УДК 678.743:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ГУТТАПЕРЧИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин

Ранее [1, 2] была изучена сорбция низкомолекулярных соединений полиолефинами при температурах выше и ниже температуры плавления их кристаллов. Результаты этих работ показали, что сорбционное поведение полимеров при изменении температуры значительно меняется, что

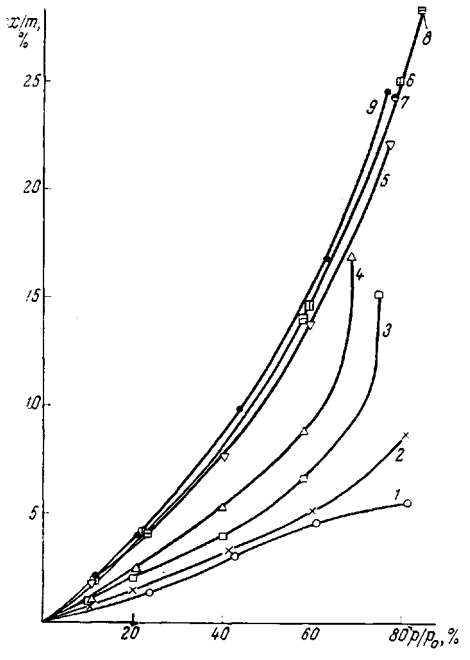

Рис. 1. Изотермы сорбции изооктана (2, 2, 4-триметилпентана) гуттаперчей при различных температурах:

1 — 25; *2* — 40; *3* — 50; *4* — 55; *5* — 60; *6* — 65; *7* — 70; *8* — 80; *9* — 90°

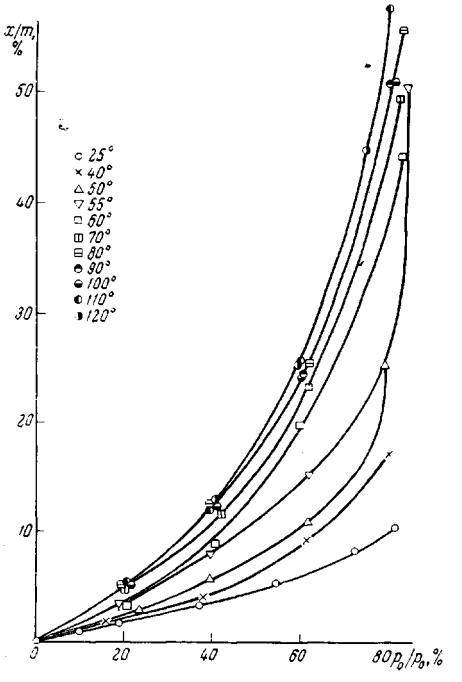

Рис. 2. Изотермы сорбции *н*-октана гуттаперчей при различных температурах:

1 — 25; *2* — 40; *3* — 50; *4* — 55; *5* — 60; *6* — 70; *7* — 80; *8* — 90; *9* — 100; *10* — 110; *11* — 120°

связано с изменением структуры полимера в процессе сорбции. Интересно было получить такие же данные для других классов кристаллических полимеров. Настоящее сообщение посвящено изучению сорбционных свойств гуттаперчи в широком диапазоне температур.

Объектом исследования служила гуттаперча из бересклета, очищенная по методике, описанной в работе [3]. Характеристическая вязкость 1,34 (бензол, 25°). Сорбционные данные были получены в высокотемпературной сорбционной установке, описанной в [4]. В качестве сорбата использовали изооктан (2,2,4-триметилпентан). Теплота набухания гуттаперчи в изооктане = —0,7 * *кал/г*, так что практически можно считать эту систему атермической. На рис. 1 представлены изотермы сорбции изооктана гуттаперчей в интервале температур 25—90°. Видно, что сорбционная способность этого полимера растет с повышением температуры,

* Тепловые эффекты были определены Э. З. Файнбергом, за что авторы выражают ему благодарность.

что связано, по-видимому, с увеличением подвижности и гибкости простейших структурных элементов, с увеличением возможности реализовать все большее число конформаций. Изотермы при 50 и 55°, т. е. в области предплавления, по внешнему виду отличаются от других изотерм: при больших упругостях пара (65—75%) меняется плавный ход кривой, изотерма резко уходит вверх. Такое изменение хода кривой свидетельствует о том, что мы имеем дело с резким изменением состояния сорбента. В этой области температур в присутствии низкомолекулярного компонента происходит энергичная структурная перестройка в полимере, в процессе которой могут образовываться поры, пустоты. Если размеры этих пустот окажутся достаточными для образования мениска, то происходит явление, подобное явлению капиллярной конденсации в жестких системах с капиллярами стационарного размера и формы. Сорбция при 60° и выше описывается опять плавными изотермами, по внешнему виду аналогичными изотермам при 25 и 40°. Обращает на себя внимание, что сорбция при 65, 70 и 80° описывается одной изотермой, которая проходит выше изотермы плавления, а изотерма при 90° идет еще выше.

