

Другим методом воздействия на структуру является термообработка. У образцов, подвергнутых операциям Б и Г, уплотнение структур при нагревании отчетливо проявляется в изменении адсорбции (рис. 3). Как видно, нагревание до 150—200° позволяет перейти от рыхлых структур к структурам столь же плотным, что и после операций А и В для Ф-4 + + ПАН и Ф-4 + ПС соответственно, причем для Ф-4 + ПС на всех стадиях прогрева возможен обратимый переход к обоим типам структур с помощью операций В и Г.

В случае Ф-4 + ПАН нагревание приводит к химическим изменениям [8]. Эти необратимые изменения заметны уже после 100° (адсорбционные свойства после операции Б полностью не восстанавливаются, (рис. 3, а)), а начиная с 250° структура становится наиболее плотной и не поддается управлению с помощью растворителей (кривые 2 и 3 сливаются). Отметим, что чувствительным индикатором изменений в данном случае является адсорбция воды. Из рис. 3, б видно, что нагревание выше 150° ведет к возрастанию адсорбции одновременно с резким возрастанием оптической плотности в области поглощения сопряженных связей, образующихся при сшивке ПАН [8].

Таким образом, свойства привитых систем могут быть изменены в процессе последующего структурного модифицирования.

Выводы

Адсорбционными методами индицированы структурные изменения в привитых сополимерах политетрафторэтилен — полистирол и политетрафторэтилен — полиакрилонитрил, вызванные различными способами удаления растворителей и термообработкой.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карапова

Поступила в редакцию
31 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Цетлин, А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, Ю. Л. Морозов, Л. И. Плотникова, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, М. В. Шаблыгин, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 131.
2. В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова, А. А. Нестеренко, Викт. И. Спицын, Высокомолек. соед., Б10, 855, 1968.
3. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, А. И. Красногоров, Коллоидн. ж., 29, 765, 1967.
4. И. Ю. Бабкин, Ю. М. Гордеев, Заводск. лаб., 33, 1035, 1967.
5. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 494.
6. А. Чаріго, J. Polymer Sci., 34, 481, 1959.
7. А. Своллоу, Радиационная химия органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 182.
8. J. Fock, J. Polymer Sci., 6, A-1, 969, 1968.

УДК 541.64:539.2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

*М. И. Каракина, Л. П. Крылова, И. С. Каличева,
Н. В. Майорова*

Ранее было замечено, что модификация меламино-формальдегидной смолой различных пленкообразующих (алкидных [1], сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой [2] и др.) приводит к изменению процесса структурообразования. Введение меламино-формальдегидной смолы, независимо от состава пленкообразующего и его структуры, способствует формированию надмолекулярных структур более высокой степени

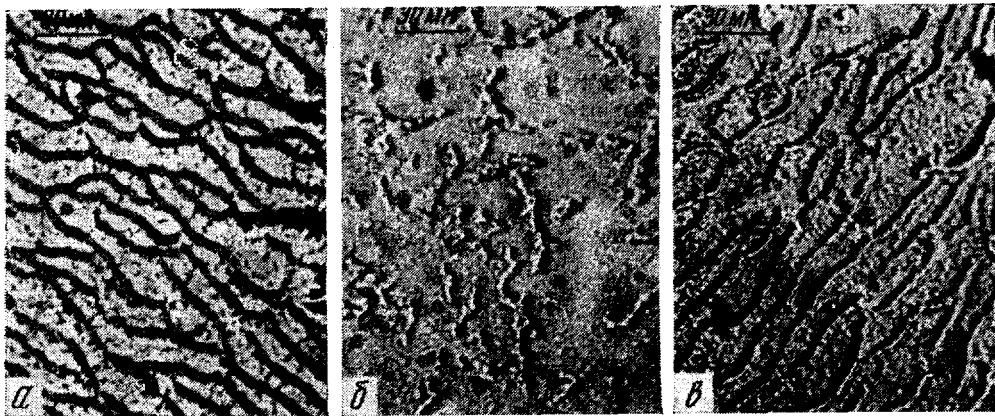


Рис. 1. Микрофотографии пленок смолы К-421-02 после сушки в течение 2 (а), 4 (б) и 3 час. (в)

упорядочения. Последнее обуславливает значительное повышение физико-механических [2, 3] и защитных [4] свойств покрытий. Однако процесс структурообразования в пленках на основе меламино-формальдегидной смолы до настоящего времени не был исследован.

