

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ДИБУТИЛФТАЛАТА ПЛЕНКАМИ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2005 г. В. Л. Ходжаева, В. Г. Заикин, В. С. Хотимский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 16.09.2004 г.

Принята в печать 09.05.2005 г.

Сорбция паров дибутилфталата пленками поли(1-триметилсил-1-пропина) рассмотрена с точки зрения одной из причин изменения свойств этого полимера при длительном хранении на воздухе и возможности применения его для обнаружения паров фталатов в окружающей среде. При исследовании образцов, хранившихся на воздухе от 1 месяца до 6.5 лет, обнаружено присутствие в их ИК-спектрах полос $\nu_{C=O}$, ν_{C-O} , ν_{C-H} , относимых ранее разными авторами к продуктам окисления образцов поли(1-триметилсил-1-пропина), хранившихся от 30 дней до нескольких лет. Применение метода экстракции с последующим анализом пленок и экстракта показало, что на самом деле указанные полосы относятся к диалкилфталатам, сорбированным полимером из окружающей среды (источники – полимерные покрытия столов, полов, обложки книг и тетрадей, изоляция кабелей). После удаления диалкилфталатов из пленок экстракцией этанолом спектры образцов были идентичны спектру свежего полимера, что свидетельствует о химической стабильности полимера при его хранении по меньшей мере в течение 6.5 лет. В специальном эксперименте с ди(*n*-бутил)фталатом в качестве сорбента установлена высокая сорбционная активность полимера по отношению к парам высококипящих пластификаторов с большим объемом молекул, легкость регенерации его как сорбента экстрагированием фталатов, достаточно длительный срок удерживания полимером сорбированного ди(*n*-бутил)фталата. Эти свойства позволяют использовать поли(1-триметилсил-1-пропин) в качестве перспективного полимерного сорбента для обнаружения паров пластификаторов в воздухе.

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее распространенных источников загрязнения окружающей среды – эфиры фталевой кислоты, которые используют в качестве пластификаторов полимерных материалов. С течением времени пластификаторы мигрируют из массы полимера к поверхности и покидают ее, загрязняя окружающую среду [1–7]. Диалкилфталаты (ДАФ) разлагаются микроорганизмами как в аэробных, так и в анаэробных условиях с образованием фталевой кислоты иmonoалкилфталатов, являющихся сильными токсикантами репродукции и развития живых организмов [2–5]. В последнее время появляется все больше свидетельств того, что следы ДАФ и продуктов их разложения, трансформирующихся в биоцепочках, присутствуют в различных экосистемах.

E-mail: Zaikin @ips.ac.ru (Ходжаева Валентина Леонидовна).

В настоящее время разрабатываются методы их определения в водоемах, питьевой воде, сточных водах [4, 5], упаковочных материалах для пищевых продуктов [6, 7]. Обнаружение ДАФ в воздухе встречает трудности из-за недостаточного давления пара ДАФ. Между тем, определение паров фталатов и удаление их из воздуха имеет исключительно важное значение при функционировании специальных помещений, где требуется поддерживать особую чистоту, например при производстве полупроводников [8]. Проведенный недавно анализ воздуха с применением газохроматографии/масс-спектрометрии показал, что содержание дибутилфталата в воздухе помещений для офиса составляет от 350 до 780 нг/м³, а в чистых помещениях для производства полупроводников – 100 нг/м³. При этом содержание дибутилфталата в воздухе превышает содержание десяти других исследованных фталатов и фосфатов [8].

Для определения паров органических соединений в воздухе и воде могут быть использованы в качестве сорбентов полимеры с большим свободным объемом. Один из них – поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП), стеклообразный полимер, значение плотности которого колеблется от 0.70 до 0.96 г/см³ в зависимости от метода измерения и предыстории образца. Уникальные свойства этого полимера обеспечили применение его в газоразделительных мембранных, а также в качестве сорбента, например для удаления хлороформа из воды и толуола из воздуха [9, 10]. Сорбционные свойства ПТМСП исследовали в основном с использованием сорбатов с относительно небольшим размером молекул: газов [10, 11] и паров нормальных углеводородов (C₃–C₉) [12]. Было установлено, что сорбционная активность ПТМСП падает с увеличением размера молекул углеводородов от C₃ до C₉ [12].

