

3. У кристаллических полимеров теплопроводность заметно падает в области плавления. Особенно резкое падение теплопроводности имеет место у полимеров высокой кристалличности.

Ленинградский политехнический
институт им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию
20 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Мамедалиева, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев, Докл. АН СССР, 190, 1293, 1970.
2. Л. Н. Черкасова, Ж. физ. химии, 33, 9, 1959.
3. К. Ueberreiter, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 216, 217, 1967.
4. Р. Lohé, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 203, 115, 1965.
5. J. Hennig, W. Knapp, R. Lohé, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 114, 1963.
6. Б. А. Арутюнов, В. С. Биль, Механика полимеров, 1966, 793.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
8. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
9. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935.
10. Е. В. Кувшинский, Ж. техн. физики, 2, 1114, 1938.
11. E. S. Green, G. S. Parks, J. Chem. Phys., 9, 262, 1941.
12. А. Н. Гаврилов, В. П. Володин, Е. В. Кувшинский, Сб. Машины и приборы для испытания материалов, изд-во «Металлургия», 1972.
13. K. Eiermann, Kunstoffe, 9, 512, 1961.
14. Ю. А. Кирichenко, Б. Н. Олейник, Т. З. Чадович, Инженерно-физический ж., 8, 5, 70, 1964.
15. K. Eiermann, K.-H. Hellwege, W. Knapp, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 174, 134, 1961.
16. K. Eiermann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 201, 1, 1965.

УДК 541.64 : 532.72

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ РЕЗОРЦИН-ФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА ИЗ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ПЛЕНКИ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ

И. Л. Шмурак

Резорцин-формальдегидный полимер (например ФР-12) является неотъемлемой частью адгезивов для крепления вискозных и полиамидных тканей к резинам [1]. Поэтому изучение его диффузии в волокнообразующие полимеры представляет определенный практический и теоретический интерес. Качественно диффузия резорцин-формальдегидного полимера в волокно была показана ранее [2, 3], однако количественных характеристик этого процесса найдено не было. В данной статье приведены результаты определения коэффициентов диффузии резорцин-формальдегидного полимера в пленки волокнообразующих полимеров методом «меченых» атомов.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны целлофан толщиной 0,035 м.м и капроновая пленка (ПК-4) толщиной 0,105 м.м. Структура целлофана, на поверхности которого имеется плотный ориентированный слой толщиной в несколько сотен ангстрем [4], близкая структуре элементарного волокна сверхпрочного вискозного корда [5], а структура пленки ПК-4 — в структуре элементарного волокна капронового корда [6]. Изучали диффузию в эти пленки меченого резорцин-формальдегидного полимера из адгезива на основе дивинилстирол-2-винилпиридинового латекса (ДСВП-15). Адгезив готовили следующим образом. Резорцин-формальдегидный полимер, содержащий 0,5 моля формальдегида на 1 моль резорцина, подвергали предварительной кон-

денсации в водном растворе с избытком формальдегида, содержащего радиоактивный изотоп углерода C^{14} . Предварительную конденсацию проводили 15 час. при комнатной температуре, затем водный раствор резорцин-формальдегидного полимера смешивали с латексом ДСВП-15.

Полученную композицию наносили на натянутые пленки слоем 2 м.м., через определенные промежутки времени адгезив удаляли, пленки промывали водой и высушивали при комнатной температуре, после чего определяли поверхностную активность обратной стороны пленок 1 с помощью счетчика ядерного излучения МСТ-17.

Коэффициент диффузии резорцин-формальдегидного полимера в целлофан и пленку ПК-4 рассчитывали по уравнению [7]

$$\frac{I}{I_0} = \frac{h}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} [\exp(-n\pi/l)^2 Dt] \cos \frac{n\pi x}{l} \cdot \sin \frac{n\pi h}{l}, \quad (1)$$

где I_0 — поверхностная активность адгезива; h — толщина слоя адгезива, см; l — общая толщина слоя адгезива и пленки, см; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; t — продолжительность контакта слоя адгезива с пленками, сек.

Уравнение (1) решали на вычислительной машине БЭСМ-6* для случая $x = l$, находя значения Dt для каждого экспериментального значения I/I_0 ; D находили по углу наклона прямолинейного участка кривой $Dt = f(t)$.

Результаты и их обсуждение

Изменение поверхностной активности пленок целлофана и ПК-4 приведено на рис. 1, а зависимость $Dt = f(t)$ — на рис. 2. Полученные данные показывают существование диффузии резорцин-формальдегидного полимера из водной фазы в пленки волокнообразующих полимеров при комнатной температуре.

