

Таким образом, предлагаемый метод последовательного «изотермирования» надежен и довольно просто позволяет определять τ_s и k_p / k_0 при цепной радикальной полимеризации.

Авторы выражают благодарность С. Р. Рафикова за ценную дискуссию.

Выводы

1. Описан новый метод определения констант скоростей элементарных реакций цепной радикальной полимеризации. Метод основан на изучении зависимости количества полимера, образовавшегося в системе в условиях стационарного и нестационарных (пре- и пост-эффекты) состояний, от времени.

2. Описанным методом определено отношение констант роста (k_p) и обрыва (k_0), ($k_p/k_0 = 5,5 \cdot 10^{-6}$) для фотополимеризации метилметакрилата при 25°.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
18 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Burnett, Trans. Faraday Soc., 46, 772, 1950.
2. C. M. Burrell, T. G. Majury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A205, 309, 1951; T. G. Majury, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A205, 323, 496, 1951.
3. W. I. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A225, 330, 1954.
4. M. J. S. Dewar, C. H. Bamford, Nature, 158, 380, 1946.
5. W. I. Bengough, Nature, 179, 1120, 1957.
6. H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A163, 511, 1937; A167, 99, 1938; G. M. Burnett, H. W. Melville, Nature, 156, 661, 1945; M. S. Matheson, E. E. Aueg, E. B. Bevilacqua, E. Hart, J. Amer. chem. Soc., 71, 497, 1949; G. M. Burnett, W. W. Wright, Proc. Roy. Soc., A221, 37, 41, 1954; W. I. Bengough, S. A. McIntosh, R. A. M. Thompson, Nature, 184, Suppl. № 5, 226, 1959.
7. B. L. Funt, E. Collins, J. Polymer Sci., 28, 97, 1958.
8. И. М. Бельговский, А. М. Маркевич, Н. С. Ениколопян. Высокомолек. соед., 6, 87, 1964.
9. G. M. Burnett, Mechanism of Polymer Reaction, Interscience Publishers, L., 1954; Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд. АН СССР, 1959; К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд. иностран. лит., 1961; Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1964.

УДК 678.742 : 678.01 : 53

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИПРОПИЛЕНА

М. П. Зверев, Т. Ф. Костина, В. С. Клименков

Известно, что полипропилен (ПП) содержит набор фракций, которые можно выделить последовательным экстрагированием полимера различными растворителями [1]. При оценке свойств ПП обычно в нем определяют содержание эфирорастворимых и гентанорастворимых фракций [2]. Нам представлялось интересным изучить сорбционное поведение ПП, не только выделенного экстрагированием эфиrom и *n*-гептаном, но также и другими более высококипящими растворителями. Исследование проводили сорбционным методом, поскольку этот метод дает возможность оценить структурные особенности фракций ПП [3, 4].

В работе также приведены данные о плотности фракций ПП. Фракции выделяли последовательным экстрагированием ПП диэтиловым эфиrom,

n-гептаном и *n*-октаном при температурах кипения этих растворителей в течение 48 час. Характеристическая вязкость исходного ПП при 135° в декалине равна 3,75. Изучение сорбции проводили на весах Мак-Бена. Плотность определяли методом градиентных труб, основанным на сравнении плотности вещества с плотностью жидкости [5]. На рис. 1 показаны изотермы сорбции бензола различными фракциями ПП при 25°, из которых видно, что сорбционная способность фракций ПП зависит от темпе-

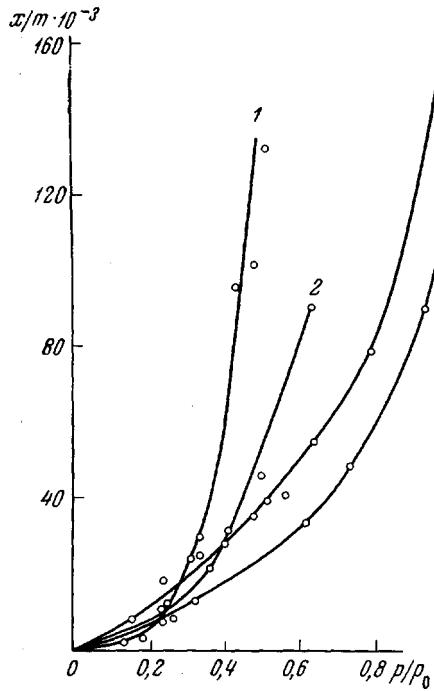


Рис. 1

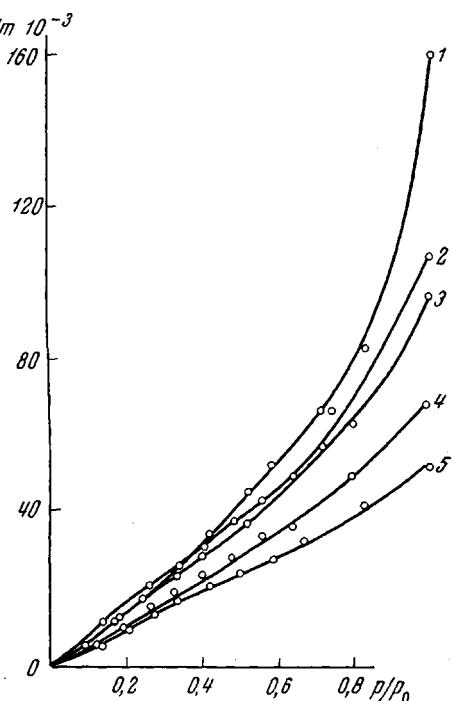


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции фракций ПП, выделенных последовательным экстрагированием эфиром (1), *n*-гептаном (2), *n*-октаном (3); остаток после экстрагирования (4)