В настоящей работе сорбцию пленками ПТМСП паров фталатов с относительно большим размером молекул и высокой температурой кипения исследовали на примере одного из наиболее распространенных пластификаторов – ди(*n*-бутилфталата) (ДБФ). Цель работы – рассмотрение вопроса в двух аспектах. Одним из них является возможность применения ПТМСП для обнаружения и(или) твердофазной сорбции паров фталатов из окружающей среды, второй – сорбция полимером паров пластификаторов как одна из возможных причин изменения свойств ПТМСП. Последний аспект представляется важным, так как наблюдаемое понижение газопроницаемости мембран ПТМСП при их длительном хранении принято объяснять тремя причинами: окислением полимера на воздухе, уменьшением свободного объема вследствие релаксации и сорбией низкомолекулярных соединений из окружающей среды [10, 12–14]. Вместе с тем систематические исследования химических изменений и сорбции низкомолекулярных соединений образцами ПТМСП в одном эксперименте не проводились. Часть настоящей работы как раз и представляет собой попытку изучить эти процессы, совместно влияющие на свойства ПТМСП при его длительном хранении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПТМСП со статистическим распределением звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации и соотно-

шением этих звеньев 60:40 синтезировали с применением катализатора NdCl₅ и очищали по ранее описанной методике [15]. Полимер имел следующие характеристики: T_c > 200°C, [η] = 0.42 дL/g, M_w = 250 × 10³, M_w/M_n = 1.56. Образцы в виде пленок толщиной 10–40 мкм получали методом полива раствора ПТМСП в толуоле (c = 0.5%) на стеклянную пластину. Пленки удаляли с пластины и сушили на воздухе 3 дня. Толщину пленок определяли по оптической плотности полос поглощения на основе градуировочных данных, полученных для пленок толщиной более 30 мкм. Толщину этих пленок измеряли микрометром, а оптическую плотность полос в их спектрах экстраполировали к нулевой толщине. ИК-спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹ на Фурье спектрометре АФ-1 производства Научно-технического центра уникального приборостроения РАН (предельное разрешение 1 см⁻¹, точность определения волновых чисел 0.1 см⁻¹). Относительную интенсивность полос поглощения D определяли как отношение оптической плотности аналитической полосы и полосы внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу с волновым числом 636 см⁻¹, вызванную колебанием ν_{ssSi-C₃} – наиболее стабильного элемента структуры ПТМСП. Оптическую плотность измеряли в максимуме полосы поглощения. ДБФ производства “Реахим” имел температуру кипения 340°C и плотность 1.046 г/см³.

Сорбцию паров ДБФ образцами ПТМСП проводили при комнатной температуре в закрытом стеклянном сосуде объемом 1 л. Пленки ПТМСП толщиной 10, 30 и 40 мкм и ДБФ помещали в стеклянный сосуд таким образом, что расстояние между образцом и поверхностью ДБФ составляло 1.5 см при свободном доступе паров ДБФ к обеим сторонам пленки. В тех же условиях проводили эксперимент с образцами сравнения – поливинилтриметилсилана (ПВТМС), аморфного полимера, родственного по структуре ПТМСП, и ПЭНП, частично кристаллического полимера. Содержание аморфной фазы в образце ПЭНП, вычисленное на основе калибровочных данных по полосе кристалличности 1894 см⁻¹, составило 40%.

Содержание ДБФ в полимерных пленках определяли взвешиванием образцов до и после экспонирования их в парах ДБФ. Определение со-

держания ДБФ в ПЭНП проводили в пересчете на аморфную фазу полиэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция паров фталатов из воздуха образцами ПТМСП в процессе их длительного хранения

Для исследования возможных химических изменений и сорбции низкомолекулярных соединений из окружающей среды образцы ПТМСП хранили на воздухе при комнатной температуре, и их ИК-спектры периодически регистрировали. Образцы хранили в виде пленок 2.5 года и в блоке 6.5 лет в стеклянных блюксах при 19–25°C в отсутствие каких-либо химических реагентов в помещении. В процессе хранения пленок ПТМСП наблюдали появление в их ИК-спектрах полос поглощения, вызванных колебаниями групп C=O, C–O и CH₂.

