

УДК 541.64:532.77

РАСТВОРИМОСТЬ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СОПОЛИМЕРАХ

© 2006 г. И. Г. Калинина*, Г. П. Белов**, К. З. Гумаргалиева*, Ю. А. Шляпников***

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 20.02.2006 г.

Принята в печать 23.03.2006 г.

Исследована растворимость ряда низкомолекулярных антиоксидантов в сополимерах на основе полиэтилена. Показано, что второй сополимер сложным образом влияет на растворимость низкомолекулярных веществ и на концентрацию их насыщенных паров над сополимерами.

Ограниченнная подвижность макромолекул и их сегментов в полимерах затрудняет образование сольватных оболочек вокруг низкомолекулярных веществ ($M_n = 10^2\text{--}10^3$) в полимерном веществе. Поэтому низкомолекулярные вещества содержатся в основном в существующих заранее областях нарушения порядка ζ_i , в которых содержится свободный объем, достаточный для этих молекул [1].

В сополимерах и смесях полимеров такие области могут создаваться как вокруг топологических элементов беспорядка (узлов, складок и других переплетений макромолекул), так и вокруг инородных звеньев. Возможна и обратная ситуация: занимая часть свободного объема внутри центра нарушения порядка, инородные звенья могут вытеснять из них растворенные вещества. В настоящей работе мы провели экспериментальное изучение влияния инородных звеньев на растворимость низкомолекулярных веществ, добавляемых в полимерные вещества и материалы в качестве антиоксидантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сополимеры этилена и смеси ПЭ с другими полимерами. Антиоксидантами служили фенил- β -нафтиламин (ФНА), 2,4,6-

E-mail: i_kalinina1950@mail.ru (Калинина Ирина Георгиевна).

три-*трет*-бутилфенол, 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол) и 2,2'-метилен-бис-(4-хлор-6-*трет*-бутилфенол). Опыты проводили двумя способами: либо полимер (сополимер, смесь) выдерживали в атмосфере насыщенных паров антиоксиданта при 60 или 130°C, либо спектрофотометрически изучали концентрацию антиоксиданта в парах над полимером, содержащим постоянную концентрацию антиоксиданта (0.08 моль/кг) при 180°C.

На рис. 1А–1В показана зависимость растворимости фенольных антиоксидантов от состава сополимера этилена с винилхлоридом при 60 и 130°C. Видно, что растворимость в сополимерах этилена с небольшой концентрацией винилхлоридных звеньев несколько выше, чем в индивидуальном ПЭ, но при концентрации винилхлоридных звеньев выше 10–15% растворимость снижается, аналогично меняется растворимость аминного антиоксиданта ФНА (рис. 1Г).

Растворимость ФНА в сополимерах этилена с пропиленом несколько снижается при небольшом содержании пропиленовых звеньев, а затем значительно возрастает. В смесях ПЭ с ПП независимо от способа смешения (совместное осаждение или механическое смешение) растворимость практически не зависит от состава (рис. 2). На кривых ДТА на смесях ПЭ и ПП (полученных путем быстрого смешения горячего раствора в кси-

