.

Создание новых сорбционных материалов, способных селективно извлекать определенные элементы из различных растворов, является весьма актуальной задачей.

Исследование свойств и структуры полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, с целью выяснения возможности применения их в качестве потенциальных сорбентов посвящены работы [1–3], авторы которых впервые установили корреляцию между механическими и адсорбционными свойствами полимерных материалов.

В этой связи представляло интерес исследовать влияние растягивающего напряжения на кинетику набухания пленок нитрона в воде, водных растворах перманганата и бихромата калия, а также кинетику сорбции металлов полимером при разных температурах.

Пленки нитрона получали путем полива 5%-ного раствора в ДМФА на специальную подложку с последующим высушиванием пленки при 313 К. Остаток растворителя в полимерных пленках контролировали методом ИК-спектроскопии. Образцы для исследования вырубали в виде лопаток с размерами рабочей части 22×6 мм и полосок 40×10 мм. Набухание пленок нитрона, подвергнутых одноосному растяжению на машине Журкова, проводили в воде и в водных растворах бихромата и перманганата калия [4]. Сорбцию ионов марганца нитроном определяли фотометрически после сжигания пленок в соответствии с методикой [5]. По кинетическим кривым набухания рассчитывали постоянную набухания  $k$  и коэффициент диффузии  $D$  [6].

Проведенные исследования показали, что кинетические кривые набухания в воде и в растворе бихромата калия идентичны и соответствуют так называемому псевдонармальному типу, характеризующему ограниченное набухание [6]. Как видно из рис. 1, у ненапряженного полимера в первые 2 ч увеличение степени набухания незначительно и носит прямолинейный характер. Насыщение достигается через 4 ч и не превышает 5% от массы.

Под воздействием растягивающего напряжения увеличивается предельная степень набухания до 9% при 293 К, до 10% при 303 К и до 14%

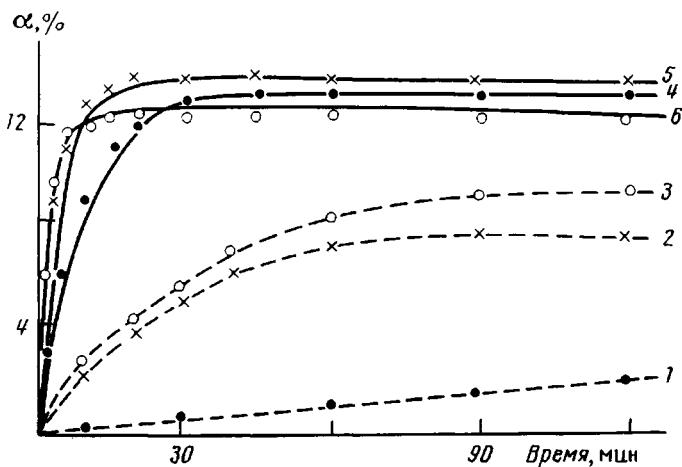


Рис. 1. Зависимость степени набухания пленок нитрона в 0,1 м. растворе бихромата калия от времени: 1–3 – 293 К, 4–6 – 323 К.  $\sigma=10$  (2, 5)  
и 15 МПа (3, 6); 1, 4 – ненапряженные пленки

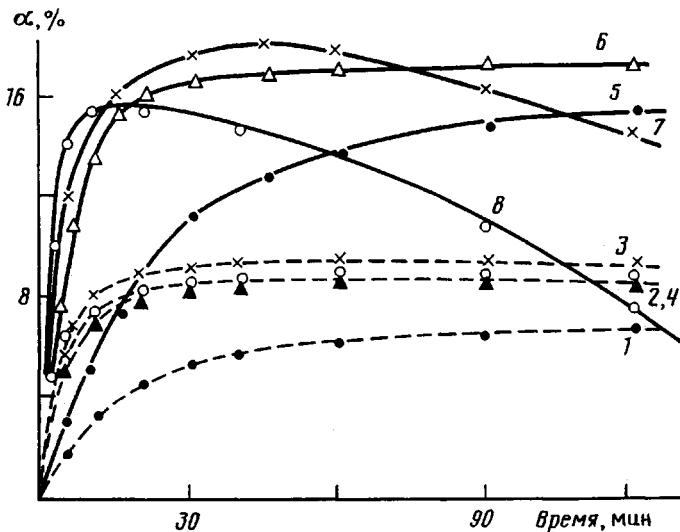


Рис. 2. Зависимость степени набухания пленок нитрона в 0,1 м. растворе перманганата калия от времени: 1–4 – 293 К, 5–8 – 313 К.  $\sigma=5$   
(2, 6), 10 (3, 7) и 15 МПа (4, 8); 1, 5 – ненапряженные пленки

