

Выводы

1. Показана возможность радикальной сополимеризации 2,3-ди-(диэтилфосфон)-1,3-бутадиена с малеиновым ангидридом в массе и в растворе уксусного ангидрида.

2. Изучена кинетика сополимеризации и установлены основные закономерности процесса сополимеризации мономеров. Показано, что выход и характеристическая вязкость сополимеров имеют экстремальную зависимость от состава исходной смеси мономеров.

3. Определены значения констант сополимеризации и показано, что они не зависят от условий сополимеризации.

Институт органической и
физической химии
им. А. Е. Арбузова
АН СССР

Поступила в редакцию
21 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Ж. общ. химии, 33, 708, 1963.
2. А. Вайсбергер, Э. Прокшакэр, Дж. Сиддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
3. E. R. Gaggett, R. L. Gulle, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4533, 1951.
4. С. В. Шулындина, С. В. Яковлева, Х. Г. Санатуллин, Б. Е. Иванов, Высокомолек. соед., B11, 272, 1969.
5. R. M. Joshi, Makromolek. Chem., 53, 33, 1962.
6. S. Iwatsuki, G. Gamashita, Makromolek. Chem., 89, 205, 1965.
7. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 282, 1969.
8. С. Г. Башкатова, В. И. Клейнер, Л. Л. Стоцкая, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2603, 1969.
9. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
10. В. М. Кузнецова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 1330, 1969.
11. A. Katchalsky, P. Spittnik, J. Polymer Sci., 2, 432, 1947.
12. Ж. Г. Засепина, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 181, 607, 1968.
13. J. L. Lang, W. A. Pavelich, H. D. Clarey, J. Polymer Sci., A1, 1123, 1963.

УДК 541.(64 + 18)

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. М. Павлюченко

Введение в полимер небольших количеств дисперсных и волокнистых добавок ускоряет кристаллизацию и способствует измельчению элементов надмолекулярной структуры. Это приводит не только к улучшению физико-механических свойств, но и к стабилизации этих свойств при различного рода воздействиях на материал [1—4]. Газопроницаемость полимеров также зависит от размера, формы, упаковки структурных элементов. Известно, что поглощение низкомолекулярных веществ кристаллическими полимерами происходит в основном аморфной частью по границам сферолитов или через сквозные отверстия, а, следовательно, сорбционная способность их связана с наличием микро- и макродефектов структуры полимеров [5—7]. Ранее нами была изучена сорбционная способность мелко- и крупносферолитной структуры полипропилена (ПП) [8]. Следует ожидать, что введение наполнителей, приводящее к структурным изменениям ПП, должно сказаться на его способности поглощать пары низкомолекулярных веществ.

Нами были проведены сорбционные исследования композиций ПП с веществами различной природы. В качестве исходного полимера использовали изотактический ПП «Моплен» с молекулярным весом $M = 1,2 \cdot 10^6$ и т. пл. 165—169°, предварительно очищенный от следов катализатора и стабилизатора. В качестве добавок к кристаллическому ПП были выбраны: порошок Nb₂O₅, полиакрилонитрильное волокно (ПАН) с $M = 7,3 \cdot 10^4$ и полиэтилен низкого давления (ПЭ) с $M = 1,5 \cdot 10^6$. ПАН и Nb₂O₅ вводили в количестве 10 и 50 вес.%. Пленки с добавками Nb₂O₅ и ПАН получали сплавлением их в вакуумной печи при 220°, затем выдерживали при этой температуре