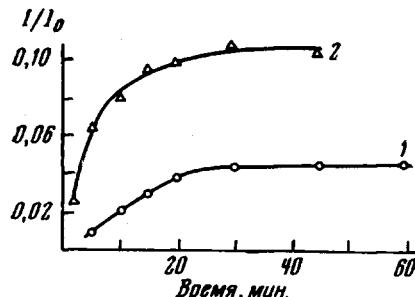


Рис. 1. Диффузия резорцин-формальдегидного полимера из водной фазы в капроновую пленку (1) и целлофан (2)

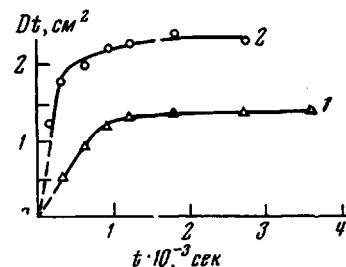


Рис. 2. Зависимость $Dt \cdot 10^6 = f(t)$ для капроновой пленки (1) и $Dt \cdot 10^6 = f(t)$ для целлофана (2)

Как видно из рис. 1, диффузия прекращается через 25—30 мин. после начала опыта, при этом конечная концентрация резорцин-формальдегидного полимера на поверхности пленок намного ниже его концентрации в адгезиве. Следствием этого является отклонение зависимости $Dt = f(t)$ от прямолинейной при продолжительности контакта адгезива с пленками, большей 5—10 мин. Замедление и прекращение диффузии объясняется химическим взаимодействием резорцин-формальдегидного полимера с целлюлозой и капроном [8].

По тангенсу угла наклона прямолинейного участка кривой $Dt = f(t)$ находили коэффициент диффузии резорцин-формальдегидного полимера в целлофан и пленку ПК-4, который составлял $6,2 \cdot 10^{-9}$ и $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$ соответственно. Учитывая неоднородность структуры по толщине пленок, полученные значения D следует рассматривать как усредненные.

Полагая, что полученные значения D сохраняются при переходе к волокну, можно рассчитать концентрацию резорцин-формальдегидного полимера в центре элементарного волокна в процессе обработки ткани ад-

* Автор выражает признательность В. А. Магарику за проведение расчетов.

гезивом. Для расчета пользовались выражением закона Фика для диффузии в цилиндр радиуса r [7]

$$I = I_0 \left[1 + \frac{2}{r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a_n} \frac{J_0(\alpha_n r)}{J_0'(\alpha_n r)} \exp - Da_n^2 t \right], \quad (2)$$

где I — концентрация диффундирующего вещества в момент времени t на расстоянии r от поверхности цилиндра; $J_0(x)$ — функция Бесселя первого рода нулевого порядка; $J_0'(x)$ — ее первая производная; α_n — n -ый корень уравнения $J_0(\alpha_n r)$. Значения α_n приведены в [7].

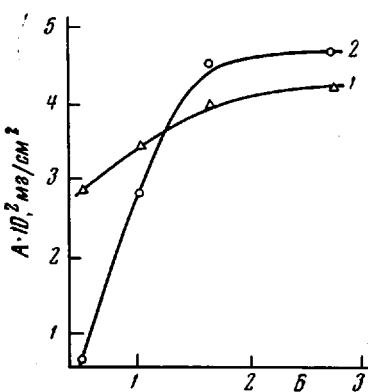


Рис. 3. Влияние мольного соотношения формальдегид : резорцин в полимере (B) на количество присоединившегося полимера (A) к капроновой пленке (1) и целлофану (2)

Капроновые элементарные волокна имеют форму цилиндра диаметром 20—25 мк; форму сверхпрочного вискозного волокна в первом приближении можно считать цилиндрической, диаметр ~10 мк. Принимая продолжительность контакта ткани с адгезивом 15 сек., получим, что концентрация резорцин-формальдегидного полимера в центре элементарного волокна практически не отличается от концентрации на поверхности. Этот результат хорошо согласуется с данными изучения обработанных адгезивом нитей авторадиографией, показавшими наличие резорцин-формальдегидного полимера во всем поперечном сечении элементарных волокон.

