

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафикова, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цваники, М. В. Шаблыгин, Сб. Радикационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 131.
2. Ю. П. Кудрявцев, А. М. Сладков, Ю. Г. Асеев, Ю. Н. Недошивин, В. И. Касаточкин, В. В. Коршак, Докл. АН СССР, 153, 389, 1964.

УДК 678.01:53:678.742

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВЕТОРАССЕЯНИЯ К ИЗУЧЕНИЮ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А. М. Муса, Н. А. Платэ

Изучение кристаллизации полиэтилена из его разбавленных растворов в декалине путем оценки индукционных периодов кристаллизации в зависимости от температуры кристаллизации и степени перегрева растворов дало возможность Каргину, Бакееву и сотр. [1] найти температурные и концентрационные условия существования так называемых «молекулярных» растворов. Эти данные представляют интерес не только потому, что указывают на высокую степень структурированности растворов полимеров, но и потому, что условия существования «молекулярных» растворов важны для оценки гомогенности или гетерогенности различного рода химических реакций с участием этих полимеров.

В связи с изучением нами характера привитой полимеризации на окисленный полипропилен в растворе [2] возникла необходимость оценки структурной однородности его разбавленных растворов.

Попытки получить подобные сведения, используя ту же методику, что и для полиэтилена [1], не привели к успеху. Большие значения индукционных периодов кристаллизации изотактического полипропилена в декалине и тетраглине и малый размер образующихся кристаллических частиц не позволили применить технику измерения интенсивности проходящего поляризованного света, успешно использованную для полиэтилена.

Для изучения поведения растворов полипропилена при повышенных температурах мы обратились к технике измерения не проходящего, а рассеянного света, оценивая интенсивность I рассеянного света и степень его деполяризации Δ в зависимости от температуры.

Известно, что интенсивность рассеянного света $I_{\text{общ}}$ в растворах складывается из трех частей:

$$I_{\text{общ}} = I_{\text{пл}} + I_{\text{ор}} + I_{\text{конц}},$$

где $I_{\text{пл}}$ — интенсивность рассеянного света на флюктуациях плотности; $I_{\text{ор}}$ — интенсивность рассеянного света за счет флюктуаций ориентации растворенных частиц; $I_{\text{конц}}$ — интенсивность рассеянного света на флюктуациях концентрации.

Исследование закономерностей изменения $I_{\text{ор}} + I_{\text{конц}}$ позволяет судить о структурных изменениях в растворах.

Степень деполяризации рассеянного в каком-либо направлении света обратно пропорциональна сумме интенсивностей

$$\Delta = \frac{I_x^{\text{ор}}}{I_z^{\text{пл}} + I_z^{\text{конц}} + I_z^{\text{ор}}}$$

где символы x и z соответствуют направлению рассеянного света.

В работе использовалась установка, описанная в книге Шахпаронова [3]. Раствор фракционированного изотактического полипропилена марки «Моплен» ($[\eta] = 2,37$) в *N*-ксилоле при 130° , концентрации 0,015—0,3% в обессыленном декалине или тетралине заливали в стеклянную кювету емкостью 67 мл (рис. 1), помещенную в воздушный термостат с точностью термостатирования $\pm 1^\circ$. Температуру в системе повышали

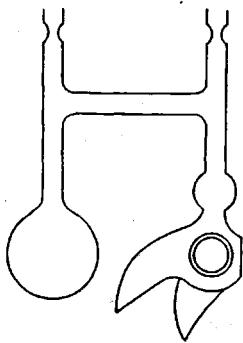


Рис. 1

Рис. 1. Крестообразная кювета для исследования релеевского рассеяния света при угле рассеяния 90°

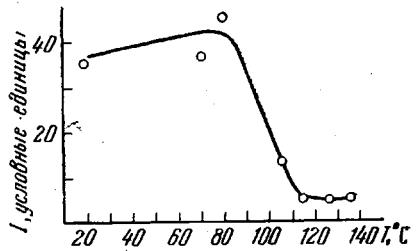


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеянного света для раствора полипропилена в декалине от температуры

на 10° в течение 30 мин., после чего установку выдерживали при этой температуре еще 30 мин., затем производили измерение I и Δ рассеянного под углом 90° монохроматического излучения с длиной волны 4358 Å. Полученные результаты приведены на рис. 2—4.