Нами были поставлены опыты по изучению структурообразования в процессе сушки пленок на основе смолы К-421-02, которая представляет собой продукт бутанолизации метилоль производных меламина [5]. Пленки толщиной 20—30 мк получали на стекле размером 2 × 9 см из 50%-ного раствора смолы в бутыловом спирте путем выдерживания при 40° в течение 2, 3 и 4 час. Надмолекулярную структуру пленок изучали в поляризационном микроскопе МБИ-6 по методике, изложенной в работе [6]. Одновременно проводили исследование химического состава изучаемых пленок методами элементарного и функционального анализа.

На рис. 1 представлены микрофотографии этих пленок. В пленке, высушеннной в течение 2 час. (рис. 1, а), возникают полосатые структуры, образующие в отдельных участках редкую вытянутую сетку. Увеличение времени сушки вызывает изменение характера процесса структурообразования. Так, в пленке, высушенной в течение 4 час. (рис. 1, б) *, отмечается начало разрушения полосатых образований и наблюдается формирование сетки с более близко расположенным узлами связи по сравнению с первой пленкой. Процесс разрушения полосатых структур продолжается при дальнейшей сушке до 3 час. (рис. 1, в).

* Для получения более четкого изображения съемку образцов (рис. 1, б и в) производили с боковым освещением.

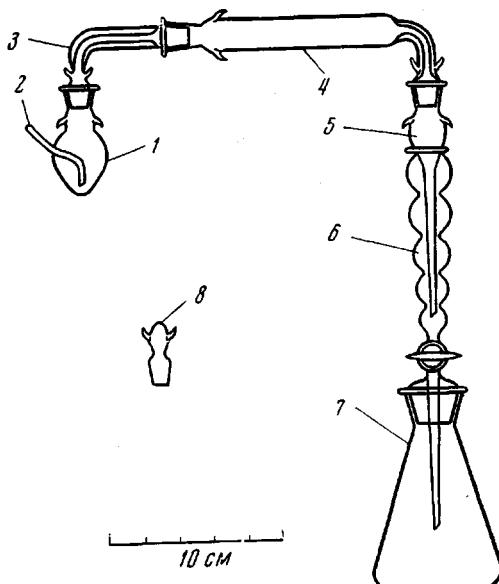


Рис. 2. Схема прибора для определения бутоxильных групп:

1 — реакционная колба; 2 — трубка для подвода азота; 3 — соединительная трубка; 4 — трубка с аскаритом; 5, 6 — приемник; 7 — колба для титрования; 8 — пробка

Результаты оптического исследования пленок подтверждаются данными по определению их физико-механических свойств. В первом случае, когда в смоле формируются полосатые образования, пленка очень пластична и имеет отлив. Увеличение времени сушки приводит к повышению твердости пленки и исчезновению отлипа, что, по-видимому, вызвано изменением характера образовавшихся структур. Структурные превращения в пленке оказывают влияние на релаксационные и усадочные процессы, протекающие при сушке пленки и приводящие к возникновению внутренних напряжений [7], величина которых достигает 30 кГ/см^2 , в то время как в пленке, высущенной в течение 2 час., внутренние напряжения отсутствуют.

Химический состав исследованных пленок охарактеризован путем количественного определения углерода, водорода и азота [8], а также бутоксильных групп.

Применяемые до сих пор методики для анализа бутанолизированных смол недостаточно точны [9, 10]. Поэтому для определения бутоксильных групп нами разработан новый вариант метода Цейзеля — Фибека [11]. Точность предложенной методики оценена согласно требованиям математической статистики [12]. Результаты обработки данных, полученных при определении бутоксильных групп в двух образцах смолы, следующие: для первого образца количество определений составляло 10, среднее содержание бутоксильных групп — 44,46 %, среднеквадратичная ошибка определения — 0,66; погрешность метода, определенная с надежностью $\alpha = 0,95$ — $\pm 0,48$; соответствующие результаты для второго образца: 13; 43,26; 0,92; $\pm 0,56$.

На рис. 2 представлена схема примененного нами прибора.

