

SPECIFIC FEATURES OF THE CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS

L. Z. Vilenchik, B. G. Belen'kii

Summary

The influence of the peculiarities of macromolecules on the results of a chromatographic experiment have been studied. The dependence of the size of macromolecules on the elution rate, its gradient, the solution temperature and concentration, the choice of solvent leads to a corresponding change in the number of accessible pores, the distribution coefficients and retention volumes. The results obtained are in qualitative agreement with the experimental data available.

УДК 541.64:539.107

О МЕТОДИКЕ ОЦЕНКИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПОЛИБУТЕНА-1

B. P. Popov

Известная методика определения степени изотактичности полибутина-1 основана на измерении в ИК-спектре полимера отношения оптических плотностей в максимумах полос 1221 (полоса стереорегулярности) и 1150 см^{-1} (внутренний стандарт толщины). Методика разработана для стабильной гексагональной модификации-1 и поэтому предусматривает предшествующий анализу перевод образца полибутина в эту модификацию путем выдерживания его в течение 3 недель при комнатной температуре или 16 час. при 60° в инертной атмосфере [1].

Представляется возможным на два порядка сократить время, необходимое для определения изотактичности полибутина, путем ускоренного перевода исследуемого образца полимера в модификацию-1. С этой целью пленку полимера перед анализом подвергают одноосной вытяжке на 25—35%. При этом весь полимер в процессе растяжения переходит в гексагональную модификацию.

Изложенное выше подтверждается результатами спектрального исследования образцов полибутина-1, синтезированных в присутствии катализитической системы $\alpha\text{-TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Результаты исследования представлены в таблице. Как видно, отношение оптических плотностей полос 1221 и 1150 см^{-1} (D_{1221}/D_{1150}) в спектрах образцов полибутина, различным способом переведенных в гексагональную модификацию, не зависит от способа перевода.

Зависимость величины D_{1221}/D_{1150} от способа препарирования образцов полибутина

Опыт, №	Способ препарирования образца	D_{1221}/D_{1150}	Изотактичность, %
1	Отпрессованная пленка полибутина, свежеприготовленный образец	$3,18 \pm 0,19$	52
2	Пленка, выдержанная при комнатной температуре 30 дней	$3,79 \pm 0,12$	66
3	Пленка, выдержанная при 60° 16 час.	$3,8 \pm 0,07$	66
4	Пленка, растянутая на 25—35%	$3,8 \pm 0,11$	66
5	Пленка опыта 2, растянутая на 25—35%	$3,8 \pm 0,11$	66

Величина D_{1221}/D_{1150} для образцов полибутина, в которых завершились фазовые переходы, не изменяется в результате растяжения (таблица, опыт 5). Это доказывает, что отношение D_{1221}/D_{1150} изменяется только в результате фазовых переходов, сопровождающих ориентационную вытяжку, а не под влиянием фактора ориентации. Таким образом, одноосное растяжение образца полибутина позволяет в сотни раз сократить время, необходимое для определения степени его изотактичности.

Спектральные исследования проводили на спектрофотометре UR-10. Пленки толщиной 100—200 μm прессовали при 170° и давлении 150 kG/cm^2 .

Выводы

Усовершенствована методика определения изотактичности полибутена-1, в результате чего на два порядка сокращается время, необходимое для анализа.

Грозненский филиал
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Кисиока, Н. Янагисава, Кобунси Караку, 19, 667, 1962.

ON THE TECHNIQUE OF ASSESSMENT OF STEREOSPECIFICITY OF POLYBUTENE-1

V. P. Popov

Summary

An improvement has been made of the technique of assessment of stereospecificity of polybutene-1 which involves transition of the sample studied into the stable hexagonal modification. It is shown that uniaxial pre-stretching of a polybutene film prepared for the investigation permits to achieve this transition almost instantaneously. The proposed technique of the sample preparation reduces by two orders of magnitude the time required for the analysis.

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ПО КИНЕТИКЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ

*Э. Н. Полякова, В. А. Чубаров, В. С. Арефьев,
Ю. В. Жердев, А. Н. Королев*

Кинетику термодеструкции полимерных материалов обычно исследуют по потерям в весе при постоянной температуре или в процессе нагрева. Отсюда определяют энергию активации и другие кинетические параметры процесса термодеструкции. Одним из наиболее быстрых и доступных методов исследования кинетики этих процессов является ТГА [1—4]. Весовые методы ТГА не дают возможности судить о доле газообразных продуктов деструкции. Особенно это относится к процессам, связанным с выделением водорода и других веществ с малым молекулярным весом, точность определения количества которых весовыми методами невелика. Между тем, исследование процесса газовыделения может дать добавочную информацию о кинетике и механизме процессов термодеструкции. Большой интерес представляет также совместное изучение в процессе нагрева полимера общих потерь в весе и газовыделения.

В опубликованных ранее работах [5—8] выделение газообразных продуктов деструкции регистрировали, как правило, по изменению давления в замкнутом объеме при постоянной температуре. При этом не учитывали жидкие и смолообразные продукты, обладающие низкой упругостью паров, доля которых бывает часто достаточно велика. В работе [9] описан метод исследования кинетики деструкции полимеров по скорости выделения газообразных продуктов при программируемом нагреве образцов. При этом скорость газовыделения определяли по давлению выделяющихся газообразных продуктов при постоянной откачке, т. е. определяли падение давления на трубопроводах установки. Однако в этой работе не рассмотрена возможность качественной обработки получаемых таким образом результатов.

Цель данной работы — создание установки для исследования кинетики газовыделения и сравнения получаемых кинетических параметров с данными других методов. Разработанная нами вакуумная установка позволяет исследовать кинетику газовыделения полимеров при постоянной температуре или при ее возрастании с постоянной скоростью. На установке можно определять количество выделяющихся при нагреве газов и скорость газовыделения. В первом случае регистрируется изменение давления в замкнутом объеме при изотермическом нагреве образца или