при 323 К, а время насыщения при тех же температурах сокращается до 1 ч, 30 мин и 10–20 мин соответственно. Вероятно, это можно объяснить ростом размеров пор и количества микротрещин в полимерах под воздействием растягивающего напряжения, специфическая структура которых исследована в работах [7, 8] методом электронной микроскопии. Показано, что возникновение и рост микротрещин при деформировании полимеров в адсорбционно-активных жидкых средах приводит к избытку межфазных поверхностей раздела или к увеличению свободного объема полимера [9]. Однако рост размеров микротрещин при увеличении напряжения приводит к некоторому снижению предельного набухания за счет возрастания роли десорбционных процессов и частичного вымывания низкомолекулярных фрагментов полимера как имеющихся до испытания, так и образующихся в результате последнего, скорость которых возрастает с увеличением температуры. Кроме того, уменьшение степени набухания может быть связано с межмолекулярным взаимодействием молекул

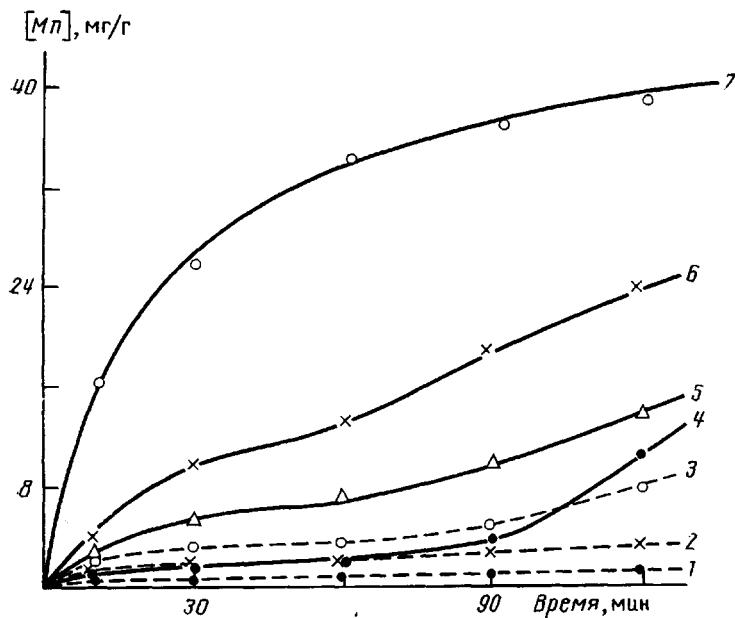


Рис. 3. Зависимость сорбции марганца пленками нитрона из 0,1 м. раствора  $\text{KMnO}_4$  от времени: 1-3 – 293 К, 4-7 – 313 К.  $\sigma = 10$  (2, 6), 15 (3, 7) и 5 МПа (5); 1, 4 – ненапряженные пленки

полимера между собой или с образованием металлокомплексного соединения с сетчатой структурой [10, 11]. Вероятно, в растворе перманганата калия, как видно из рис. 2, преобладает второй процесс, так как уже при 293 К наблюдается снижение степени набухания при  $\sigma = 15$  МПа (кривая 4). Рост температуры до 303 К снижает порог напряжений до  $\sigma = 10$  МПа. Ход кинетических кривых при этом соответствует ограниченному набуханию, а величина предельного набухания возрастает до 12% при  $\sigma = 5$  МПа и снижается до 10,8% при  $\sigma = 15$  МПа.

#### Зависимость постоянной набухания $k$ и коэффициента диффузии $D$ от температуры и приложенного напряжения для пленок нитрона в различных средах

$\sigma$ , МПа	$k \cdot 10^3$ при $T$ , К			$D \cdot 10^9$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) при $T$ , К		
	293	303	323 *	293	303	323
В воде						
0	0,9	0,4	1,5	1,8	5,5	-
5	1,0	0,6	1,0	1,2	4,4	-
10	0,5	0,8	1,6	1,3	6,5	-
15	0,6	2,0	1,7	1,9	2,2	-
В 0,1 м. растворе $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$						
0	0,1	0,6	1,8	0,7	3,3	3,5
5	0,7	1,3	1,1	1,0	3,0	3,2
10	0,5	1,8	3,3	0,8	3,1	4,2
15	0,6	0,8	6,2	0,9	4,5	1,8
В 0,1 м. растворе $\text{KMnO}_4$						
0	0,4	0,6	1,7	0,9	4,0	5,8
5	1,3	1,1	2,0	1,9	4,2	-
10	3,3	3,2	5,4	1,9	4,1	-
15	1,1	2,5	5,0	1,2	4,0	-

\* В растворе  $\text{KMnO}_4$  температура 313 К.