Рис. 2. Изотермы сорбции исходного ПП при 20° (1); 25° (2); 30° (3); 35° (4); 40° (5)

ратуры экстракции. При повышении температуры экстракции ПП выделяются фракции, сорбционная способность которых уменьшается, так как увеличивается их плотность (таблица). Однако при невысокой упругости пара мы наблюдали противоположное явление, т. е. наибольшую величину сорбции имеет полимер с более высоким значением плотности — кристалличности. В полимерных кристаллах образуются поры, размер которых достаточен для осуществления капиллярной конденсации; по мере увеличения давления паров бензола явление капиллярной конденсации постепенно уменьшается [6]. Образование пор в кристаллах ПП возможно вследствие возникновения напряжений при кристаллизации. Из данных о равновесной сорбции эфирорастворимой фракции ПП, представляющей собой атактический ПП, рассчитан термодинамический сегмент, величина которого равна 15 мономерным звеньям. Этот результат согласуется с данными, полученными Каргиним с сотр. [3], определившими величину сегмента ПП по сорбции *n*-додекана выше температуры плавления полимера. Причем ПП не содержал эфирорастворимых и *n*-гептанорастворимых фракций. Следовательно, гибкость цепей атактического и изотактического ПП, находящихся в аморфном состоянии, одинакова и не зависит от пространственного расположения звеньев у третичного углеродного атома.

С целью выяснения изменения структуры исходного ПП были получены изотермы сорбции при разных температурах в интервале от 20 до 40° (рис. 2). Повышение температуры, как известно, приводит к увеличению подвижности и гибкости цепей, что должно способствовать уплотнению структур в полимере, а следовательно, уменьшению величины равновесной сорбции. Однако повышение гибкости макромолекул увеличивает их конформационный набор, в результате чего величина сорбции должна возрастать. Наблюдаемая на рис. 2 температурная зависимость сорбции свидетельствует о том, что в этом случае превалирующее значение имеет уплотнение структурных элементов. Небезинтересно сравнить наши данные о зависимости сорбции ПП от температуры с результатами сорбции в области температур выше 80°, полученными Каргиним с сотр. [3], которые наблюдали увеличение равновесной сорбции с повышением температуры. Результаты, приведенные в работе [3], свидетельствуют о том, что при температурах сорбции, близких к плавлению полимерных кристаллов, превалирующее значение имеет повышение конформационного набора. При этом необходимо отметить, что изменение величины сорбции от температуры, естественно, будет определяться фракционным составом ПП.

Таким образом, анализ представленных изотерм сорбции различных фракций ПП дает представление о гибкости цепей и строении ПП. При получении изделий из ПП, особенно волокон, следует знать содержание в нем не только эфирорастворимых и *n*-гептанорастворимых фракций, но также и фракций, экстрагируемых *n*-октаном, которые оказывают влияние на свойства изотактического ПП.

Выводы

- Измерены изотермы сорбции бензола фракциями полипропилена (ПП), выделенными последовательным экстрагированием ПП различными растворителями при температуре их кипения. Величина равновесной сорбции фракций ПП уменьшается с увеличением их плотности.

- Величина термодинамического сегмента, рассчитанная по данным сорбции для атактического ПП, равна 15 мономерным звеньям. Гибкость цепей ПП не зависит от пространственного расположения звеньев третичного углеродного атома.

- Повышение температуры сорбции ПП в интервале от 20 до 40° приводит к уменьшению величины равновесной сорбции, что связано с образованием более плотных структурных элементов.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
9 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Натта, Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 98.
- А. А. Конкин, М. П. Зверев, Полиолефиновые волокна, изд. «Химия», 1966.
- Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1190, 1960.
- Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2190, 1965.
- Н. В. Михайлов, В. А. Горбачева, Н. Н. Завьялова, Химич. волокна, 1960, № 1, 19.
- С. Брунauer, Адсорбция газов и паров, Изд. иностр. лит., 1948.

Плотность (ρ) фракций полипропилена,
выделенных экстрагированием
растворителями

Фракции ПП	(ρ), $\text{г}/\text{см}^3$
Исходный ПП	0,9060
Фракции : эфирная	0,8715
<i>n</i> -гептановая	0,8755
<i>n</i> -октановая	0,8905
Остаток после экстрагирования	0,9150