Ранее [8] нами было изучено взаимодействие резорцин-формальдегидного полимера с целлофаном и пленкой ПК-4 методом ИК-спектроскопии. Установлено образование водородных и ковалентных

связей между функциональными группами резорцин-формальдегидного полимера и волокнообразующих полимеров. Гидроксильные группы целлюлозы реагируют с метилольными группами и фенольными гидроксилами с образованием в процессе нагревания водородных и эфирных связей; NH и CO-группы капрона образуют с OH-группами резорцин-формальдегидного полимера водородные связи, а при взаимодействии NH-групп полиамида с метилольными группами резорцин-формальдегидного полимера возникают ковалентные связи алифатического атома углерода с азотом. Относительную долю ковалентных связей различного типа оценивали с помощью меченого резорцин-формальдегидного полимера, синтезированного с применением радиоактивного формальдегида (C^{14}). Было установлено, что с увеличением мольного соотношения формальдегид : резорцин в полимере, т. е. количества метилольных групп, количество резорцин-формальдегидного полимера, присоединившегося к целлофану, возрастает значительно быстрее, чем к пленке ПК-4 (рис. 3). Полученные результаты показывают, что взаимодействие резорцин-формальдегидного полимера с целлюлозой протекает главным образом по метилольным группам.

Выводы

Изучена диффузия резорцин-формальдегидного полимера из водной фазы в целлофан и капроновую пленку, рассчитаны коэффициенты диффузии, уточнен характер взаимодействия указанного полимера с целлюлозой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Узина, Шинный корд, состояние и основные пути совершенствования технологии его обработки, ЦНИИТЭНефтехим, 1970.
 2. В. Е. Басин, Каучук и резина, 1966, № 8, 36.
 3. И. Л. Шмурек, Н. М. Никитин, Р. В. Узина, Каучук и резина, 1969, № 11, 48.
 4. G. Jaume, K. Valseg, Papier, 19, 572, 1965.
 5. В. А. Берестнев, Н. И. Гречушкина, М. Б. Лыткина, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1962, № 3, 45.
 6. В. А. Берестнев, Л. С. Дубова, Е. С. Алексеева, Химич. волокна, 1963, № 5, 29.
 7. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
 8. И. Л. Шмурек, Высокомолек. соед., A11, 1378, 1969.
-

УДК 541.64 : 681.142

РАСЧЕТ КРИВЫХ НЕОДНОРОДНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ ПО СОСТАВУ НА ЦИФРОВОЙ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ МАШИНЕ

*В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, В. М. Центовский,
В. С. Центовская*

Важной характеристикой сополимеров является функция распределения по составу. Для бинарной сополимеризации в случае, если процесс может быть охарактеризован двумя константами сополимеризации r_1 и r_2 , получение интегральных (ИКРС) и дифференциальных (ДКРС) кривых распределения по составу можно проводить по методу Скейста [1]. Однако этот широко распространенный метод имеет существенный недостаток — он не обеспечивает получения функций распределения в аналитическом виде. В работах [2, 3] получены аналитические функции $(1 - \psi)$ и Δc_1 , описывающие полидисперсность по составу при бинарной сополимеризации для разных стадий процесса. Для перехода к ИКРС строили зависимости $1 - \psi = f(c_1)$ и $\Delta c_1 = f(c_1)$ и рассчитывали их функции по формулам

$$1 - \psi = \left(\frac{c_1}{c_1^0} \right)^{\frac{r_2}{1-r_2}} \left(\frac{1 - c_1}{1 - c_1^0} \right)^{\frac{r_1}{1-r_1}} \left(\frac{c_1 - y}{c_1^0 - y} \right)^z \quad (1)$$

$$y = \frac{g(1 - r_2)}{1 + g - r_1 - r_2 g}; \quad z = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(r_1 - 1) \cdot (1 - r_2)} \\ \Delta c_1 = \frac{c_1^2(r_1 - g) + c_1 g}{c_1^2(r_2 g + r_1 - 1 - g) + c_1(1 + g - 2r_2 g) + r_2 g} \quad (2)$$

Здесь g — отношение молекулярных весов первого и второго мономеров, c_1 — весовое содержание первого мономера в мономерной смеси при степени конверсии ψ ; $c_1^0 = c_1$ при $\psi = 0$.

По известным Δc_1 и ψ строили ИКРС (в координатах $X - \Delta c_1$, где $X_i = \psi_i/\psi_0$ — интегральная весовая доля i -фракции, ψ_0 — максимальное значение данной функции) и ДКРС [4]. По данным ИКРС подсчитывали параметр f [5], являющийся численной характеристикой неоднородности по составу

$$f = \left(\sum_{i=1}^k \omega_i a_i^2 \mid \sum_{i=1}^k \omega_i a_i - \sum_{i=1}^k \omega_i a_i \right) \cdot \sum_{i=1}^k \omega_i a_i, \quad (3)$$

ω_i — весовая доля фракции состава a_i .