

УДК 541.64 : 541.8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. А. БОГАЕВСКАЯ, Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

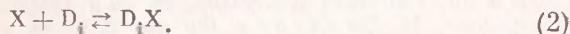
О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ РАСТВОРИМОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 13 X 1972)

Рассмотрим полимер, состоящий из линейных макромолекул. Участки (узлы) устойчивого нарушения ближнего порядка в упаковке макромолекул (такими узлами могут быть, например, участки пересечения двух макромолекул, параллельных за пределами этих участков) неизбежно вызывают обратимые нарушения упаковки окружающих макромолекул. Возникающие при этом зоны не обязательно должны быть тождественны, т.е. в расплаве полимера может существовать равновесие между несколькими типами дефектных зон:



Охлаждение расплава приведет к «замораживанию» равновесия. Растворение низкомолекулярного вещества X в полимере можно представить себе как внедрение молекул X между молекулами полимера с последующим проникновением в дефекты, которое в свою очередь можно трактовать как взаимодействие X с дефектами D_i



Согласно закону Генри, концентрация X за пределами дефектных участков равна

$$x = \gamma_x P_x, \quad (3)$$

где P_x — упругость паров X над полимером, а γ_x — коэффициент. Концентрация молекул X в дефектных зонах i -го сорта равна:

$$[D_i X] = K_{ix} [D_i] X = \frac{K_{ix} \gamma_x P_x [D_{i0}]}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x}, \quad (4)$$

где $[D_i]_0 = [D_i] + [D_i X]$ — суммарная концентрация свободных и «занятых» дефектов i -го сорта. Обозначим $\Sigma [D_i] = n_0$; $\frac{[D_i]}{n_0} = \rho_i$. Тогда полная концентрация X в полимере будет равна (α — степень кристалличности):

$$[X] = \gamma_x P_x \left\{ 1 - \alpha + n_0 \sum_{i=1}^n \frac{K_{ix} \rho_i}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x} \right\}. \quad (5)$$

При выводе (5) мы пренебрегли растворимостью X в кристаллических областях полимера. Если пренебречь внедефектной растворимостью вообще, формула (5) перейдет в

$$[X] = \gamma_x P_x n_0 \sum_{i=1}^n \frac{K_{ix} \rho_i}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x}. \quad (5a)$$

При растворении X в расплаве полимера часть дефектов D_i , тем большая, чем выше значение соответствующей константы равновесия K_{ix} , будет занята молекулами X. Так как в расплаве равновесие (1) «разморожено», то соотношение между концентрациями незаполненных дефектов $\frac{[D_i]}{[D_j]}$ при $i \neq j$ не будет зависеть от $[X]$, т.е. будет равно ρ_i/ρ_j . Будем обозначать $[X_i]'$, ρ_i' ... — значения $[X]$ и ρ_i в расплаве, а $[X_i]''$, ρ_i'' ... — те же величины в полимере, приготовленном путем закалки раствора X в расплаве полимера. При $[X]' < n_0$ можно положить

$$[D_i]' = \rho_i'(n_0 - [X]'), \quad (6)$$

$$[D_iX]' = \frac{\rho_i' K_{ix}' [X]'}{\sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'}. \quad (7)$$

После закалки расплава и удаления растворенного вещества X концентрация дефектов i -го типа $[D_i]''$ будет равна $[D_i]'' = [D_i]' + [D_iX]'$, т.е. установится новое распределение, при котором

$$\rho_i'' = \frac{[D_i]''}{n_0} = \rho_i' \left(1 + \frac{K_{ix}' - \sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'}{\sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'} \cdot \frac{[X]'}{n_0} \right), \quad (8)$$

откуда растворимость X в приготовленном таким образом полимере, согласно (5а), равна

$$\begin{aligned} [X]'' &= \gamma_x P_x n_0 \sum_{i=1}^n \frac{K_{ix} \rho_i''}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x} = \\ &= \gamma_x P_x n_0 \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{K_{ix} \rho_i'}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x} + \frac{[X]'}{n_0 \sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'} \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i' K_{ix} (K_{ix}' - \sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}')}{1 + K_{ix} \gamma_x P_x} \right\}. \end{aligned}$$