В ряде работ присутствие полос карбонильных групп в ИК-спектрах пленок ПТМСП, хранившихся на воздухе при комнатной температуре разные сроки (30 дней [14], 9 месяцев [10, 13], 4 года [16], от 2 до 8 лет [17]), интерпретировали как следствие окисления полимера. Сообщали и об отсутствии полос продуктов окисления в спектре образца ПТМСП, хранившегося 3 месяца при комнатной температуре в темноте [18]. Вместе с тем полосы карбонильных групп в ИК-спектре могут относиться к кислородсодержащим соединениям, сорбированным полимером с большим свободным объемом. Однако такую возможность в приведенных выше работах не рассматривали.

Для детального изучения вопроса о происхождении кислородсодержащих групп в пленках ПТМСП нами было проведено специальное исследование образцов, длительное время хранившихся на воздухе. Оно включало экстрагирование из них возможных примесей с последующим анализом пленок и экстракта.

Для экстрагирования из полимера возможных примесей и(или) "продуктов окисления" пленки ПТМСП замачивали в растворителе, не растворяющем полимер (этиловом спирте), при комнатной температуре в течение 2 ч. Как оказалось, в спектрах образцов, полученных после их замачивания и сушки, полностью исчезали указанные выше полосы, а спектры были идентичны таким для свежеприготовленных пленок. Это в

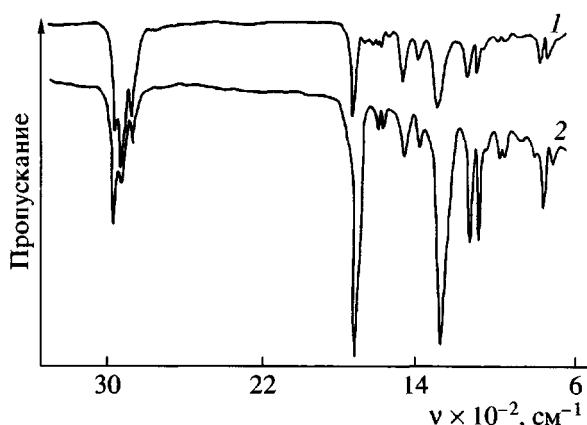


Рис. 1. ИК-спектры сухого остатка спиртового экстракта образца ПТМСП, хранившегося 2.5 года на воздухе (1), и капиллярного слоя ДБФ (2).

первую очередь свидетельствует о том, что в данных образцах отсутствовали какие-либо окисленные фрагменты, химически связанные с полимерной цепью. В то же время ИК-спектры высушенных продуктов спиртовой экстракции не содержали полос триметилсилильных групп и других фрагментов цепей ПТМСП. Сухие остатки экстракта по данным газохроматографии/масс-спектрометрии состояли из смеси диалкилфталатов, а именно ДБФ и ди(*n*-октилфталата). ИК-спектры сухого остатка спиртового экстракта и капиллярного слоя ДБФ представлены на рис. 1. В табл. 1 приведены характеристические полосы и их отнесения в ИК-спектре ПТМСП, содержащего сорбированный ДБФ. Как видно из табл. 1 и рис. 1, наиболее интенсивные полосы ДБФ соответствуют колебаниям групп C=O, C–O. Эти же группировки характерны и для продуктов окисления полимеров, что приводило ранее к неадекватной интерпретации спектральных изменений образцов ПТМСП после длительного хранения на воздухе.

Были исследованы и образцы ПТМСП, хранившиеся в блоке в течение 6.5 лет, спектры которых содержали полосы ДАФ; полосы исчезали после замачивания образцов в этаноле.

Следует отметить, что в течение всего времени хранения образцов как в виде пленок (2.5 года), так и в блоке (6.5 лет) интенсивность полос наиболее реакционноспособных групп ПТМСП C=C и C–CH₃ не изменялась.