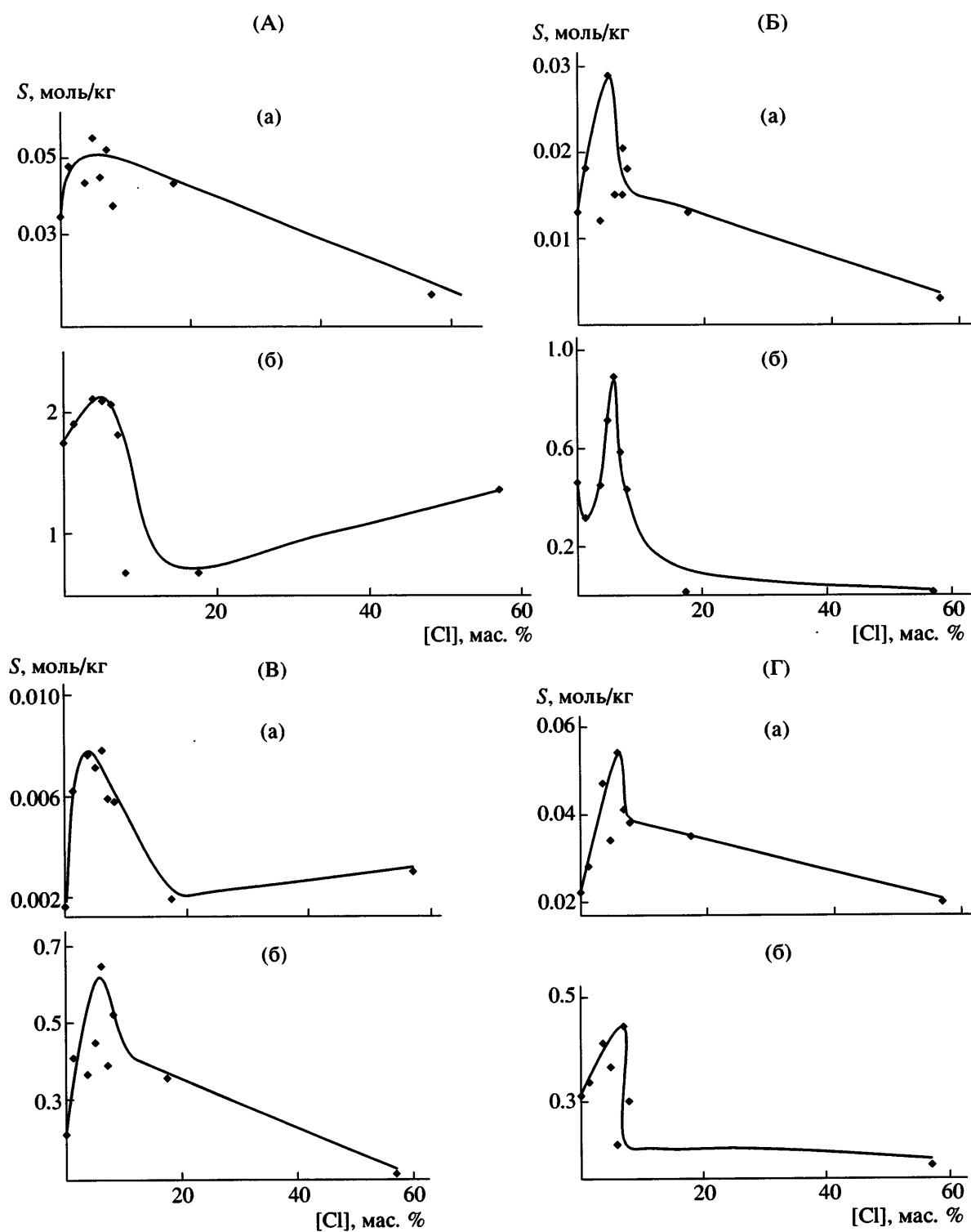


Рис. 1. Зависимости растворимости антиоксидантов 2,4,6-три-*терт*-бутилфенола (А), 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-*терт*-бутилфенола) (Б), 2,2'-метилен-бис-(4-хлор-6-*терт*-бутилфенола) (В) и ФНА (Г) от состава сополимеров этилена с винилхлоридом. $T = 60$ (а) и 130°C (б).

лоле с охлажденным этианолом) наблюдаются два максимума: один соответствует ПЭ, другой ПП; их положение практически не зависит от состава

смеси ($T_{\text{пл}} = 130.7$ и 158.4°C для ПЭ и ПП соответственно). Для смесей, полученных путем медленного охлаждения раствора в ксиоле ($T_{\text{пл}} = 125.9$ и

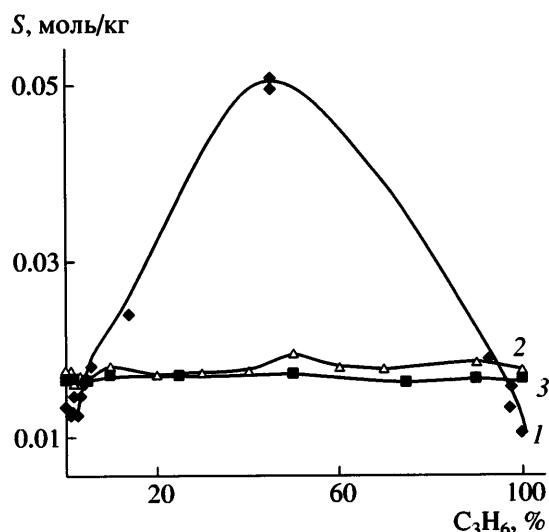


Рис. 2. Зависимость от состава смеси или сополимера растворимости ФНА в сополимерах этилена с пропиленом (1) и в смесях ПЭ и ПП, высаженных этанолом из раствора в ксиоле (2) и полученных механическим смешением (3). $T = 60^\circ\text{C}$.