К навеске смолы 4—6 мг в реакционной колбе добавляют 0,1 г фенола, и смесь осторожно нагревают до полного растворения навески. Дают колбе остить, и после этого прибавляют 1,2 г иодистого калия и 2 мл ортофосфорной кислоты ($d = 1,7$). Смочив шлиф фосфорной кислотой, к реакционной колбе присоединяют соединительную трубку. Другой конец этой трубки, слегка смоченный водой, присоединяют к поглотительному аппарату с аскартитом. Последний присоединяют к газоотводной трубке приемника, в который заранее вносят 6 мл поглотительного раствора (20 г $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 200 мл 98%-ной уксусной кислоты и добавляют 1 мл брома, не содержащего иод). Устанавливают равномерный ток азота через прибор, не превышающий 15 мл/мин, и включают колбонагреватель. Нагревают колбу при 195—200° в течение 2 час., после чего систему охлаждают 0,5 часа, пропуская азот с той же скоростью. Содержимое приемника сливают в коническую колбу, в которую предварительно вносят 10 мл 20%-ного раствора ацетата натрия, ополаскивают приемник водой, которую сливают в ту же колбу. Для удаления избытка свободного брома приливают 1,8 мл 2%-ного раствора муравьиной кислоты, и содержимое колбы встряхивают до исчезновения желтой окраски брома. К бесцветному раствору прибавляют несколько капель метилового красного. Появившаяся розовая окраска не должна исчезать (в противном случае добавляют еще несколько капель муравьиной кислоты и снова проверяют с индикатором). К свободному от брома раствору прибавляют 5 мл 10%-ной серной кислоты и 0,1 г иодида калия, взбалтывают и оставляют в темном месте на 10 мин. Выделившийся иод титруют 0,02 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя под конец титрования 1 мл 0,5%-ного раствора крахмала. В аналогичных условиях проводят холостой опыт.

Результаты химического анализа пленок смолы К-421-02 после сушки в течение 2 и 4 час. соответственно таковы: углерода 57,2; 56,9; водорода 9,3; 9,3; азота 15,8; 15,4; бутоксильных групп 44,5; 44,5.

Идентичность химического состава пленок после различных периодов сушки указывает на полное удаление растворителя в течение первых 2 час. и отсутствие химических превращений в течение всего периода сушки. Любой химический процесс должен был бы вызвать изменение элементарного или функционального состава полимера. Факт резкого изменения физико-механических свойств пленок в процессе сушки при неизменности химического состава и отсутствии свободного растворителя дает основание предположить, что эти изменения обусловлены только протеканием в пленке физико-химических процессов.

Выводы

Изучен процесс структурообразования в пленках меламино-формальдегидной смолы К-421-02 и показано, что при формировании пленок происходит перестройка надмолекулярных структур без химических превращений полимера.

Научно-исследовательский институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
31 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, 20.
2. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Высокомолек. соед., А10, 2618, 1968.
3. М. И. Калякина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин., Механика полимеров, 1968, 771.
4. М. И. Калякина, Диссертация, 1967.
5. З. М. Мещерякова, С. И. Вирезуб, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 387, 1967.
6. И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко, Н. Г. Виденина, Высокомолек. соед., Б10, 281, 1968.
7. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 1703, 1960.
8. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, изд-во «Химия», 1967.
9. В. M. Schaw, J. Soc. Chem. Industr. transact., 66, 147, 1947.
10. Z. Dityruch, H. Rejhova, V. Ulbrich. Chem. listy, 49, 869, 1955.
11. Л. П. Крылова, И. С. Каличева, Г. Н. Шемякина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 6, 47.
12. В. Е. Александровский, В. В. Бардин, Е. С. Бойчинов, М. И. Булатов и др., Физико-химические методы анализа, изд-во «Химия», 1964, стр. 24.

УДК 541.(64+8):543.422.4

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНДИОЛА В *n*-ГЕКСАНЕ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ

*Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко,
А. А. Тагер*

Хорошо известно, что фазовое расслоение растворов полимеров может происходить как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. существуют верхние и нижние критические температуры смешения (ВКТС и НКТС) [1—3]. Процессы агрегации макромолекул или уже существующих в растворе надмолекулярных структур, предшествующие расслоению системы, сопровождаются изменением термодинамических функций и возрастанием избыточного релеевского рассеяния света [4, 5]. Однако эти данные, отражающие изменения структуры гомогенного раствора, происходящие задолго до фазового расслоения, не позволяют выявить конкретный характер сил межмолекулярных взаимодействий вблизи критической температуры.

Представлялось интересным попытаться применить к исследованию системы полимер — растворитель в области фазового расслоения метод ИК-спектроскопии, поскольку известна высокая чувствительность колебаний функциональных групп к молекулярным взаимодействиям, особенно к водородным связям.