Таблица 1. Характеристические полосы в спектре ПТМСП, содержащего абсорбированный ДБФ

Частота, см ⁻¹	Отнесение	Частота, см ⁻¹	Отнесение
2984	CH ₃ —C, ПТМСП	1366	CH ₃ —C, ПТМСП
2961	CH ₃ , ДБФ	1287	C—O, ДБФ
2956	CH ₃ —(Si), ПТМСП	1245	CH ₃ —(Si), ПТМСП
2934	CH ₂ , ДБФ	1179	CH ₃ —C, ПТМСП
2906	CH ₃ —(Si), ПТМСП	1136	C—O, ДБФ
2874	CH ₃ , ДБФ	1122	C—O, ДБФ
2852	CH ₃ —C, ПТМСП	1075	C—O, ДБФ
1748–1735	C=O, ДБФ*	1025	C=C, ПТМСП
1600	Бензольное кольцо, ДБФ	1010	C=C, ПТМСП
1580	Бензольное кольцо, ДБФ	913	CH ₃ —Si, ПТМСП
1548	C=C, ПТМСП	837	CH ₃ —Si, ПТМСП
1466	CH ₂ , ДБФ	758	CH ₃ —Si ПТМСП
1450	CH ₃ , ДБФ	744	Бензольное кольцо, ДБФ
1431	CH ₃ , ПТМСП	705	Бензольное кольцо, ДБФ
1380	CH ₃ , ДБФ	680	Si—C, ПТМСП
		636	Si—C, ПТМСП

* Частота зависит от содержания ДБФ.

Полученные результаты находятся в противоречии с ранее высказываемыми предположениями об окислении как об одной из причин изменения свойств ПТМСП и свидетельствуют о стабильности его химической структуры по меньшей мере в течение 6.5 лет. Все полосы, появляющиеся в спектре полимера при его длитель-

ном хранении, относятся к сорбированным им из воздуха низкомолекулярным соединениям, в основном ДАФ, что кажется достаточно неожиданным, так как ДАФ имеют довольно высокую точку кипения ($T_{\text{кип}} > 300^{\circ}\text{C}$) и, следовательно, низкое парциальное давление пара в воздухе. Вместе с тем источником паров ДАФ в закрытых помещениях могут быть самые разнообразные и многочисленные полимерные изделия, содержащие пластификаторы – покрытия полов, столов, изоляторов кабелей, и, как показал наш анализ, обложки книг и тетрадей. Высокая сорбционная активность ПТМСП, а также тот факт, что наиболее интенсивные полосы ДАФ, соответствующие группам C=O, C—O, содержатся и в спектрах продуктов окисления полимеров, приводили к ошибочной интерпретации спектральных изменений в образцах ПТМСП. Эти факты не были учтены при интерпретации разностного ИК-спектра, полученного вычитанием спектра свежего образца ПТМСП из спектра образца, хранившегося на воздухе 9 месяцев [13]. Приведенный в работе разностный спектр явно соответствовал спектру ДАФ (рис. 3 из работы [13]), по-видимому, сорбованных из окружающей среды. Однако авторы ошибочно отнесли его к продуктам окисления ПТМСП.

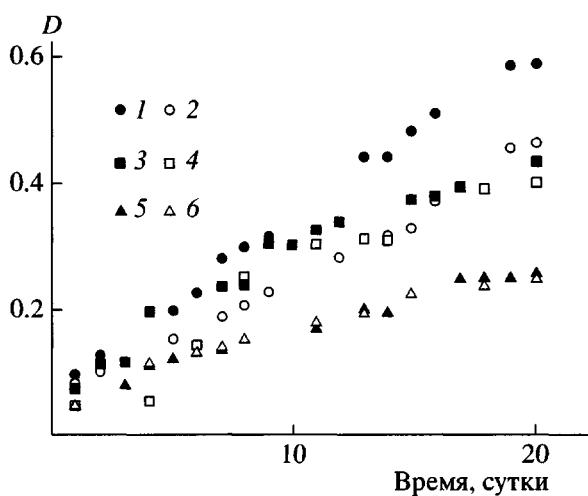


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}} = 1738 \text{ см}^{-1}$ в спектрах пленок ПТМСП от времени их экспонирования в парах ДБФ в первом (1, 3, 5) и во втором цикле (2, 4, 6). Толщина пленок 10 (1, 2), 30 (3, 4) и 40 мкм (5, 6).

