

Полученные данные свидетельствуют о значительных изменениях в молекулярной упаковке синтетических волокон при механодиспергировании. Важно отметить, что в данном случае активируются не главновалентные связи, а боковые группы макромолекул, что ранее было отмечено для случая механодиспергирования в газовых средах [5].

Выводы

Показано, что омыление полиакрилонитрила резко ускоряется при механической активации системы реагентов вибродиспергированием.

Всесоюзный заочный институт
текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Т. К. Грибина, Текстильная пром-сть, 1965, № 8, 42.
2. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Ю. В. Глазковский, Изв. ВУЗов, Технология текстильной пром-сти, 1965, № 4, 91.
3. Ю. В. Глазковский, П. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 8, 1673, 1966.
4. В. И. Шарков, В. П. Ливанова, Высокомолек. соед., 1, 46, 1959.
5. С. А. Комиссаров, Диссертация, 1966.

УДК 678.746:678.01:53

НАБУХАНИЕ СУЛЬФОПОЛИСТИРОЛЬНОЙ КАТИОНИТОВОЙ СМОЛЫ В СПИРТАХ

*Л. П. Залукаев, В. П. Мелешко, В. И. Пивнев,
Н. С. Вережникова*

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении набухания сульфополистирольной смолы КУ-2 с различным процентным содержанием спивки — дивинилбензола (ДВБ) в спиртах: этиловом, бутиловом и октиловом — методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и методом измерения высокочастотных (ВЧ) потерь.

Исследования проводили на спектрографе ЯМР, описанном ранее [1], а измерения ВЧ-потерь производили при помощи стандартного прибора «Измеритель полной проводимости резонансный» тип Е-10-6 на частоте 30 Мгц.

Эксперименты со смолами, взятыми в Н⁺-форме, показали, что наряду с ожидаемой широкой линией поглощения ЯМР присутствует и узкая, которая не исчезает даже при очень длительной сушке смолы.

Присутствие этой линии можно объяснить наличием воды или низкомолекулярной фракции в смоле, которые прочно связаны с ее решеткой. При изучении набухания смолы КУ-2 в различных растворителях и после удаления излишков растворителя методом центрифугирования наблюдался довольно большой разброс результатов. Поэтому нами предложен метод, позволяющий изучать набухание смолы методом ЯМР в присутствии излишков растворителя. Сущность эксперимента заключалась в следующем.

Величина сигнала поглощения ЯМР зависит от так называемого фактора насыщения:

$$Z = [1 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2]^{-1},$$

где γ — гиromагнитное отношение для протонов; H_1 — амплитуда высокочастотного электромагнитного поля; T_1 — спин-решеточное время релаксации; T_2 — спин-спиновое время релаксации.

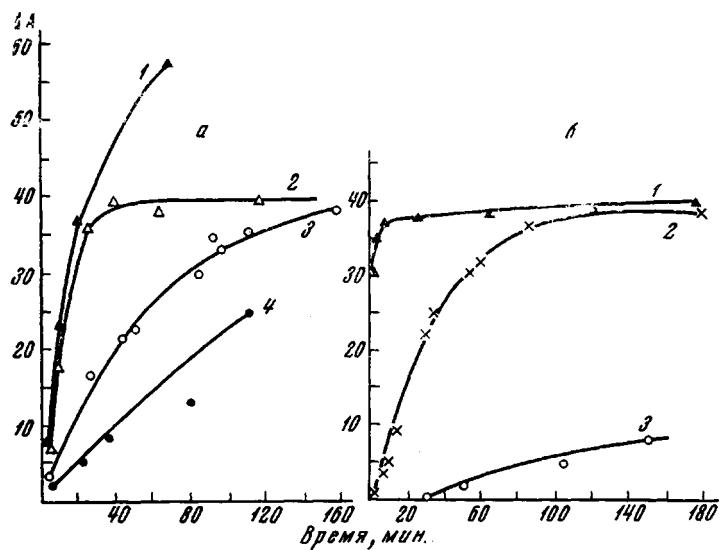


Рис. 1. Изменение амплитуды сигнала ЯМР (ΔA) при набухании катионита в бутиловом спирте при различном содержании ДВБ (а) и зависимость ΔA от времени при набухании смолы, содержащей 8% ДВБ в различных спиртах (б):

а: 1 — 4; 2 — 8; 3 — 12 и 4 — 20% ДВБ; б: 1 — этиловый, 2 — бутиловый и 3 — октоловый спирты

Чем больше Z_0 , тем интенсивней сигнал ЯМР. Ширина линии ЯМР $\delta\omega_0 \sim 1/T_2$, поэтому для чистых растворителей, которые имеют узкую линию поглощения, T_2 велико, а при достаточной интенсивности высокочастотного электромагнитного поля величина Z_0 , а следовательно и сигнал ЯМР — малы. Но когда молекулы растворителя проникают внутрь смолы КУ-2, где их подвижность становится затрудненной, линия ЯМР становится более широкой. Следовательно, T_2 уменьшается, а при прочих равных условиях фактор насыщения, а с ним и сигнал ЯМР будут расти. Другими словами, по мере набухания смолы должно наблюдаться увеличение сигнала ЯМР. Эксперименты подтвердили наши предположения.