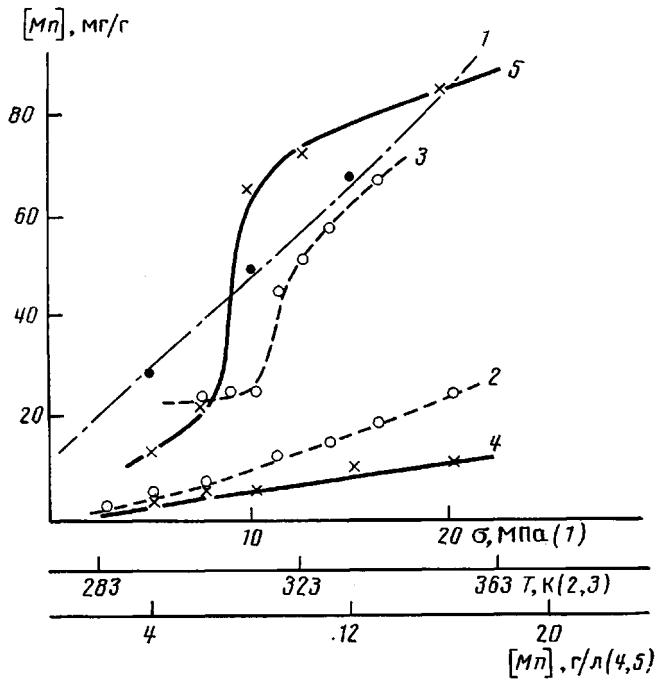


Рис. 4. Зависимость сорбции марганца из 0,1 м. раствора в течение 1 ч от напряжения (1), температуры (2, 3) и концентрации перманганата калия (4, 5) в ненапряженных (2, 4) пленках нитрона и при напряжении 10 МПа (3, 5)

Дальнейшее увеличение температуры до 313 К меняет ход кривых набухания в растворе  $\text{KMnO}_4$ , на экстремальный при напряжении выше 5 МПа, что можно объяснить окисляющей способностью перманганата калия, приводящей к ускорению деструктивных процессов в полимере с образованием низкомолекулярных фракций, вымываемых из полимера. При 323 К скорость деструктивных процессов полимера в растворе  $\text{KMnO}_4$  увеличивается настолько, что невозможно получить кинетические кривые набухания вследствие очень быстрого (<10 с) разрыва образца.

Долговечность образцов в исследованных средах уменьшается в ряду воздух > вода > бихромат калия > перманганат калия.

В настоящей работе установлено, что в местах разрыва, а также по краям трещин у напряженных пленок нитрона в среде перманганата калия окраска более интенсивна. В ранее проведенных работах [12] было установлено, что интенсивность окраски пленок связана с количеством сорбированного марганца.

Представленная на рис. 4 (кривая 1) зависимость количества сорбированного нитроном марганца от величины растягивающего напряжения в исследованном интервале имеет прямолинейный характер. Зависимость же сорбции марганца от температуры, представленная на рис. 3, кривыми 2 и 3, а также зависимость сорбции марганца от концентрации раствора перманганата калия (кривые 4, 5) имеют для напряженного полимера S-образный характер и прямолинейный для ненапряженного. Постоянные набухания и коэффициенты диффузии в системах нитрон – вода, нитрон – водный раствор бихромата калия незначительно увеличиваются с ростом температуры и практически не зависят от напряжения (таблица).

Кинетические кривые сорбции марганца, приведенные на рис. 4, также имеют S-образный характер. Наличие горизонтального участка на кривых 1–6 и его уменьшение с ростом приложенного напряжения определяются

скоростью диффузии ионов марганца в полимер. С повышением температуры возрастает скорость диффузии ионов металла в полимер, а увеличение нагрузки приводит к росту скорости сорбции марганца нитроном, вследствие чего вид кинетической кривой 7 на рис. 4 меняется.

В среде  $\text{KMnO}_4$  коэффициент диффузии также не зависит от напряжения, а увеличивается лишь с ростом температуры. Постоянная набухания  $k$  возрастает до  $\sigma=10$  МПа, а при  $\sigma=15$  МПа несколько уменьшается. Это снижение величины постоянной набухания подтверждает предположение об образовании сетчатой структуры полимера.

Таким образом, в воде и в водном растворе бихромата калия кинетика набухания пленок нитрона одинакова и соответствует механизму ограниченного набухания в инертных средах: предельная степень набухания и скорость насыщения незначительно возрастают при увеличении напряжения и температуры.

В растворе перманганата калия кинетика набухания пленок нитрона осложнена окислением полимера, причем с увеличением температуры и растягивающего напряжения процесс окисления играет все большую роль, возрастает при этом и скорость сорбции марганца нитроном. По-видимому, марганец осаждается на волокнах и пленках нитрона в виде его окислов. S-образный характер сорбционных кривых для марганца свидетельствует о диффузионном механизме процесса.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинов В. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1978. 230 с.
2. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Р. М., 1978. 6 с.-Деп. в ВИНТИ 29.09.78, № 3130.
3. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. М., 1978. 8 с.-Деп. в ВИНТИ 29.09.78, № 3129.
4. Рафиков С. Ф., Сюй Цзи-пин// Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 1. С. 56.
5. Булатов М. И., Калинкин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1968. 382 с.
6. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
7. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф.// Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
8. Алекскеров А. Г., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.// Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2121.
9. Ратнер С. Б. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 680.
10. Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 9. С. 1568.
11. Постоева М. Е., Уразовский С. С., Карпухин П. П. // Хим. волокна. 1965. № 4. С. 190.
12. Курбаналиев М. К., Лобанцова В. Ф., Табаров С. Х., Киселева Н. Н., Менчев Ю. Г., Васина Г. В., Низамидинов С. Н., Бахус Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 289.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
28.02.90