В недавно опубликованной работе сообщено о присутствии в спектрах пленок ПТМСП, хранившихся на воздухе при комнатной температуре 2–8 лет, полос карбонильных групп [17], которые также были ошибочно отнесены к продуктам окисления полимера. В дальнейшем с применением экстракции к этим образцам нами было установлено, что пленки ПТМСП не содержали продуктов окисления, а сухой остаток экстракта состоял в основном из ДАФ.

Все изложенное побудило нас более детально исследовать процессы сорбции ДАФ данным полимером.

Сорбция паров ДБФ пленками ПТМСП

Сорбцию пленками ПТМСП паров пластификаторов исследовали на примере индивидуального высококипящего соединения – ДБФ, являющегося одним из наиболее распространенных пластификаторов. Для сравнения была изучена его сорбция родственным по составу ПВТМС, а также широко распространенным промышленным полимером – ПЭНП.

Сорбционную активность паров ДБФ пленками полимера исследовали в двух циклах. Свежеприготовленные пленки полимера экспонировали в парах ДБФ. После регистрации их спектров пленки замачивали в этаноле в течение 2–3 ч до полного удаления из них ДБФ. Чистоту пленок контролировали по спектрам. Затем эти же образцы повторно экспонировали в парах ДБФ и анализировали их состав.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности полосы карбонильной группы ДБФ (1738 см^{-1}) в спектрах ПТМСП от времени экспонирования пленок в парах ДБФ в первом и втором циклах. Зависимость интенсивности полосы $\nu_{\text{C=O}}$ от толщины пленок свидетельствует о диффузионном характере процесса. Из рисунка следует также, что процесс сорбции ДБФ в первом цикле протекает более активно, чем во втором, однако эти различия уменьшаются с увеличением толщины пленок. Возможно, этот эффект связан с различием в плотности пленок разной толщины, обусловленным процессом их формирования из раствора.

В табл. 2 значения концентрации ДБФ в пленках ПТМСП, экспонированных в парах ДБФ, со-

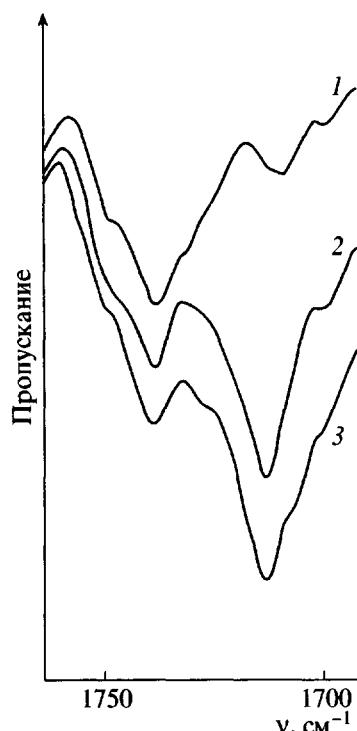


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПТМСП толщиной 10 (1), 30 (2) и 40 мкм (3), хранившихся при комнатной температуре 2.5 года.

поставлены с аналогичными данными для ПВТМС и ПЭНП. Как видно, содержание ДБФ в пленках ПТМСП выше примерно в ~30 раз, чем в пленках ПВТМС той же толщины, и в 230 раз, чем в пленках аморфной фазы ПЭНП. Увеличение содержания сорбированного ДБФ в пленках ПТМСП сопровождается смещением полосы

Таблица 2. Сорбция паров ДБФ пленками полимеров

Полимер	Толщина пленки, мкм	Время экспозиции в парах ДБФ, сутки	Содержание ДБФ в пленках, мас. %
ПТМСП	30	0.05	4.0
		0.13	5.4
		0.21	9.3
		1.0	11.3
		4.0	13.0
		5.0	14.1
		20.0	23.0
ПВТМС	40	20.0	11.3
ПВТМС	30	20	0.8
ПЭНП	100	20	0.10*

* Содержание ДБФ в аморфной фазе ПЭНП.

