

[1], нетрудно заметить, что термостойкость смесей, полученных из раствора, ниже, чем у соответствующих вальцеванных смесей.

На рис. 3 представлены результаты физико-механических испытаний смесей ПВХ ( $M = 6 \cdot 10^4$ ) с СКН-40. Из приведенных данных видно, что прочность однофазных смесей, полученных из раствора, значительно ниже прочности смесей, полученных вальцеванием с последующим прессованием при  $160^\circ$ .

Можно предположить, что одной из причин этого явления является различие в структурах смесей, подобно тому, как это наблюдалось в [5]. В молекулярно совмещенной смеси полимеров молекулы каждого полимера контактируют с макромолекулами другого полимера, и нет микробъемов, содержащих такое количество одинаковых макромолекул, которое необходимо для развития процессов кристаллизации и ориентации в образце при его деформировании.

Гетерогенные смеси, полученные прессованием при  $70^\circ$ , также пре-восходят по прочности смеси гомогенные, хотя и в меньшей степени. С другой стороны, наибольшее удлинение при разрыве для каждого исследованного соотношения компонентов наблюдалось именно при испытаниях однофазных смесей.

Полученные экспериментальные данные подтверждают высказанное ранее [5] предположение о том, что при получении смесей полимеров их молекулярное совмещение не является условием обеспечения наилучших механических свойств. По ряду механических свойств двухфазные системы из совмещенных полимеров, как это нами показано, могут превосходить однофазные.

### Выводы

1. Методом дифференциального термического анализа исследована структура смесей ПВХ и СКН-40, полученных из растворов в общем растворителе.
2. В зависимости от условий получения смеси система ПВХ—СКН-40 может быть однофазной или двухфазной при любом соотношении компонентов.
3. Механическая прочность однофазных смесей ПВХ и СКН-40 заметно ниже прочности двухфазных смесей этих же полимеров.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Оганесов, В. С. Осипчук, Х. Г. Миндияров, В. Г. Раевский, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., A11, 896, 1969.
2. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. С. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968.
3. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Коллоидн. ж., 19, 142, 1957.
4. В. Ке, J. Polymer Sci., 42, 45, 1960.
5. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 24, 632, 1962.

УДК 678.742:542.943

### О ЛОКАЛИЗАЦИИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

*Н. Е. Кордунер, Т. А. Богаевская, Б. А. Гржомов,  
Б. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников*

Кристаллический полимер по своей структуре неоднороден: разные участки полимера различаются по степени упорядоченности макромолекул и, следовательно, по своим физическим и химическим свойствам [1, 2]. В результате скорость реакции окисления в разных участках кри-

сталлического полимера должна быть различной. Для выяснения того, насколько велики эти различия в скорости и какие именно участки полимера окисляются в первую очередь, мы изучили изменение молекулярного веса твердого изотактического полипропилена и его сорбционных свойств в зависимости от глубины окисления, т. е. от количества кислорода, поглощенного полимером при окислении.

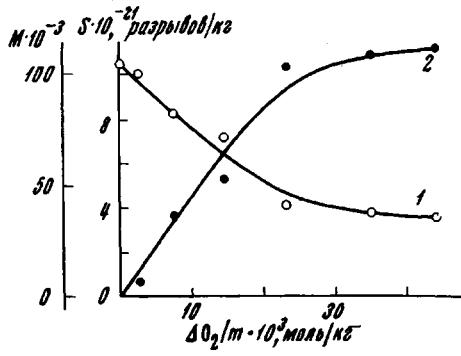


Рис. 1

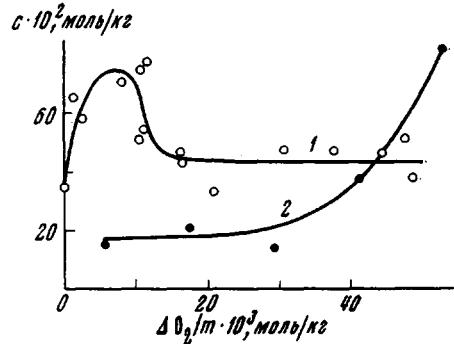


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость молекулярного веса полипропилена (1) и числа разрывов полимерной цепи (2) от глубины окисления (в молях на килограмм полимера); 120°.  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.

