

УДК 541.64:539.3

ПОСТОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИОЛЕФИНАХ, РАСТВОРИМОСТЬ ДОБАВОК

© 1995 г. Л. С. Шибряева, А. П. Марынин, Ю. А. Шляпников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 26.04.94 г.

Ориентационная вытяжка полиолефинов сопровождается частичным распутыванием узлов, образованных полимерными цепями. При последующем плавлении полимера эти узлы и образующиеся из них центры сорбции низкомолекулярных веществ не восстанавливаются, что приводит к снижению растворимости этих веществ в полимерах.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов, определяющих свойства полимера, является характер взаимного расположения полимерных цепей в исследуемом образце. Количественной характеристикой такого расположения могут служить концентрация топологических структур: разнообразных устойчивых переплетений полимерных цепей, образующихся либо на достаточно глубоких стадиях полимеризации, либо при осаждении полимера из раствора, и их распределение по размеру содержащегося в них устойчивого свободного объема [1, 2]. К топологическим структурам не относятся легко обратимые флуктуационные перемещения соседних сегментов.

Из-за большой длины макромолекул образуемые ими узлы сохраняют устойчивость даже в расплавах полимера [2, 3], однако при некоторых воздействиях, например при необратимом растяжении полимера, образующие его цепи будут скользить друг относительно друга, и при этом некоторые узлы будут распутываться. В результате растворимость низкомолекулярных добавок должна понижаться.

В настоящей работе изучили изменение растворимости низкомолекулярного вещества фенилбензоата $C_6H_5-CO-O-C_6H_5$ (ФБ) в ПЭ и изотактическом полипропилене (ИПП) в зависимости от степени вытяжки образцов. При этом, чтобы исключить влияние самой ориентации, образцы после вытяжки прогревали выше температур плавления с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Использование полиолефинов исключает эффекты, связанные с участием в сорбции полярных групп полимера [3].

Считая, что лишь ничтожная часть низкомолекулярного вещества, растворенного в полимере, присутствует в нем в виде истинного раствора,

а большая часть содержится в центрах сорбции Z, процесс сорбции можно описать как



с последующим проникновением в центр сорбции



где $(A)_n$ – истинно растворенная часть вещества A. Примем, что при сорбции из газовой фазы (т.е. из паров) для истинно растворенного A соблюдается закон Генри, т.е. $[(A)] = \gamma_a^* P_a = \gamma_a [A]$. В этом случае из приведенной схемы вытекает выражение изотермы сорбции A

$$[A]_n = [(A)] + [AZ] = \frac{\gamma_a K_a [Z] [A]_c}{1 + \gamma_a K_a [A]_c}.$$

Равновесная растворимость низкомолекулярного вещества в полимере S_A равна концентрации A в полимере, при которой $[A]_c$ – концентрация этого вещества в его насыщенных парах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались ПЭНП ($M_w = 1.2 \times 10^5$) с разветвленностью 20 групп CH_3 на 1000 атомов C и ИПП ($M_w = 3.4 \times 10^4$) производства фирмы "Монтедисон". Ориентационную вытяжку производили путем нагревания узкой зоны под нагрузкой, далее образцы нагревали в вакууме в течение 30 мин (ПЭ до 140°C, ИПП до 210°C) с последующим быстрым охлаждением до комнатной температуры. Растворимость определяли, нагревая образцы (пленки) до 60°C в запаянных предварительно вакуумированных ампулах, содержащих избыток кристаллического ФБ, в течение 7 сут, после чего растворившийся ФБ экстрагировали гептаном и определяли спектрофотометрически.

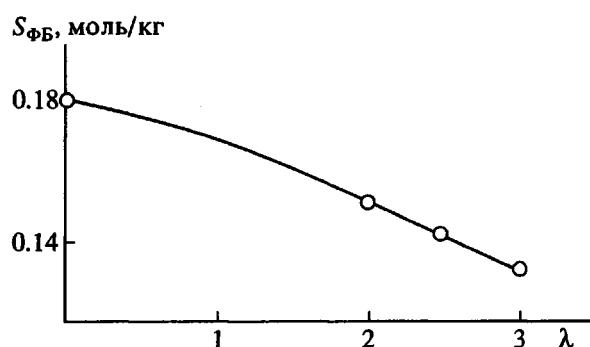


Рис. 1. Растворимость фенилбензоата в ПЭ в зависимости от степени вытяжки λ . 60°C.

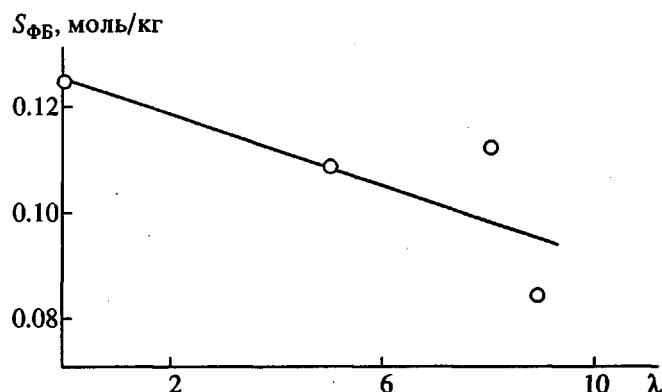


Рис. 2. Растворимость фенилбензоата в ИПП в зависимости от степени вытяжки λ . 60°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 показано изменение равновесной растворимости ФБ в образцах ПЭ (рис. 1) и ИПП (рис. 2) в зависимости от степени вытяжки полимеров перед переплавкой. Как видно, при трехкратной вытяжке ПЭ с последующей переплавкой растворимость ФБ в нем снижается с 0.178 до 0.132 моль/кг, т.е. на 35%, и при пятикратной вытяжке ИПП – с 0.125 до 0.11 моль/кг, т.е. на 12%.

Таким образом, память об изменении структуры полимера, происходящей в процессе вытяжки, сохраняется при переплавке образцов полимера. Полагая, что все изменения структуры полимера, внесенные ориентацией, кроме разру-

шения или перестройки части центров сорбции, исчезают при последующем плавлении полимера, т.е. что γ_a восстанавливает свои прежние значения, а напряженные структуры (переплетения) релаксируют, находим, что при такой обработке изменяется лишь параметр $K_a[Z]$, т.е. свойства и(или) концентрация центров сорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шляпников Ю.А. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 6. С. 1377.
2. Шляпников Ю.А. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1291.
3. Shlyapnikov Yu.A., Mar'in A.P. // Eur. Polym. J. 1986. V. 23. № 5. P. 623.

Post-Orientation Effects in Polyolefins, Solubility of Additives

L. S. Shibryaeva, A. P. Mar'in, and Yu. A. Shlyapnikov

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

Abstract – Orientation drawing of polyolefins is accompanied by a partial disentanglement of joints between polymer chains. On further polymer melting, these joints, which are the sites of sorption of low-molecular-mass compounds, do not recover, and as a result solubility of these compounds in polymers tend to decrease.