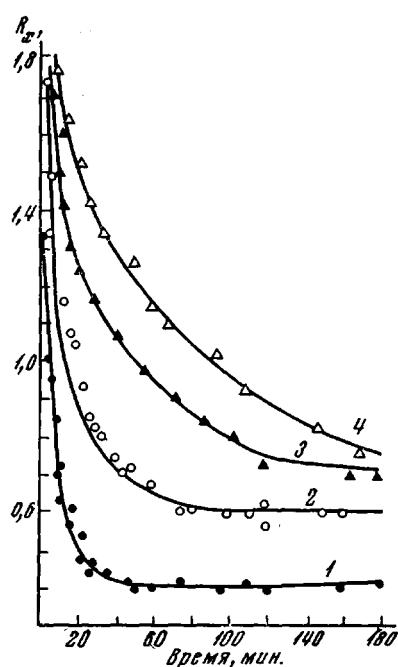


Рис. 2. Изменение сопротивлений потерь (R_x , м Ω) при набухании катионита с различным содержанием ДВБ в бутиловом спирте:

1 — 4; 2 — 8; 3 — 12 и 4 — 20% ДВБ

На рис. 1, а показано как увеличивается со временем сигнал ЯМР при набухании катионита (в H^+ -форме) в бутиловом спирте. Видно, что наиболее интенсивное нарастание сигнала (ΔA) наблюдается у катионита с 4% ДВБ, а далее скорость увеличения сигнала снижается с увеличением содержания ДВБ. Этого и следовало ожидать, так как с увеличением степени поперечной связаннысти в катионите затрудняется процесс проникновения молекул растворителя в его решетку.

На рис. 1, б показан результат эксперимента по набуханию катионита с 8%-ным содержанием ДВБ в спиртах с увеличивающимся молекулярным весом. Во всех экспериментах брали катионит в H -форме, высущенный до постоянного веса.

Видно, что с увеличением молекулярного веса спиртов скорость увеличения амплитуды ЯМР уменьшается, так как с увеличением размеров молекул растворителя затрудняется их процесс проникновения в решетку ионообменной смолы.

Для подтверждения полученных результатов был использован независимый метод исследования, а именно, измерение высокочастотных потерь при набухании в бутиловом спирте кационита с различным содержанием ДВБ. Смолы со спиртом помещали внутрь высокочастотной катушки с высокой добротностью, которую подключали к клеммам прибора Е-10-6. По мере набухания смолы измеряли сопротивление ВЧ-потерь (R_x). Из-за того, что после проникновения в решетку кационита затрудняется подвижность молекул растворителя, следует ожидать увеличения диэлектрических потерь, связанных с уменьшением R_x , что и наблюдали экспериментально (рис. 2). Видно, что с увеличением содержания ДВБ, скорость уменьшения R_x падает, что соответствует результатам, полученным методом ЯМР (рис. 1).

Выходы

1. Показано, что метод ЯМР и метод ВЧ-потерь применимы для изучения процессов, происходящих в среде кационит — растворитель.

2. Метод ЯМР позволяет обнаружить низкомолекулярную фракцию в смоле КУ-2.

3. Проградуировав соответствующим образом прибор ЯМР, можно определить содержание ДВБ в кационите.

Методы ЯМР и ВЧ-потерь позволяют производить изучение ионообменных смол в присутствии излишка растворителя, что увеличивает точность измерений.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Залукаев, В. И. Пивнев, Ядерный магнитный резонанс в эластомерах, Воронеж, 1965.

УДК 678.01:53

ЭФФЕКТЫ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

B. Г. Баранов, K. A. Гаспарян

Практически во всех технологических процессах получения полимерных изделий из расплава отверждение полимера происходит в сложных температурных условиях и оставающий расплав подвергается различным механическим воздействиям. Даже в случае простой геометрической формы изделия (волокна, пленки) существует ряд градиентов температур (продольный, поперечный), определяющих режим охлаждения. Механические воздействия на расплав заключаются в растяжении (фильтрные вытяжки, дутье и т. д.), усадках и других обработках (литье под давлением и т. п.), сопровождающих отверждение изделия. Здесь мы будем рассмат-