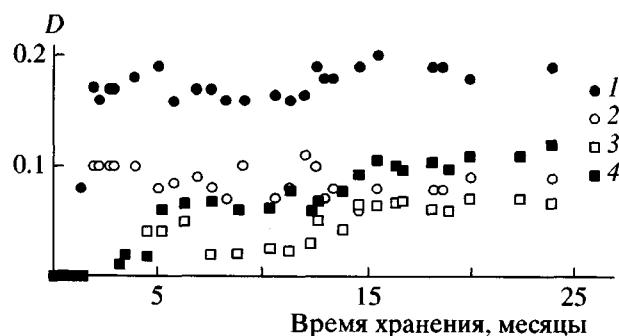


Рис. 4. Интенсивность полос 1733 ($1, 3$) и 1717 см^{-1} ($2, 4$) карбонильных групп в ИК-спектрах пленок ПТМСП, хранившихся на воздухе при комнатной температуре 2.5 года. Толщина пленок 10 ($1, 2$) и 30 мкм ($3, 4$).

карбонильной группы и появлением подмаксимумов. Так, в спектрах пленок ПТМСП толщиной 30 мкм, содержащих 4 и 20% сорбированного ДБФ, главные максимумы сложной полосы соответствуют волновым числам 1742 и 1735 см^{-1} , тогда как в спектре ДБФ в конденсированной фазе этой полосе отвечает максимум при 1729 см^{-1} . Как известно, увеличение частоты $\nu_{C=O}$ характерно для перехода сложных эфиров из конденсированной фазы в газообразное состояние [19]. В данном случае множественность полос $\nu_{C=O}$, очевидно, связана с неравномерным распределением ДБФ, создающим различающиеся по плотности и оптическим характеристикам области.

Параллельно с трансформацией формы полосы $\nu(C=O)$ по мере увеличения содержания ДБФ в образце происходит понижение пропускания пленки на 4 – 5% по всей средней ИК-области. Пропускание пленок восстанавливается после экстрагирования из них ДБФ.

Из приведенных данных следует, что ПТМСП активно сорбирует пары ДБФ как в первом цикле, так и при повторной сорбции после удаления ДБФ экстракцией этанолом. Все это свидетельствует о возможности легко регенерировать ПТМСП как полимерный сорбент даже в форме пленки, способной претерпевать релаксацию.

Сорбционное поведение и возможность применения ПТМСП в качестве сорбента ДАФ

Различающиеся по структуре компоненты пластификаторов, сорбированные ПТМСП из окружающей среды, могут быть идентифициро-

ваны по полосам поглощения карбонильных групп. На рис. 3 представлены фрагменты спектров ПТМСП в области 1700 – 1800 см^{-1} для пленок толщиной $10, 30$ и 40 мкм, хранившихся при комнатной температуре 2.5 года. Наиболее интенсивные полосы 1730 и 1717 см^{-1} относятся к ДАФ и к другой карбонилсодержащей компоненте смеси пластификатора соответственно. Отметим, что полоса 1717 см^{-1} исчезает из спектра ПТМСП при замачивании пленки в этаноле за 10 мин, время экстрагирования ДАФ составляет 2 – 3 ч. Наличие слабых подмаксимумов в области 1700 – 1800 см^{-1} , как показано выше, связано с неоднородным распределением фталатов в полимере. Дополнительным фактором, влияющим на относительную интенсивность полос карбонильной группы, являются различия в сорбционных и диффузионных свойствах ПТМСП для разных компонент пластификаторов. Это, в частности проявляется в спектрах пленок разной толщины.

На рис. 4 приведена динамика сорбции фталатов пленками ПТМСП в процессе их хранения на воздухе при комнатной температуре (для пленок толщиной 10 и 30 мкм). Содержание фталатов (рассчитанное суммарно по полосам 1738 и 1717 см^{-1}) в пленке ПТМСП толщиной 30 мкм, хранившейся 2 года, составило 13 мас. %. Такое же количество ДБФ содержится в пленке ПТМСП той же толщины, экспонированной в парах ДБФ в течение 4 дней. Как видно на рис. 4, сорбция ДАФ пленками ПТМСП наиболее активно происходит первые 5 месяцев их хранения; появление в спектре свежеприготовленной пленки ПТМСП полос карбонильных групп фталатов обнаруживается через 20 – 30 дней ее хранения на воздухе.

