

УДК 541(183+64)

## ОБРАЗОВАНИЕ И ГИБЕЛЬ ЦЕНТРОВ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ИЗОТАКТИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

© 1994 г. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4*

Поступила в редакцию 11.11.93 г.

При растворении фенилбензоата в расплаве изотактического ПП при достаточно высокой концентрации добавки структура полимера перестраивается: в нем возникают дополнительные центры сорбции, способные также сорбировать другие низкомолекулярные вещества. При температурах до 60°C эти центры сохраняются в полимере и после удаления из него фенилбензоата, однако исчезают при нагревании выше 80°C.

### ВВЕДЕНИЕ

Существует большое число экспериментальных данных о том, что в основе центров сорбции низкомолекулярных веществ в неполярных полимерах лежат узлы и переплетения полимерных цепей [1 - 3], которые оказываются устойчивыми даже в расплаве полимера. Сам процесс сорбции низкомолекулярного вещества A некоторым центром сорбции  $Z_i$  можно рассматривать как образование комплексов  $AZ_i$  по схеме



где A – подвижные, существующие в виде истинного раствора молекулы, связанные с концентрацией вещества A в окружающей среде  $[A]_c$  соотношением  $[A] = \gamma_a [A]_c$  (т.е. законом Генри).

Отсюда изотерма сорбции может быть записана следующим образом [2, 3]:

$$[A]_n = [A] + \sum_{i=1}^n \frac{K_{ai} \gamma_a [Z_i] [A]_c}{1 + K_{ai} \gamma_a [A]_c}. \quad (2)$$

Выражение (2) неудобно для практического применения, так как содержит большое число коэффициентов, определить которые экспериментально не представляется возможным. Как было показано в работах [2, 3], формула (2) может быть с достаточной точностью аппроксимирована более простым выражением

$$[A]_n \approx \frac{\gamma_a K_a [Z_a] [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c}, \quad (3)$$

где  $[Z_a] = \sum [Z_i]$  – суммарная концентрация центров, участвующих в сорбции вещества A;  $K_a$  – некоторое среднее значение  $K_{ai}$  для центров, сорбирующих A [2, 3]. Формула (3) позволяет

экспериментально определить значения  $[Z_a]$  и  $K_a$ . Для этого экспериментального определения зависимость  $[A]_n$  от  $[A]_c$  строится в координатах  $1/[A]_n - 1/[A]_c$ . Преобразуя выражение (3), находим

$$\frac{1}{[A]_n} = \frac{1}{[Z_a]} + \frac{1}{\gamma_a K_a [Z_a]} \frac{1}{[A]_c}, \quad (4)$$

откуда следует, что изотерма сорбции в этом случае трансформируется в прямую линию, наклон которой равен  $1/\gamma_a K_a [Z_a]$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $1/[Z_a]$ .

В работе [4] было показано, что концентрация центров, сорбирующих вещество A, является однозначной убывающей функцией молекулярного объема или, если это вещество не содержит тяжелых атомов, его ММ:

$$[Z_a] = [Z]_o \exp(-\kappa M_a). \quad (5)$$

Формула (5) может быть выведена в предположении, что центры сорбции формируются при осаждении полимера из его раствора в мономере или другом растворителе.

Очевидно, образование элемента свободного объема  $V_i$  требует затраты некоторого количества энергии  $\epsilon_i$ . Примем, что эта энергия прямо пропорциональна величине этого объема, т.е.

$$\epsilon_i = qV_i. \quad (6)$$

Согласно закону Больцмана, вероятность возникновения некоторой структуры  $Z_i$ , требующей затраты энергии  $\epsilon_i$ , пропорциональна величине  $\exp(-\epsilon_i/kT_f)$ , где  $k$  – константа Больцмана, а  $T_f$  – температура формирования структуры  $Z_i$ . Полагая, что величина элемента свободного объема, содержащегося в центре  $Z_a$ , сорбирующем A, связана с объемом молекулы этого вещества

коэффициентом пропорциональности  $\beta$  ( $\beta \approx 1$ ), находим

$$\epsilon_a = \beta q V_a, \quad (7)$$

откуда следует

$$[Z_a] = [Z]_0 \exp(-\beta q V_a / kT_f). \quad (8)$$

Плотность веществ, состоящих из атомов С, N, O и H, в твердом состоянии близка между собой и составляет  $\rho \approx 1.1 \pm 0.1$ ,  $V_a \approx M/\rho$ . Отсюда, положив  $\beta q/kT_f \rho = \kappa$ , получаем формулу (5).