Член $\sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'$ представляет собой среднеарифметическое значение K_{ix}' ,

т.е. средняя разность $K_{ix}' - \sum_{i=1}^n \rho_i' K_{ix}'$ равна нулю. По этой причине при

$K_{ix} = \text{const}$ второй член в (9) также обращается в нуль. Если же K_{ix} будет изменяться симбатно K_{ix}' , то все положительные члены суммы увеличатся, а отрицательные — уменьшатся, т.е. второй член в (9) окажется положительным. Полагая, что в полимере может существовать несколько типов узлов нарушения порядка, для каждого из которых справедлива формула (9), и суммируя такие выражения, мы получим также линейную зависимость:

$$[X]'' = a + b[X]'. \quad (9a)$$

Для проверки полученного вывода и выяснения степени специфичности эффекта мы изучали растворимость двух антиоксидантов, дифениламина (I) и фенил-β-нафтиламина (II) в твердом полипропилене в зависимости от концентрации каждого из них в расплаве.

Исходные вещества: полипропилен марки «Moplen» М = 70000, степень изотактичности 90%. Дифениламин (т.пл. = 54°) и фенил-β-нафтиламин (т.пл. = 108,5°) очищались перекристаллизацией из спирта с по-

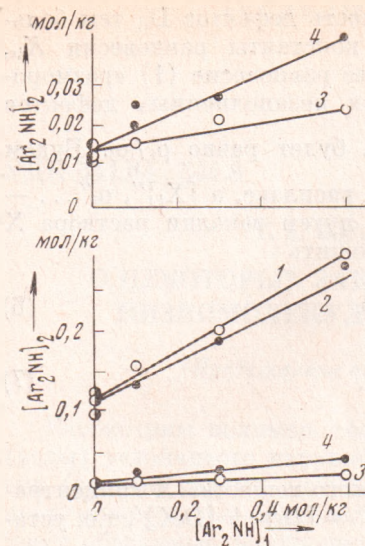


Рис. 1. Зависимость растворимости $[\text{Ar}_2\text{NH}]_2$ дифениламина (1, 2) и фенил- β -нафтиламина (3, 4) в твердом полипропилене при 60° от концентрации в исходном расплаве $[\text{Ar}_2\text{NH}]_1$: дифениламина (1, 3) и фенил- β -нафтиламина (2, 4)

и $0,889 \text{ г/см}^3$), была заметно ниже плотности образцов, приготовленных из чистого полимера в тех же условиях. Степень кристалличности, определенная по и.-к. спектрам ⁽²⁾, наоборот, не зависела от исходной концентрации I и II и составляла 76%, что, согласно ⁽³⁾, свидетельствует о независимости суммарной концентрации узлов нарушения порядка от концентрации низкомолекулярного вещества в расплаве полимера.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IX 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Пластические массы, № 12, 62 (1966).
- ² W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545 (1959).
- ³ Ю. А. Шляпников, ДАН, 202, № 6 (1972).

следующей возгонкой в вакууме. Пленки из полипропилена с добавлением I и II прессовались в атмосфере аргона, температура расплава 230° , скорость охлаждения 3° в 1 мин., после чего низкомолекулярные добавки экстрагировались спиртом в аппарате Сокслета (10 час.) и образцы вновь насыщались I и II путем выдерживания в насыщенных парах этих веществ при 60° (240 час.). Концентрация антиоксидантов во всех случаях (в частности при определении полноты экстракции) определялась спектрофотометрически, с предварительной отгонкой в вакууме ⁽¹⁾.

Как видно из рис. 1, растворимость I и II приблизительно линейно зависит от концентрации обоих веществ в исходном расплаве. При этом угол наклона прямой $\Delta[X]''/\Delta[X]'$, равный второму члену в формуле (9а), для I (дифениламин) равен 0,30, для II (фенил- β -нафтиламин) — 0,046. В случаях, когда в расплав и в полимер вносились разные антиоксиданты, наклон оказывался меньшим; для I после II равен 0,25, а для II после I — 0,016.

Интересно, что плотность образцов полипропилена, приготовленных из распла-
вов, содержащих 0,06 моль/кг I и II (0,891