

УДК 541(183+64)

СОРБЦИЯ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА ИЗОТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ. ПЕРЕСТРОЙКА ЦЕНТРОВ СОРБЦИИ

© 1995 г. Н. Н. Колесникова, Ю. А. Шляпников

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

Поступила в редакцию 15.03.94 г.

Исследовано изменение сорбционных свойств изотактического полипропилена при растворении в его расплаве фенил- β -нафтиламина. Из-за медленности процессов релаксации, протекающих при температурах до 40 - 60°C, в полимере после удаления из него растворенного вещества сохраняются элементы сольватных оболочек, сформировавшихся при его растворении. Эти элементы более стабильны, чем образующиеся при растворении вещества меньшей молекулярной массы, фенилбензата, однако при нагревании полимера в отсутствие низкомолекулярного вещества структурные изменения исчезают (медленно при 80 и быстро при 100°C).

Как было показано в наших работах [1, 2], растворимость низкомолекулярного вещества (например, антиоксиданта) в твердом полимере является функцией его концентрации в расплаве этого полимера, причем "память" об этой концентрации сохраняется и после удаления растворенного вещества. Было высказано предположение о том, что носителями "памяти" являются устойчивые элементы нарушения ближнего порядка в расположении полимерных цепей, перестроившиеся под влиянием высокой концентрации растворенного вещества и превратившиеся в "пустые сольватные оболочки" после его экстракции. В настоящей работе мы продолжили эти исследования, выбрав в качестве растворенного вещества антиоксидант фенил- β -нафтиламин, и изучили не только образование, но и гибель новообразованных структур.

Использовали изотактический полипропилен (ИПП) ($M_w = 164\ 400$, широкое ММР, $M_w/M_n = 38$), отмытый гептаном от атактической фракции, и фенил- β -нафтиламин (ФНА), $T_{\text{пп}} = 108^\circ\text{C}$. Образцы готовили, смешивая ИПП с навеской ФНА и нагревая до 230 - 240°C с последующим прессованием до толщины ~0.005 см. Растворимость ФНА измеряли, нагревая образцы ИПП в вакуумированных запаянных ампулах, содержащих избыток ФНА, в течение 190 ч; для определения изотерм сорбции образцы выдерживали в растворах ФНА в гептане при 40°C. ФНА для анализа экстрагировали из образцов гептаном в течение 48 ч; концентрацию определяли спектрофотометрически.

На рис. 1 показано изменение концентрации ФНА в образцах ИПП, содержащих разные

начальные концентрации ФНА, растворенного в них при высокой температуре, а также в чистом ИПП. Опыты проводили в запаянных ампулах, содержащих избыток кристаллического ФНА. Как видно, концентрация ФНА в чистом ИПП растет, а в предварительно насыщенном – убывает, однако предельная величина, к которой стремится концентрация ФНА в ИПП, зависит от его начальной концентрации в расплаве.

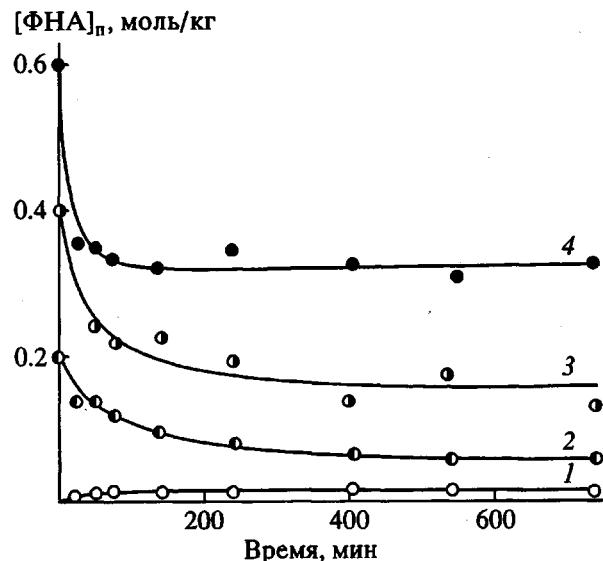
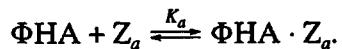


Рис. 1. Изменение концентрации ФНА в ИПП в атмосфере насыщенных паров этого вещества. Начальная концентрация ФНА 0 (1), 0.2 (2), 0.4 (3) и 0.6 моль/кг (4). $T = 40^\circ\text{C}$.