Величина  $q = \epsilon_i/V_i$ , которая в рассматриваемом нами случае, когда  $\epsilon_i$  пропорционально  $V_i$ , совпадает с  $\Delta\epsilon_i/\Delta V_i$ , имеет размерность давления. Если образующийся элемент свободного объема  $\zeta_i$  заполнен низкомолекулярным веществом, например растворителем, из которого высаживается полимер, то очевидно, величина энергии  $\epsilon_i$  определяется разностью энергий физических связей полимер–полимер и образовавшихся связей полимер–растворитель, т.е. зависит от природы вещества, заполняющего этот элемент.

Рассмотрим индивидуальный элемент нарушения порядка  $\zeta_i$ , объем которого  $V_i < \beta V_a$ . В твердом полимере этот элемент не будет участвовать в сорбции вещества A, однако в расплаве, когда становится возможной перестройка центров, а концентрация истинно растворенного вещества A достаточно велика, так что его осмотическое давление  $p_a = RT[A]$  превышает  $q = \Delta\epsilon_i/\Delta V_i$  ( $p_a > q$ ), величина объема увеличится до  $\beta V_a$ . Этот процесс можно записать в форме



В отличие от центров  $Z_a$ , “естественный” объем которых превышает  $\beta V_a$ , перестроенные “искусственные” центры обозначили  $Z_a^*$ .

“Заморозив” центры и удалив из полимера растворенное в нем вещество A, мы получим новое состояние полимера, которое будет характеризоваться повышенной концентрацией центров, сорбирующих вещество A и близкие к нему по размеру молекулы других низкомолекулярных веществ. Следовало ожидать, что при нагреве полимера эти искусственные центры исчезнут.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали изотактический ПП производства фирмы “Himont” (США) с  $M_w = 1.64 \times 10^5$  и с широким ММР ( $M_w/M_n = 38$ ), отмытый гептаном от атактической фракции, низкомолекулярные вещества: фенилбензоат (ФБ), перекристаллизованный из этанола и гептана, а также дифениламин, фенил- $\beta$ -нафтиламин и дibenзилсульфид. Образцы ПП готовили в виде пленок толщиной 50 мкм прессованием чистого ПП и его смесей с ФБ между пластинами из нержавеющей стали при 230–240°C в атмосфере азота. Для количествен-

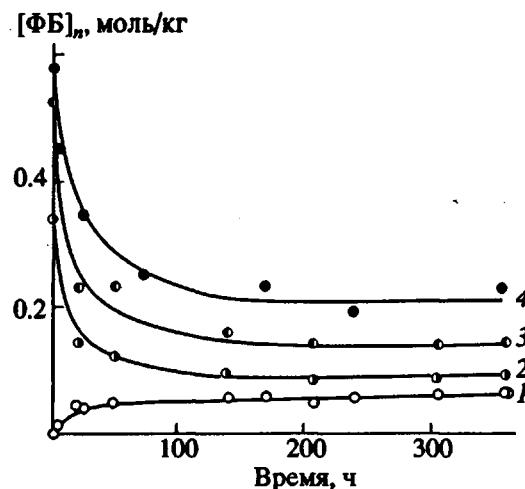


Рис. 1. Изменение концентрации ФБ в чистом ПП (1) и в ПП, насыщенном этим веществом при 240°C до концентрации 0.34 (2), 0.53 (3) и 0.58 моль/кг (4) в ходе нагревания в насыщенных парах ФБ при 40°C.

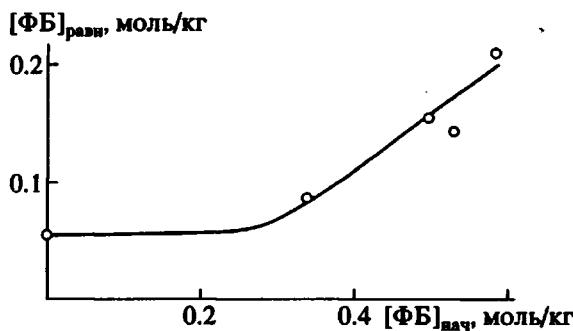


Рис. 2. Равновесная концентрация ФБ в ПП при 40°C как функция его начальной концентрации, полученной насыщением при 240°C.

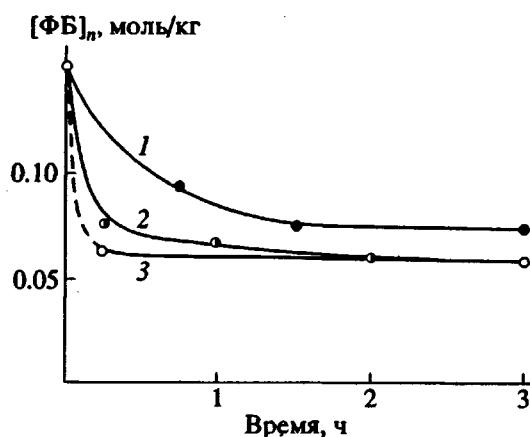


Рис. 3. Изменение растворимости ФБ в ПП, приготовленном из расплава, содержащего 0.5 моль/кг ФБ, в зависимости от времени отжига при 80 (1), 100 (2) и 120°C (3). Растворимость измеряли при 40°C.