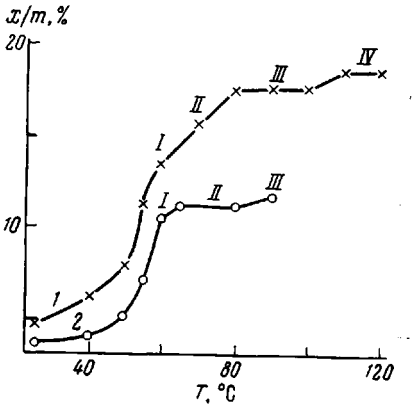

Рис. 3. Изобары сорбции *н*-октана (*1*) и изооктана (*2*) гуттаперчей при относительном давлении паров сорбатов 50%

Рост величины сорбции после плавления нельзя объяснить, если рассматривать расплав как молекулярную дисперсию, где молекулярная цепь обладает максимальной гибкостью, и где реализуется весь набор конформаций, присущий данному полимеру. Увеличение сорбционной способности при температурах выше температуры плавления (60°) может быть обусловлено только распадом каких-то сохранившихся в расплаве структурных образований. При этом следует принять, что упомянутые надмолекулярные структуры неравноценны в энергетическом отношении: одни разрушаются в данной системе при 65°, другие существуют в расплаве в интервале температур 65—80°, но разрушаются при 90°. Такое поведение гуттаперчи в изооктане заставляет предположить, что и выше 90° возможно существование каких-то надмолекулярных структур в расплаве, которые могут быть выявлены лишь дальнейшим повышением температуры.

Изооктан (2,2,4-триметилпентан) кипит при 99,3°, поэтому для дальнейших опытов был взят *н*-октан с температурой кипения 125,7°. Набухание гуттаперчи в *н*-октане также можно считать атермической реакцией (—0,3 *кал/г*). На рис. 2 представлена сорбция *н*-октана в интервале 25—120°. Величина сорбции так же, как и в случае изооктана, увеличивается с ростом температуры, но все изотермы проходят выше, чем соответствующие изотермы для изооктана. Изотермы при 50 и 55° подобны соответствующим изотермам сорбции изооктана. Изотерма при 70° лежит выше изотермы плавления. Сорбция при 80, 90 и 100° описывается одной изотермой, а при 110° изотерма сорбции проходит выше. Сорбция при 110 и 120° опять описывается одной изотермой.

В настоящее время твердо установлено, что процесс структурообразования полимера протекает по ступенчатому механизму, и что рост структур происходит путем присоединения не отдельных молекул, а упорядоченных агрегатов, пачек цепей. Естественно, что и плавление — процесс обратный росту — будет протекать через те же стадии вплоть до образования элементарных агрегатов, из которых строятся кристаллические по-

лимеры. Стадийность плавления гуттаперчи отчетливо выступает на рис. 3, где представлены изобары сорбции при относительном давлении паров обоих сорбатов 50%. Римскими цифрами обозначены стадии разрушения надмолекулярных структур: в случае *н*-октана наблюдается 4 стадии, а для изооктана — 3 стадии. Ступенчатость плавления была описана нами ранее для полиолефинов [1, 2].

Таким образом, на основании данных, полученных сорбционным методом, можно считать, что температура плавления полимера, которой обычно характеризуют переход полимера из кристаллического в аморфное состояние, является лишь температурой распада наиболее сложных структурных образований (в случае гуттаперчи-сферолитов) на какие-то более простые, но энергетически более богатые надмолекулярные структуры. Последние при соответствующей температуре опять распадаются и т. д. Однако нельзя с уверенностью утверждать, что при температурах выше 120° гуттаперча представляет собой молекулярно-дисперсную систему. Возможно, что дальнейший подъем температуры привел бы к появлению других стадий плавления.

Выводы

1. Исследовано сорбционное поведение гуттаперчи в широком интервале температур.
2. Показано, что процесс плавления полимера носит ступенчатый характер.
3. Из сорбционных данных следует, что температура плавления полимера — это температура распада наиболее сложных структурных образований на какие-то более простые надмолекулярные структуры.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 143, 590, 1962.
2. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1190, 1964.
3. Б. И. Айходжаев, Диссертация, 1957.
4. Т. В. Гатовская, Г. М. Павлюченко, В. А. Берестнев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 960, 1963.

УДК 66.095.26:678.664

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОЦИАНАТОВ С АЛЬДЕГИДАМИ, КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КОМПЛЕКСАМИ Fe(III), Co(II), Cu(II) И Sn(IV)

Ю. Л. Спирин, Ю. П. Гетманчук, Р. И. Дрягилева

Ранее нами сообщалось о сополимеризации изоцианатов с альдегидами [1—3]. Было обнаружено, что, несмотря на большую реакционноспособность ароматических изоцианатов, сополимеры вследствие стерических эффектов в изоцианате обогащены хлоралем. С другой стороны, одним из нас [4] было высказано предположение, что взаимодействие каприлата кобальта с фенилизоцианатом протекает по координационно-анионному механизму. Исходя из этого, а также учитывая, что соединения железа, кобальта и других металлов переменной валентности катализируют полимеризацию окисей [5], было предположено, что эти соединения могут оказаться каталитически активными в сополимеризации изоцианатов с альдегидами.

В качестве катализаторов были выбраны каприлат Co(II), ацетилацетонаты Cu(II) и Fe(III) и дибутилдилаурат Sn(IV), являющиеся также известными катализаторами реакции изоцианатов со спиртами.