Изотермы сорбции ФНА из его растворов в гептане исходным (необработанным) ИПП и ИПП, в котором был растворен ФНА (0.6 моль/кг), заметно различаются (рис. 2). В обоих случаях изотермы носят лэнгмюровский характер, т.е. могут быть описаны формулой [3]

$$[\text{ФНА}]_{\text{n}} = \frac{K_a \gamma_a [Z]_a [\text{ФНА}]_{\text{p}}}{1 + K_a \gamma_a [\text{ФНА}]_{\text{p}}}, \quad (1)$$

где $[\text{ФНА}]_{\text{n}}$ – концентрация ФНА в полимере; $[\text{ФНА}]_{\text{p}}$ – в растворителе; $[Z_a]$ – концентрация центров, сорбирующих ФНА; γ_a – коэффициент распределения истинно растворенных молекул ФНА между полимером и растворителем; K_a – константа равновесия взаимодействия истинно растворенных молекул ФНА, находящихся в полимере, с центрами сорбции:



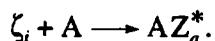
В координатах $1/[\text{ФНА}]_{\text{p}}$ – $1/[\text{ФНА}]_{\text{n}}$ кривые, описываемые формулой (1), трансформируются в прямые линии, отсекающие на оси ординат отрезки, равные $1/[Z_a]$:

$$\frac{1}{[\text{ФНА}]_{\text{n}}} = \frac{1}{[Z_a]} + \frac{1}{K_a \gamma_a [Z_a]} \frac{1}{[\text{ФНА}]_{\text{p}}}. \quad (2)$$

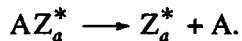
Таким образом, изотермы сорбции низкомолекулярного вещества полимером позволяют определить значения $[Z_a]$ и $K_a \gamma_a$.

Как видно из рис. 2, найденные экспериментально изотермы сорбции ФНА полимером действительно трансформируются в прямые линии в координатах формулы (2): $1/[\text{ФНА}]_{\text{p}}$ – $1/[\text{ФНА}]_{\text{n}}$. Вычисленные из данных рис. 2б. с использованием метода наименьших квадратов значения $[Z_a]$ и K_a следующие: $[Z_a] = 2.3 \times 10^{-2}$ моль/кг, $\gamma_a K_a = 101$ л/моль в необработанном ИПП и $[Z_a] = 12.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $\gamma_a K_a = 32$ л/моль в приготовленном из расплава, содержащего 0.6 моль/кг ФНА.

Итак, при внесении в расплав полимера достаточно высоких концентраций растворенного вещества концентрация центров, сорбирующих данное вещество, возрастает, а константа равновесия сорбции снижается: "искусственные" центры сорбции оказываются менее удобными, чем "естественные", существующие в необработанном полимере. Процесс перестройки центров сорбции может быть представлен следующим образом:



После удаления растворенного вещества A



При этом новообразованные центры Z_a^* сохраняются.

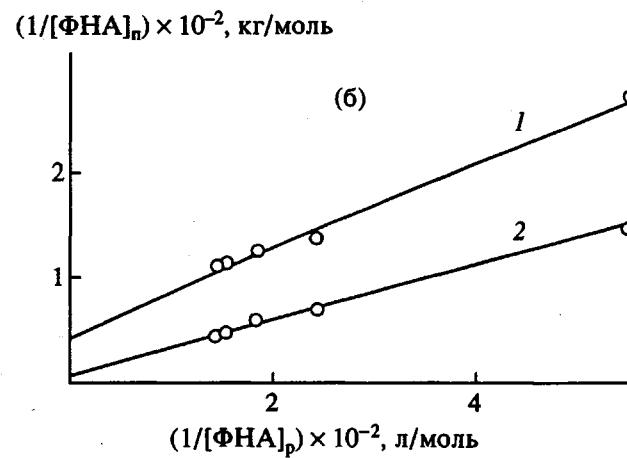
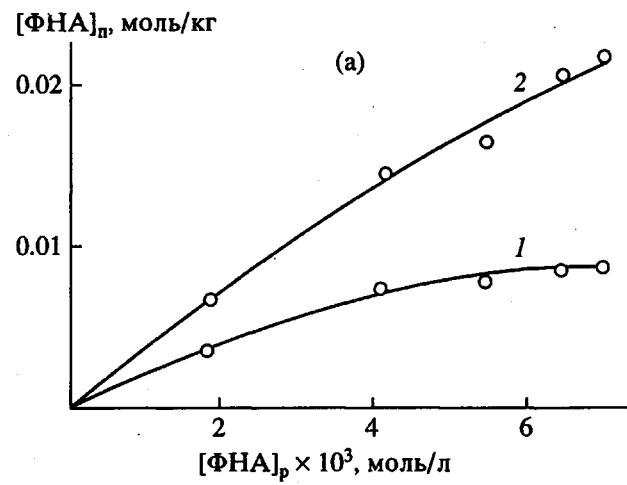


Рис. 2. Изотермы сорбции ФНА обычным ИПП (1) и образцом ИПП, приготовленным из расплава, содержащего 0.6 моль/кг ФНА (2) (а) и их анаморфозы в обратных координатах (б). $T = 40^\circ\text{C}$.