Следует заметить, что аналогичные результаты были получены нами для образцов ПТМСП с распределением мономерных звеньев в *цис*- и *транс*-конфигурации в соотношении $40 : 60$ и синтезированных с использованием каталитической системы $TaCl_5$ –триизобутилалюминий.

Для исследования десорбции пластификаторов из пленок ПТМСП образцы ПТМСП, содержащие сорбированный ДБФ, выдерживали в течение 30 дней на воздухе при комнатной температуре вдали от возможных источников паров пластификаторов, и спектры образцов периодически регистрировали. На рис. 5 представлена за-

висимость интенсивности полосы карбонильной группы ДБФ в спектре пленок ПТМСП, содержащих сорбированный ДБФ, от времени. Как видно, десорбция ДБФ из пленок ПТМСП разной толщины и с различным содержанием ДБФ протекает в незначительной степени. Это позволяет хранить достаточно время образцы ПТМСП, сорбировавшие пластификатор, для последующего анализа их состава.

Таким образом, установлено, что полимер не претерпевает окисления при хранении его на воздухе, по меньшей мере, в течение 6.5 лет. Антиокислительная стабильность ПТМСП определяется экранированием двойной связи объемными заместителями, что затрудняет атаку кислорода на наиболее реакционноспособный элемент структуры полимера. Основной причиной изменения его свойств является сорбция паров фталатов (вероятно, и других соединений) из окружающей среды и уменьшение свободного объема вследствие внедрения молекул пластификаторов в полимер.

Полученные результаты свидетельствуют о следующих полезных свойствах ПТМСП как возможного полимерного сорбента для обнаружения паров ДАФ в окружающей среде: а) химическая стабильность полимера при длительном хранении его на воздухе; б) высокая сорбционная активность по отношению карам высококипящих ДАФ, источником которых в воздухе закрытых помещений являются разнообразные полимерные изделия, содержащие пластификаторы – покрытия пола, столов, изоляторы кабелей, обложки книг и тетрадей; в) легкость регенерации ПТМСП как полимерного сорбента простым экстрагированием сорбированных соединений, что выгодно отличает этот полимер, например от активированного угля; г) достаточно длительный срок хранения пленками ПТМСП сорбированных ДАФ, что позволяет проводить анализ образцов вне зависимости от времени и места сорбирования.

Отметим также, что обнаружение спектрально-структурных корреляций для различных пластификаторов позволит их раздельно анализировать в образцах ПТМСП, экспонированных в тех или иных условиях, методом ИК-спектроскопии. Представляется заманчивым испытать ПТМСП в качестве твердофазного экстракционного сор-

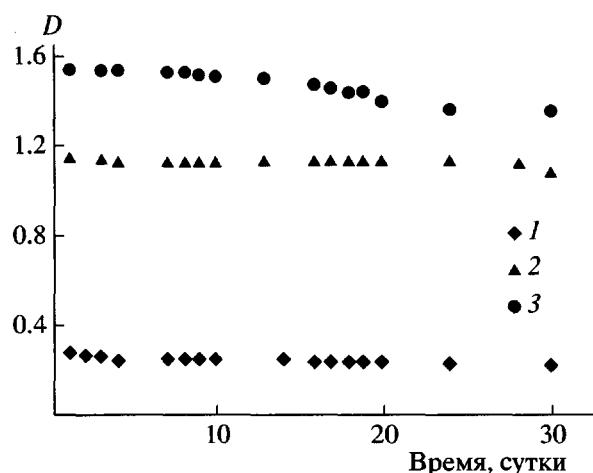


Рис. 5. Зависимость интенсивности полос карбонильных групп в ИК-спектрах пленок ПТМСП, содержащих сорбированный ДБФ, от времени выдерживания их на воздухе при комнатной температуре. Содержание ДБФ в исходных образцах 8 (1), 19 (2) и 23 % (3), толщина пленок 40 (1), 20 (2) и 30 мкм (3).

