

А. П. МАРЫН, Ю. А. ШЛЯПНИКОВ

**О ВЗАИМНОМ ВЛИЯНИИ КОМПОНЕНТОВ  
ПРИ СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИМЕРОМ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 23 VIII 1974)

В работах (1, 2) авторы высказали предположение, что основная часть низкомолекулярного вещества, растворенного в полимере, обратимо сорбируется участками устойчивого нарушения ближнего порядка в относительном расположении макромолекул. При этом для каждого вещества и каждого типа центров сорбции  $D_i$  существует равновесие



где  $A$  в левой части равенства означает истинно растворенное вещество. Если между концентрацией  $A$  в полимере и его концентрацией в окружающей среде  $[A]_c$  существует равновесие, то концентрация истинно растворенной части равна  $[A] = \gamma_a [A]_c$ , а концентрация  $A$ , сорбированного дефектами  $i$ -го типа,

$$[AD_i] = \gamma_a K_{a_i} [D_i] [A]_c / (1 + \gamma_a K_{a_i} [A]_c), \quad (2)$$

где  $[D_i]$  — концентрация центров сорбции  $i$ -го типа, существовавших до внесения в полимер вещества  $A$ .

Если в среде, окружающей полимер, содержится два вещества,  $A$  и  $B$ , способных сорбироваться центрами  $i$ -го типа, то концентрация  $A$ , сорбированного этими центрами, будет равна

$$[AD_i] = \gamma_a K_{a_i} [D_i] [A]_c / (1 + \gamma_a K_{a_i} [A]_c + \gamma_b K_{b_i} [B]_c). \quad (3)$$

Общее содержание  $A$  в полимере будет складываться из истинной растворимости и содержания  $A$  в центрах, сорбирующих только  $A$  ( $1 \leq i \leq k-1$ ), и в центрах, сорбирующих как  $A$ , так и  $B$  ( $k \leq i \leq l$ ), а именно:

$$[A]_n = \gamma_a [A]_c + \sum_{i=1}^{k-1} \frac{\gamma_a K_{a_i} [D_i] [A]_c}{1 + \gamma_a K_{a_i} [A]_c} + \sum_{i=k}^l \frac{\gamma_a K_{a_i} [D_i] [A]_c}{1 + \gamma_a K_{a_i} [A]_c + \gamma_b K_{b_i} [B]_c}. \quad (4)$$

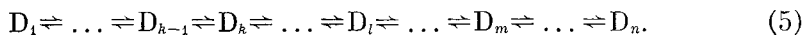
Выражение (4) сильно упростится в случае, если все  $K_i$  для  $1 \leq i \leq l$  близки по величине, а  $\gamma_a [A]_c$  мало по сравнению с содержанием  $A$  в полимере. Полагая все  $K_{a_i}$  и все  $K_{b_i}$  равными, получим

$$[A]_n = \frac{\gamma_a K_a [A]_c \sum_{i=1}^{k-1} [D_i]}{1 + \gamma_a K_a [A]_c} + \frac{\gamma_a K_a [A]_c \sum_{i=k}^l [D_i]}{1 + \gamma_a K_a [A]_c + \gamma_b K_b [B]_c} \quad (4a)$$

Для случая  $[B]_c = 0$  формула (4a) была неоднократно подтверждена экспериментально (см., например, (1)).

Если в основе центров сорбции лежат устойчивые, т. е. сохраняющиеся даже в расплаве полимера, нарушения ближнего порядка (дефекты упа-

ковки макромолекул), то общая концентрация таких центров, различающихся между собой по относительному расположению сегментов макромолекул, окружающих устойчивый дефект,  $n = \sum [D_i]$ , должна оставаться постоянной. В расплаве полимера между отдельными типами центров будет существовать равновесие<sup>(3)</sup>:



При этом, вообще говоря, могут существовать центры, не сорбирующие А, но сорбирующие В ( $l < i \leq m$ ) и не сорбирующие ни А, ни В ( $m < i \leq n$ ).