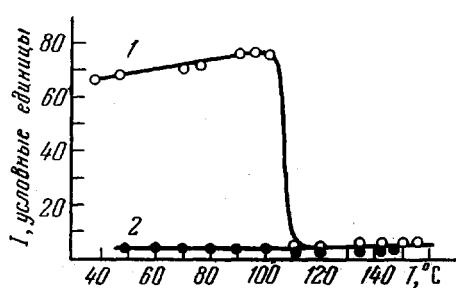


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного света для раствора полипропилена в тетралине при повышении (1) и понижении (2) температуры

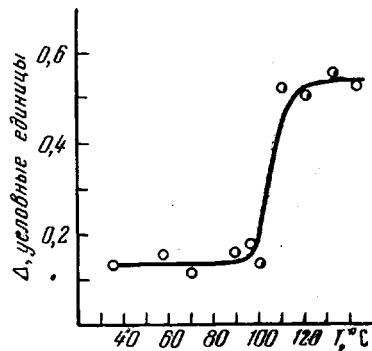


Рис. 4

Рис. 4. Степень деполяризации рассеянного света как функция температуры для растворов полипропилена в тетралине

Из этих данных следует, что I мало изменяется при повышении температуры до 105 — 110° в обоих растворах, однако выше этой температуры наблюдается резкое падение интенсивности рассеянного света и одновременное скачкообразное возрастание степени деполяризации. Дальнейшее повышение температуры до 160° заметно не изменяет оптические характеристики раствора.

Следует полагать, что в интервале температур 105 — 110° происходит диссоциация частиц растворенного полипропилена благодаря переходу через равновесную температуру растворения. Резкое уменьшение $I_{\text{общ}}$ обязано, в первую очередь, уменьшению $I_{\text{конц}}$. Необратимость хода кривой

$I = f(T)$ при охлаждении объясняется медленной скоростью кристаллизации полимера из раствора при использованной скорости изменения температуры.

Таким образом, растворы полипропилена при температурах выше 110° ведут себя как структурно однородные системы, что позволяет использовать эти температурные границы, в частности, для проведения химических реакций в растворе.

Вопрос о том, являются ли такие растворы «молекулярными» или в качестве растворенных единиц выступают неизменяющиеся по температуре ассоциаты макромолекул, требует дополнительного специального исследования.

Авторы считают своим приятным долгом выразить свою благодарность сотрудникам лаборатории растворов химического факультета МГУ М. И. Шахпаронову, Л. В. Ланшиной и С. И. Балашовой.

Выводы

При изучении интенсивности рассеянного света и степени его деполяризации растворами изотактического полипропилена в декалине и тетраглине показано, что при температуре 105—110° имеет место структурный переход к однородному раствору.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.
2. А. М. Муса, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., А9, 398, 1967.
3. М. И. Шахпаронов, Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкости, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1963.

УДК 541.64:678.86:678-13

СОВМЕСТНАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ В-ТРИФЕНИЛ- И N-ТРИФЕНИЛБОРАЗОЛОВ

Н. И. Бекасова, В. В. Коршак, Л. Г. Комарова

Как было установлено нами ранее [1], N-трифенилборазол при нагревании до 400—420° выделяет водород и превращается в полициклический полимер со связями В—В между циклами.

В-Трифенилборазол в этих условиях почти не изменяется и лишь при более высокой температуре, порядка 475°, пиролизуется с выделением бензола и образованием твердого хрупкого вещества, состав и свойства которого не описаны [2]. В одном из патентов [3] сообщается о получении термостойких полимеров при совместном нагревании В-трифенилборазола с различными гексазамещенными боразолами и N-триметилборазолом.

В данной работе показана возможность поликонденсации В-трифенилборазола при 400—420° в присутствии N-трифенилборазола с образованием термостойких полимеров.

При нагревании смеси N-трифенил- и В-трифенилборазолов, взятых в соотношении 1 : 1, при 320° начинается выделение водорода, которое достигает максимума при 370—380° и заканчивается при 420°; реакция приводит к образованию твердого светло-желтого полимера.