Рис. 2. Зависимость растворимости дифениламина от глубины окисления пленок полипропилена

Растворимость в пленке, подвергшейся окислению (1), и растворимость в пленке, полученной из полимера в виде предварительно окисленного порошка (2)

Полипропилен изотактический, мол. вес 105 000, очищали как описано в [3]. Дифениламин, т. пл. 53°, возгоняли в вакууме. Пленки из полипропилена прессовали в вакууме при 200° с последующим медленным охлаждением ( $\sim 0,5$  град/мин) до 130° и далее без контроля температуры; толщина пленок составляла  $\sim 0,04$  мм. Пленки имели крупносферолитную структуру (диаметр сферолитов  $\sim 300$  мк), их кристалличность, определенная методом Хейнена по ИК-спектрам, составляла  $\sim 80\%$  [4].

Образцы полипропилена окисляли на статической вакуумной установке [5] при 120° в атмосфере сухого кислорода (300 мм рт. ст.). Число разрывов полимерной цепи определяли по данным вискозиметрических измерений [6] с использованием формулы Монтролла и Симха [7]. Для определения растворимости дифениламина образцы выдерживали в его парах до полного насыщения при 60° (6 час.); нерастворившийся дифениламин смывали с пленки сильно охлажденным (до  $-80^\circ$ ) гептаном; растворившийся дифениламин отгоняли в вакууме и определяли спектрофотометрически [8].

Кривые изменения молекулярного веса и числа разрывов полимерной цепи в зависимости от глубины окисления полипропилена (моли  $O_2/1$  г полимера) приведены на рис. 1. Вначале молекулярный вес полипропилена быстро падает с ростом количества поглощенного при окислении кислорода, однако когда молекулярный вес составляет  $\sim 40\%$  от исходного, его уменьшение сильно замедляется. Число разрывов полимерной цепи вначале растет пропорционально числу молей поглощенного кислорода, причем на 1 разрыв цепи расходуется  $\sim 15$  молекул  $O_2$ .

Если полипропилен окисляется в виде готовой пленки, на кривой зависимости растворимости дифениламина от глубины окисления (рис. 2) имеется острый максимум при  $\Delta O_2/m = 8 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, после чего растворимость быстро падает, а при  $\Delta O_2/m = 1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг — остается практически постоянной. В случае, если пленки приготовляются из полимера,

предварительно окисленного в виде порошка, растворимость дифениламина монотонно растет с глубиной окисления (рис. 2, кривая 2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс окисления локализован в какой-то части объема полимера, другая часть (около 40%) окислением практически не затрагивается. Дифениламин растворяется в тех же участках полимера, в которых протекает окисление. Рост растворимости при небольшой глубине окисления объясняется накоплением в полимере полярных кислородсодержащих групп; этим же можно объяснить увеличение растворимости дифениламина с глубиной предварительного окисления полипропилена в случаях, когда пленку готовили из окисленного полимера. Причиной резкого понижения растворимости дифениламина при глубоком окислении пленки является, по-видимому, разрушение тех самых участков, в которых преимущественно растворяется дифениламин.

Известно, что низкомолекулярные вещества концентрируются в основном на границе между сферолитами и в дефектных участках самих сферолитов [9]. Следовательно, эти же участки в первую очередь подвергаются быстрому окислению.

Окисление участков, лежащих на границе между сферолитами, сопровождается быстрым понижением механической прочности полимера: при глубине окисления  $\Delta O_2/m = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/кг пленки полипропилена рассыпаются при прикосновении. При повторном прессовании из вещества этих разрушенных пленок, в которых часть полимера окислена лишь незначительно, получаются сравнительно прочные пленки.

### Выводы

1. Изучено изменение молекулярного веса и сорбционных свойств твердого полипропилена в ходе его окисления.

2. Показано, что реакция окисления в первую очередь затрагивает дефектные участки кристаллической структуры полимера.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., 6, 165, 1272, 1964.
2. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Р. К. Грушнина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 231, 1964.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
4. W. Heine, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
6. G. Ciampi, Chimica e industria, 38, 298, 1956.
7. E. W. Montroll, E. Simha, J. Chem. Phys., 8, 721, 1940.
8. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Пласт. массы, 1966, № 12, 62.
9. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 59, 665, 1967.