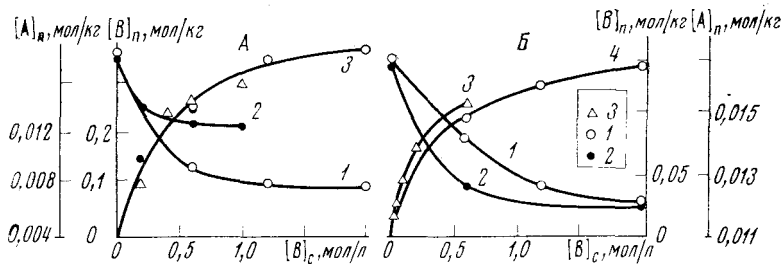


Рис. 1. Зависимость концентраций I (1) и II (2) в полимере ( $[A]_n$ ) от концентраций III (A) и IV (B) в растворе ( $[B]_c$ ), ( $[A]_c$ : I — 0,6; II — 0,2 мол/л). Зависимость концентрации III (3A) или IV (3B, 4) в полимере ( $[B]_n$ ) от концентрации этих веществ в растворе в отсутствие I или II (3A, a; 3B) и в присутствии I (3A, б, 4) или II (3A; в). 40°

При внесении в расплав вещества В последнее, сорбируясь только частью центров ( $k \leq i \leq n$ ), сместит равновесие (5) таким образом, что концентрация центров, сорбирующих только А ( $1 \leq i \leq k-1$ ), уменьшится. После охлаждения расплава и последующего удаления В из полимера концентрация центров, сорбирующих В, и, в частности, тех, для которых  $k \leq i \leq l$ , увеличится. После такой обработки полимера концентрация центров, сорбирующих А, может как увеличиться, так и уменьшиться. В работе<sup>(3)</sup> было показано, что растворимость дифениламина в полипропилене, приготовленном из расплава, содержащего фенил- $\beta$ -нафтиламин, и растворимость фенил- $\beta$ -нафтиламина в полипропилене, приготовленном из расплава с дифениламином, возрастали. Однако такой рост растворимости можно было бы объяснить на основании представлений о том, что центрами сорбции являются микроструктуры<sup>(4, 5)</sup>, число которых может возрасти в результате кристаллизации вещества, растворенного в расплаве. После удаления этого вещества на месте кристаллов останутся полости. Представлениям о центрах сорбции как о микроструктурах противоречил бы факт снижения растворимости одного вещества после внесения в расплав полимера другого вещества, впоследствии удаленного из охлажденного полимера, однако такое снижение растворимости до настоящего времени не было описано.

Целью настоящей работы была проверка формул (4) и (4а), согласно которым равновесная концентрация низкомолекулярного вещества в полимере, окруженном раствором или парами этого вещества, должна снижаться при внесении в эту среду второго вещества, также растворимого в полимере, стремясь к пределу, отличному от нуля.

Второй целью работы был поиск такой пары веществ, чтобы внесение в расплав полимера одного из них снижало концентрацию центров, сорбирующих второе вещество, и, следовательно, растворимость этого вещества в полимере, приготовленном из расплава.

В работе изучалась равновесная сорбция веществ, количественное определение которых основано на разных принципах, в изотактическом полипропилене — полимере, не содержащем полярных групп, и нерастворимом в обычных растворителях при температурах до 100–120°.

Нами использовался изотактический полипропилен (ПП) марки «Morlen», М-61 000; низкомолекулярные вещества: азо-бис-изобутиронитрил (I), свежеперекристаллизованный из бензола; перекись бензоила (II), содержащая 98% основного вещества; дифенилметан (III), т. пл. 25–26°; фенилбензоат (IV), т. пл. 69–70°; дифениламин (V), т. пл. 52–52,8°, и дибензилсульфид (VI), т. пл. 47–48°. Приготовление образцов ПП описано в (1, 3), образцы в виде пленок толщиной 0,06–0,07 мм насыщались

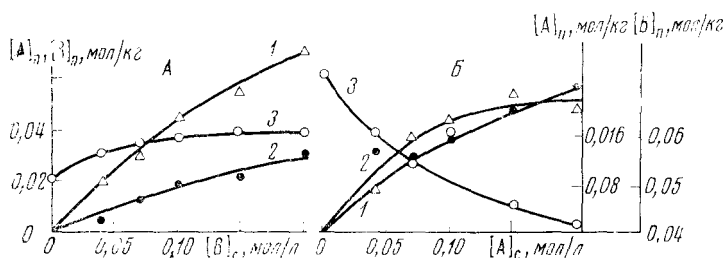


Рис. 2. Зависимость концентрации V ( $[A]_n$ ) и VI ( $[B]_n$ ) в полимере от их концентрации в растворе  $[A]_c$  и  $[B]_c$ .  $[A]_c=0$  (1A),  $[A]_c=0,2$  мол/л (2A, 3A);  $[B]_c=0$  (1B),  $[B]_c=0,2$  мол/л (2B, 3B). 60°

веществами I–VI из бензольного раствора при 40° (I–IV) или из спирта при 60° (V и VI) в течение 2 суток, после чего поверхности пленок очищались от следов раствора, а вещества, сорбированные полимером, анализировались: I — хроматографически, по объему азота, выделившегося при разложении I (100°, 2 часа); II — подометрически (6); III–VI — спектрофотометрически (7). Вещества, одновременно вносимые в полимер, группировались в пары таким образом, чтобы одно из них не мешало количественному определению другого.