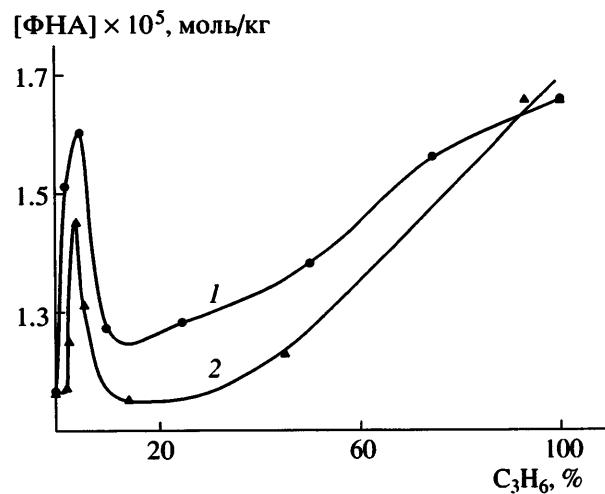


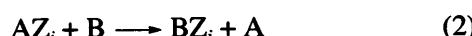
Рис. 3. Концентрация ФНА в парах над смесью ПЭ и ПП (1) и над сополимером этилен-пропилен (2) как функция состава смеси или сополимера. Концентрация ФНА в полимере 0.08 моль/кг. $T = 180^\circ\text{C}$.

158.8°C для ПЭ и ПП). Наоборот, концентрация паров ФНА над сополимером этилена с пропиленом и над смесью ПЭ с ПП, содержащими постоянную концентрацию антиоксиданта при 180°C изменяется единообразно (рис. 3). Небольшие концентрации пропиленовых звеньев резко увеличивают концентрацию антиоксиданта в парах, после чего она так же резко снижается, и далее, при содержании пропиленовых звеньев выше 15–20% monotонно растет. Аналогично изменяется содержание ФНА в парах над смесью ПЭ и полиметилстиrolа (рис. 4).

Рассмотрим механизм сорбции низкомолекулярного вещества А полимером. Как сказано выше, в полимере молекулы А не могут создавать вокруг себя сольватные оболочки, а проникают в существующие участки нарушения ближнего порядка (элементы беспорядка) ζ_i , перестраивая их в центры сорбции Z_i [2]



Третье вещество или фрагмент молекулы второго полимера В может также проникать в центр Z_i , замещая в нем молекулу А:



Это объясняет повышение концентрации растворенного вещества над полимером в присутствии второго полимера (или сополимера). При относительно низкой температуре (60–130°C) центры Z_i устойчивы, однако при высоких температурах подвижность сегментов макромолекул возрастает, и другие центры ζ_i , не участвующие в сорбции при низких температурах, также перестраиваются и сорбируют вещество А [3]. Этим объясняется снижение концентрации данного вещества над полимером (рис. 3 и 4). Элементы беспорядка в полимере ζ_i чрезвычайно разнообразны по своим размерам и форме [4, 5], что и приводит к слож-

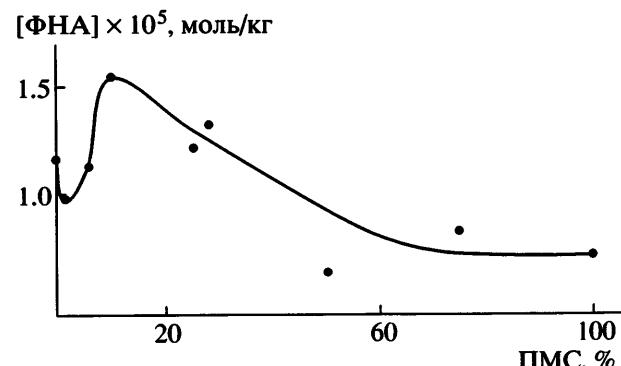


Рис. 4. Зависимость концентрации ФНА в парах [ФНА] от состава смеси ПЭ и ПМС при концентрации ФНА в смеси 0.08 моль/кг. $T = 180^\circ\text{C}$.

ным формам кривых зависимости растворимости (сорбции) низкомолекулярных веществ от условий сорбции, в частности от наличия второго полимера или инородных звеньев в сополимере.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mar'in A. // Int. J. Polymeric Mater. 1998. V. 42. P. 125.
2. Shlyapnikov Yu.A., Kolesnikova N.N. // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 1847.
3. Shlyapnikov Yu.A., Kolesnikova N.N. // Polymer-Plastic Technol. Eng. 1999. V. 38. № 2. P. 271.
4. Shlyapnikov Yu.A. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 1377.
5. Shlyapnikov Yu.A. // Makromol. Chem., Makromol. Symp. 1989. V. 27. P. 177.

Solubility of Low-Molecular-Mass Compounds in Copolymers

I. G. Kalinina^a, G. P. Belov^b, K. Z. Gumargalieva^a, and Yu. A. Shlyapnikov^c

^a Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

^b Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^c Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The solubility of some low-molecular-mass antioxidants in polyethylene-based copolymers was studied. It is shown that another copolymer affects the solubility of low-molecular-mass compounds and the concentration of their saturated vapor over the copolymers in a complex manner.