бента с целью анализа следовых количеств ДАФ в водных средах. В этом случае можно было бы использовать и вариант импульсной термодесорбции непосредственно в испарителе газохроматографа/масс-спектрометра.

Авторы выражают благодарность Р.С. Борисову за анализ продуктов экстракции из пленок ПТМСП методом газохроматографии/масс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dutta P.K., Graf K.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 6. P. 2247.
2. Staples C.A., Peterson D.R., Parkerton T.F., Adams W.J. // Chemosphere, 1997. V. 35. № 4. P. 667.
3. Alzaga R., Pena A., Bayona J.M. // J. Sep. Sci. 2003. V. 26. P. 87.
4. Ejlertsson J., Meyerson U., Svensson B.H. // Biodegradation. 1996. V. 7. № 4. P. 345.
5. Vitali M., Guidotti M., Macilenti G., Cremisini C. // Environment International. 1997. V. 23. № 3. P. 337.
6. Nerin C., Asensio E., Jimenez C. // Anal. Chem. 2002. V. 74. № 22. P. 5831.
7. Shieh Y.T., Hsiao T.T., Lung T.I., Yang H.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. № 12. P. 4032.

8. Toda H., Sako K., Yagome Y., Nakamura T. // *Analyst. Chim. Acta*. 2004. V. 519. Issue 2. 16 August. P. 213.
9. Robeson L.M., Langsam M. // *Sep. Sci. Technol.* 1992. V. 27. P. 1245.
10. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B. D., Pinna I. // *Prog. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 721.
11. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1985. V. 30. № 8. P. 1605.
12. Witchey-Lakshmanan L.C., Hopfenberg H.B., Chern R.T. // *J. Membr. Sci.* 1990. V. 48. Issue 1–2. P. 321.
13. Nagai K., Nakagawa T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1994. V. 54. № 11. P. 1651.
14. Consolati G., Genco I., Pegoraro M., Zanderighi L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 2. P. 357.
15. Khotimsky V.S., Tchirkova M.V., Litvinova E.G., Rebrov A.I., Bondarenko G.N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2003. V. 41. № 12. P. 2133.
16. Yampol'skii Y.P., Shishatskii S.M., Shantorovich V.P., Antipov E.M., Kuzmin N.N., Rykov S.V., Khodjaeva V.L., Plate N.A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1993. V. 48. № 11. P. 1935.
17. Starannikova L., Kodzhaeva V., Yampol'skii Y.P. // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 244. Issue 1–2. P. 183.
18. Masuda T., Tang B.-Z., Hagashimura T. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 12. P. 2369.
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул М.: Мир, 1971.

FTIR Spectroscopic Study of Dibutyl Phthalate Vapor Sorption by Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne]

V. L. Khodzhaeva, V. G. Zaikin, and V. S. Khotimskii

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Dibutyl phthalate vapor sorption by poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films was considered as one of the reasons for changes in the properties of this polymer after its long-term storage in air and in terms of the possibility of using the polymer for detection of phthalate vapors in the environment. The study of samples stored in air from 1 month to 6.5 years indicated the presence of $\nu_{C=O}$, ν_{C-O} , and ν_{C-H} bands in their IR spectra. These bands were previously attributed to oxidation products of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] samples stored from 30 days to several years. Extraction followed by the analysis of films and extracts testified that, as a matter of fact, the above bands are typical of dialkyl phthalates sorbed by the polymer from the environment. The sources of the dialkyl phthalates are polymeric coatings of tables and floors, covers of books and notebooks, and insulation of cables. After the dialkyl phthalates were extracted from the films with ethanol, the spectra of the samples were identical to those of a freshly prepared polymer, thus suggesting that the polymer is chemically stable for at least 6.5 years. In a special experiment using di-*n*-butyl phthalate as a sorbate, it was established that the polymer demonstrates a high adsorption activity with respect to vapors of high-boiling bulky plasticizers, capability of easy regeneration as a sorbent by extraction of phthalates, and a long retention of the sorbed di-*n*-butyl phthalate. These properties make it possible to use poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] as a promising polymeric sorbent for detection of plasticizer vapors in air.