Результаты и обсуждение. Как видно из рис. 1, содержание I и II в ПП, находящемся в растворе с постоянными концентрациями I или II, действительно убывает при внесении в эти растворы других веществ (III и IV). Однако содержание двух последних веществ (III и IV) в ПП при внесении в растворы этих веществ значительно менее растворимых I или II почти не снижается.

При изучении сорбции пары веществ V и VI, растворимости которых близки, обнаруживается более сложная картина: при постоянной концентрации V в растворе содержание V в полимере растет с концентрацией VI в растворе, и, наоборот, содержание VI в присутствии V во всех случаях ниже, чем в его отсутствие (рис. 2A).

С ростом концентрации V и при постоянной концентрации VI в растворе содержание VI в полимере снижается в полном соответствии с формулами (4) и (4a). Кривые зависимости концентрации V в полимере от его концентрации в растворе, содержащем и не содержащем VI, пересекаются: при низких концентрациях VI способствует сорбции V, а при высоких — снижает сорбцию, последнее соответствует формуле (4a) (рис. 2B).

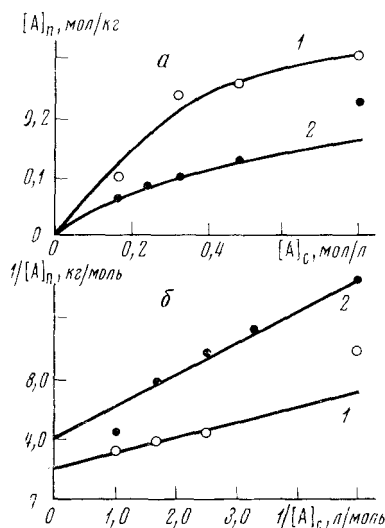


Рис. 3. а — зависимость концентрации III в полимере ( $[A]_n$ ) от его концентрации в растворе ( $[A]_c$ ). 1 — обычный ПП; 2 — образец ПП, приготовленный из расплава, содержащего IV, 0,6 мол/кг. б — зависимость  $1/[A]_n$  от  $1/[A]_c$  при 40°

Согласно (4), VI (дибензилсульфид) повышает значение  $K$  для V (дифениламина) и одновременно снижает  $\sum[D_i]$ , сорбирующих V. По-видимому, это явление объясняется наличием какого-то специфического взаимодействия между V и VI в среде полимера.

Как видно из рис. 3а, содержание III в образцах ПП, приготовленных из расплава, содержавшего IV, при тех же концентрациях III в растворе оказалось заметно ниже, чем его содержание в образцах, приготовленных из чистого ПП. Следует напомнить, что до внесения образцов ПП в раствор III они были тщательно отмыты от IV, так что снижение растворимости III не может быть объяснено формулой (4а). Таким образом, была обнаружена пара веществ, одно из которых, будучи внесено в полимер, снижает концентрацию центров, сорбирующих V втрое. Экстраполяция данных рис. 3а к нулю в координатах  $[A]_n^{-1} - [A]_c^{-1}$  (что эквивалентно бесконечно высокой концентрации в растворе) показывает, что  $\sum_{i=1}^n [D_i]$ ,

т. е. концентрация центров, способных сорбировать III в ПП, приготовленном из раствора IV в расплаве ПП, оказалась ниже, чем в обычном ПП.

Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, особенности сорбции низкомолекулярных веществ полипропиленом удовлетворительно согласуются с представлениями о природе центров сорбции как мест нарушения ближнего порядка в относительном расположении макромолекул.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
19 VIII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., т. Б16, № 6 (1974).  
<sup>2</sup> А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, ДАН, т. 215, 1160 (1974). <sup>3</sup> Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, ДАН, т. 210, 1362 (1972). <sup>4</sup> R. M. Barrer, J. A. Barrie et al., J. Polym. Sci., v. 23, 345 (1957). <sup>5</sup> W. R. Vieth, P. M. Tam et al., J. Coll. Interface Sci., v. 22, 360 (1966). <sup>6</sup> С. Г. Кирюшкин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., т. Б16, № 9 (1974).  
<sup>7</sup> С. С. Юшкевичюте, Ю. А. Шляпников, Тр. АН Литовск. ССР, Б3 (58), 153 (1969).