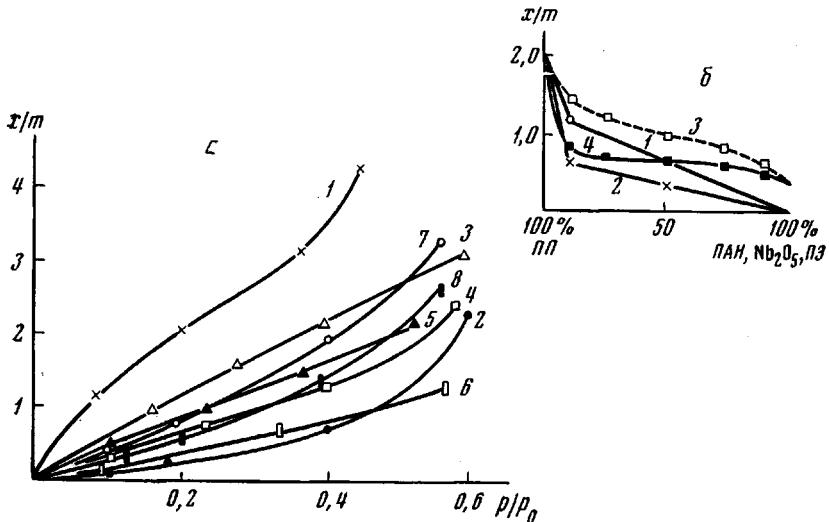


Рис. 2. а — Сорбция паров гептана ПП (1) и ПЭ (2); ПП, содержащим Nb₂O₅ (3) и ПАН (4) в количестве 10 вес.%; Nb₂O₅ (5) и ПАН (6) в количестве 50 вес.%; ПЭ в количестве 25 (7) и 75 вес.%; б — сорбция паров гептана ПП, содержащим Nb₂O₅ (1); ПАН (2); смесью ПП с ПЭ, полученной в ступице (3) и из раствора (4)

3 часа и охлаждали до 160° в течение 5 час., после этого пленки самопроизвольно охлаждались до комнатной температуры. Такой же термообработке подвергали пленки ПП с полиэтиленом. Структуру полученных пленок исследовали с помощью микроскопа МИИ-8.

Как видно из рис. 1, введение твердых частиц в полимер приводит к получению более однородной структуры, сферолиты имеют меньший размер по сравнению с исходным полимером. В случае волокнистого наполнителя ПАН сферолиты ПП располагаются преимущественно по границам волокна, что создает ориентированные цепи сферолитов.

Изотермы сорбции *n*-гептана пленками чистого ПП и содержащего наполнители были получены при 25° в вакуумной сорбционной установке [9] и приведены на рис. 2. Нами было установлено, что ПАН и Nb₂O₅ не сорбируют гептан и потому эти наполнители как сорбирующий компонент не учитывали.

Как следует из рис. 2, а, чистый ПП сорбирует больше наполненного. Из диаграммы состав — сорбция (рис. 2, б), где крайние точки на кривых являются свойствами чистых фаз, следует, что резкое падение сорбции гептана ПП наблюдается при небольшом содержании наполнителя (10 вес. % на 100 вес. % ПП). Введение наполнителя в количестве 50 вес. % приводит к дальнейшему уменьшению сорбционной способности ПП, хотя и не в такой степени, как это было при введении 10% наполнителя. Микроскопические исследования показали, что морфологические преобразования в ПП происходят при небольших количествах наполнителей, затем структура мало меняется, а при больших количествах вообще плохо реализуется и просматривается в микроскоп.

Можно предположить, что падение сорбционной способности ПП при введении наполнителей связано с изменением надмолекулярной структуры