Растворимость ФБ и других низкомолекулярных веществ в ПП до и после обработки ФБ (0.5 моль/кг, 40°C)

Вещество	Без обработки	После обработки
Фенилбензоат	0.055	0.15
Дифениламин	0.11	0.27
Дибензилсульфид	0.35	0.83
Фенил-β-нафтиламин	0.008	0.032

ного определения добавок последние извлекались из образцов изопропанолом (две последовательные экстракции по 24 ч при 40°C) и анализировали спектрофотометрически. Все эксперименты, требующие нагревания полимера, проводились в отсутствие кислорода.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение концентрации ФБ в образцах ПП, приготовленных прессованием без ФБ и с разными концентрациями ФБ, в ходе нагревания в атмосфере насыщенных паров ФБ при 40°C. Из-за высокой летучести ФБ при 240°C его начальные концентрации в ПП не совпадали с расчетными. В этих экспериментах образцы выдерживали разные промежутки времени (до 360 ч) в запаянных ампулах, содержащих значительный избыток ФБ в виде кристаллов.

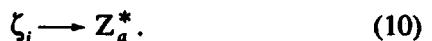
Как видно из рис. 1, концентрация ФБ в чистом ПП росла, достигая через 100 - 150 ч предела, равного 0.055 моль/кг. В то же время концентрация ФБ в образцах, приготовленных из порошков, содержащих 0.4; 0.6 и 0.8 моль/кг ФБ (начальные концентрации 0.34; 0.53 и 0.58 моль/кг), снижалась, достигая в каждом случае своего предела, значительно превышающего предел для чистого ПП, равного растворимости ФБ в необработанном полимере.

Можно думать, что в условиях наших опытов, когда образцы постоянно находятся в атмосфере насыщенных паров ФБ, не весь ФБ извлекается из ПП. Однако опыты, в которых ФБ извлекали из образца с начальной концентрацией 0.5 моль/кг испарением в вакууме (60°C) или отмывкой изо-

пропанолом (40°C), показали, что при повторном насыщении этого полимера фенилбензоатом концентрация последнего заметно превышала равновесную концентрацию для образцов, приготовленных прессованием чистого ПП, и составляла 0.15 моль/кг при 40°C.

Зависимость предельной концентрации ФБ в ПП от начальной концентрации ФБ в образце приведена на рис. 2. Там же нанесена точка, полученная при повторном насыщении отмытого образца.

Нагрев образцов, приготовленных прессованием смеси ПП с ФБ, до 80 - 120°C, приводит к быстрому снижению растворимости ФБ, достигающей величины растворимости этого вещества (0.055 моль/кг) в необработанном ПП (рис. 3). Таким образом, повышение растворимости ФБ в ПП, приготовленном прессованием смеси ПП с ФБ, можно объяснить протеканием в прессуемом расплаве процесса (9), при котором элементы нарушения порядка, нормально не сорбирующие ФБ, перестраиваются в неравновесные структуры  $Z^*$ .



Структуры  $Z_a^*$  могут сорбировать не только ФБ, участвовавший в их формировании, но и другие низкомолекулярные вещества (таблица).

Таким образом, при обработке расплава изотактического ПП низкомолекулярным веществом в нем создаются неравновесные структуры, сохраняющиеся после охлаждения расплава и служащие дополнительными центрами сорбции низкомолекулярных веществ. При сравнительно мягком нагреве обработанного таким образом ПП эти структуры исчезают.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпников Ю.А. // Хим. физика. 1993. Т. 11. № 9. С. 1291.
2. Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 8. P. 623.
3. Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 8. P. 629.
4. Gedraitite G.B., Mar'in A.P., Shlyapnikov Yu.A. // Eur. Polym. J. 1989. V. 25. № 1. P. 39.

# Formation and Elimination of Centers of Sorption of Small Molecules in Isotactic Polypropylene

N. N. Kolesnikova and Yu. A. Shlyapnikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow 117977, Russia*

**Abstract** – At sufficient high amount of phenyl benzoate dissolved in the melt of isotactic polypropylene, the structure of the polymer changes. New additional centers of sorption arise which are capable to adsorb other low-molecular compounds. At temperatures below 60°C these centers remain in the polymer even if phenylbenzoate is removed; however, they disappear at temperatures higher than 80°C.