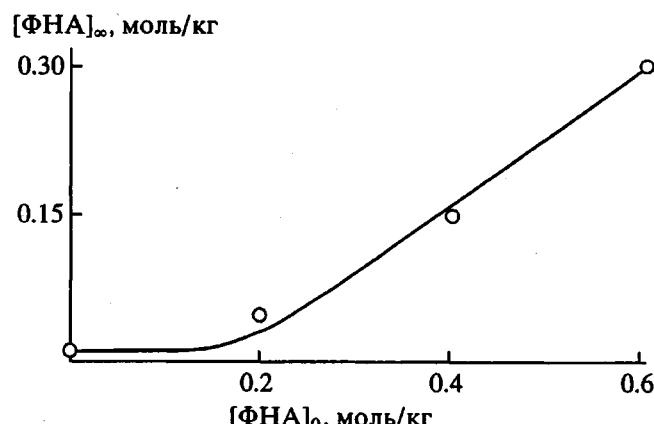


Рис. 3. Зависимость предельной концентрации ФНА в ИПП при 40°C от его начальной концентрации в расплаве.

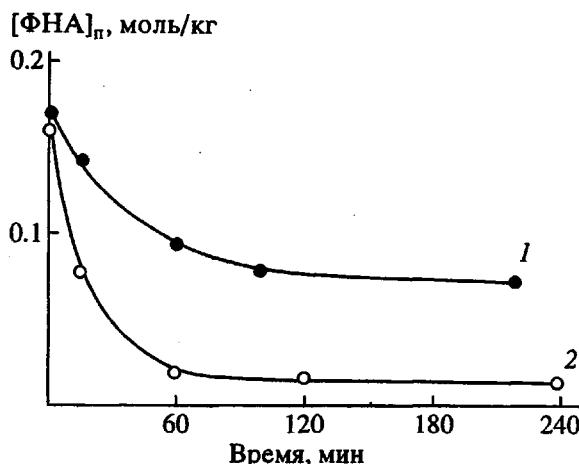


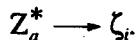
Рис. 4. Зависимость растворимости ФНА, измеренной при 40°C, от продолжительности нагревания образца в вакууме при 80 (1) и 100°C (2). Образцы приготовлены из расплава, содержащего 0.6 моль/кг ФНА.

Следует отметить, что растворитель (гептан), сорбируясь теми же центрами Z_a , уменьшает концентрацию центров, сорбирующих ФНА [4], однако при тех температурах, при которых концентрация ФНА в парах над полимером становится достаточной для ее надежной регистрации (80 - 100°C), новообразованные центры Z_a^* , как будет показано ниже, нестабильны.

Зависимость растворимости ФНА в ИПП от его концентрации в расплаве показана на рис. 3. По-видимому, для создания дополнительных центров сорбции необходимо, чтобы осмотическое давление растворенного вещества превысило некоторый минимум, равный $p_{\min} = \Delta\varepsilon_i / \Delta V_i$, где

ε_i – энергия образования элемента объема V_i , занятого растворенным веществом [2].

При нагревании образцов ИПП, приготовленных из расплава, содержащего ФНА, который был затем удален из ИПП экстракцией спиртом, до 80°C или выше растворимость ФНА в образцах убывает (рис. 4). Судя по характеру кривых изменения растворимости, концентрация дополнительных центров сорбции при 80°C медленно, а при 100°C – быстро снижается. Этот процесс можно представить в виде



Предельные значения растворимости ФНА, измеренной при 40°C, равны 0.07 моль/кг для ИПП, прогретого при 80°C, и 0.01 моль/кг для прогретого при 100°C. Последняя величина совпадает с растворимостью ФНА в необработанном полимере.

Из рассмотренного выше материала следует, что процесс перестройки структуры ИПП под влиянием растворенного вещества не изменяет топологическую структуру полимера, т.е. характер переплетения его цепей, и является обратимым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шляпников Ю.А., Богаевская Т.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 6. С. 1362.
- Колесникова Н.Н., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1322.
- Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. № 8. P. 623.
- Штамайте Я.И., Марьин А.П., Юшкевиччюте С.С., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 215.

Sorption of Phenyl- β -Naphthylamine by Isotactic Polypropylene. Rearrangement of Sorption Centers

N. N. Kolesnikova and Yu. A. Shlyapnikov

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

Abstract – The changes in sorption properties of isotactic polypropylene upon dissolution of phenyl- β -naphthylamine in its melt was studied. Due to the very low rate of relaxation processes at 40 - 60°C, solvation shells, which are formed upon dissolution of the above compound in the polymer, do not disappear completely when the dissolved compound is removed, and some elements of these shells remain in the polymer structure. These “fossils” of solvation shells are more stable than phenyl benzoate, a substance of lower molecular mass also formed upon dissolution. Heating the polymer in the absence of the low-molecular-weight compound causes these structural changes disappear (slowly at 80°C and quickly at 100°C).