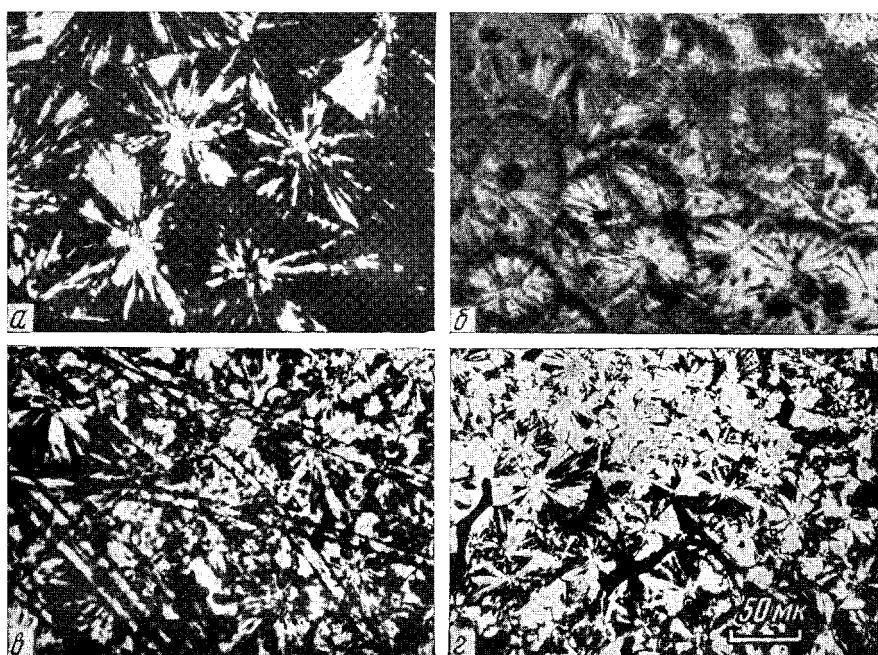


Рис. 1. Надмолекулярная структура изотактического ПП чистого (а) и содержащего 10 вес.% Nb_2O_5 (б), ПАН (с), ПЭ (д)

образцов. Вероятно, исходная пленка ПП с размером сферолитов 150—180 мк, обладая большим количеством трещин и дефектов [3, 10], является более сорбционоспособной. На основании микроскопических исследований можно заключить, что введение частиц наполнителя приводит к получению мелкосферолитной (70—80 мк), однородной, плотноупакованной структуры. Такие наполненные образцы менее дефектны, и сорбционная способность их ниже чистого ПП.

Интересно было провести также сорбционные исследования ПП с добавками ПЭ в различных соотношениях. В таких композициях возможно взаимное пластифицирующее влияние одного полимера на другой. Смеси полимеров готовили растираием порошков в ступке и через общий растворитель (*o*-ксилол) при различных соотношениях ПП — ПЭ. Растворение происходило при нагревании, выпадение осадка наблюдалось при охлаждении. Осадок отделяли от маточного раствора, промывали метиловым спиртом, сушили в вакууме и получали из него пленки.

Сорбционная способность чистого ПП значительно больше, чем ПЭ (рис. 2, а), что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [11]. Резкое уменьшение сорбционной способности ПП происходит при внесении в него 10 вес. % ПЭ (рис. 2, б). Затем при дальнейшем увеличении содержания ПЭ сорбционная способность смеси почти не меняется и лишь в области большого содержания ПЭ сорбционное поведение смеси становится похожим на чистый ПЭ. По-видимому, введение более жесткоцепного полимера, каковым является ПЭ, в ПП затрудняет рост и развитие надмолекулярных структур, и образуется мелкосферолитная структура (рис. 1, в), малодоступная для проникновения веществ.

При получении таких же смесей в ступке (рис. 2, б) сорбционная способность их выше по сравнению со смесями, полученными из раствора. Безусловно совмещение полимеров в растворе на молекулярном уровне происходит полнее, и взаимное влияние компонентов проявляется более резко. Сорбционная способность смеси полимеров, полученной в ступке, ближе к величине, рассчитанной из аддитивности.

Выводы

1. Изучена сорбция паров гептана изотактическим полипропиленом (ПП) с добавками различных веществ: Nb₂O₅, полиакрилонитрила (ПАН), полиэтилена низкого давления (ПЭ).
2. Показано, что введение Nb₂O₅, ПАН, ПЭ делает структуру ПП более однородной, мелкосферолитной.
3. Резкое снижение сорбционной способности наблюдается у ПП, содержащего 10 вес. % Nb₂O₅, ПАН и ПЭ.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
29 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Masakazu, J. Polymer. Sci., A1, 2013, 1963.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
4. Т. И. Соголова, В. А. Белый, В. Г. Савкин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 322, 1967.
5. О. Неггапп, Angew. Chemie, 74, 633, 1962.
6. З. П. Кокосова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
7. А. Г. Савин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 1584, 1968.
8. Г. М. Павличенко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 1583, 1966.
9. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Докл. АН СССР, 147, 407, 1962.
11. Г. М. Павличенко, Диссертация, 1965.