

## Выводы

Исследована сополимеризация N-алкилолакриламидов со стиролом, метилметакрилатом и винилацетатом в эмульсии и показано, что скорость процесса и состав сополимеров определяются относительной реакционной способностью мономеров и их растворимостью в воде. Рассчитаны значения относительной активности N-алкилолакриламидов.

Институт химии АН УзбССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Камагава, Т. Секија, J. Polymer Sci., **50**, 211, 1961.
2. Пат. США 3248260, 1966; РЖХим, 1967, 13C251П.
3. Англ. пат. 1056433, 1967; РЖХим, 1967, 16C695П.
4. Ж. М. Ниязова, Т. Г. Кулагина, М. А. Аскаров, Узб. химич. ж., 1970, № 3, 66.
5. Н. Фенег, Л. Линч J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5027, 1953.
6. Т. Г. Кулагина, С. Д. Савранская, М. А. Аскаров, Авт. свид. 173753, 1965; Бюлл. изобретений, 1965, № 16, 315.
7. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.

УДК 541.64:53

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Г. М. Павлюченко, Т. А. Воронович

Известно, что модификация свойств кристаллических полимеров может быть достигнута при введении в них различных добавок [1—5], которые не всегда играют роль наполнителей и рассматриваются просто как нуклеирующие агенты [6]. Эффективно действующими искусственными зародышеобразователями являются мелкодисперсные частицы, находящиеся в любом фазовом состоянии [7].

Исследование сорбционных свойств наполненных полимеров показало, что действие наполнителя может быть направлено на изменение доли аморфной части, а также сказаться в ожесточении макромолекул и в соответственном возрастании величины термодинамического сегмента [8]. Ранее нами была изучена сорбционная способность чистого изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) в широком диапазоне температур с целью оценки величины термодинамического сегмента их макромолекул [9].

При постановке данной работы мы исходили из того, что поскольку термодинамическая гибкость ПП и ПЭ различается, то при совмещении их возможно пластифицирующее влияние одного полимера другим, что должно приводить к изменению физико-химических свойств смеси по сравнению со свойствами чистых полимеров. С другой стороны, введение в полимер мелкодисперсного инертного вещества, например окисла металла, способствует уменьшению размеров сферолитов, которое относительно больше при малых его концентрациях [5], где происходит и улучшение механических свойств [10—12]. Поэтому особый интерес представляет выяснение особенностей влияния малых добавок на сорбционную способность твердого полимера и его расплава.

С этой целью в качестве объекта исследования был взят изотактический ПП, предварительно очищенный от следов катализатора и стабилизатора, с молекулярным весом  $1,3 \cdot 10^5$ . Добавками к ПП служили ПЭ и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Последний представлял собой порошок с размером частиц 2–6 мкм. В работе [13] было изучено влияние  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  на процесс структурообразования в ПП. Содержание ПЭ и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в ПП составляло 0,5 вес.% на 100 вес.% полимера. Смеси полимеров ПП и ПЭ готовили через общий растворитель (толуол). Растворение происходило при  $145^\circ$ , выпадение осадка — при охлаждении. Осадок отделяли от маточного раствора, промывали метиловым спиртом, сушили и получали из него пленки.

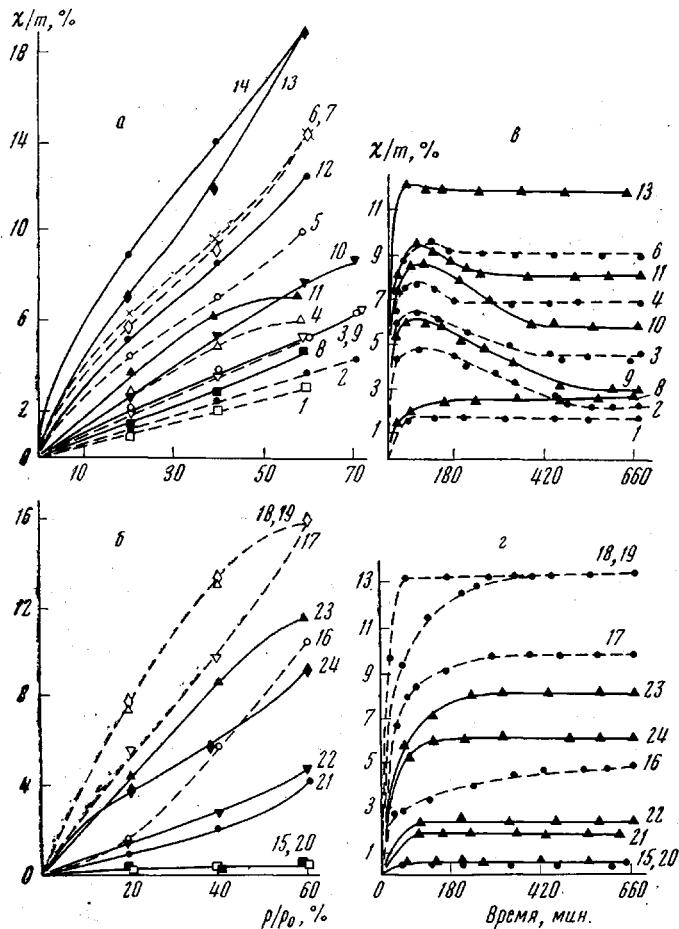


Рис. 2. Изотермы сорбции (а, б) и зависимость привеса от времени при сорбции *n*-додекана при  $p/p_0 = 35\%$  (в, г) для ПП (1–7) и ПП с добавкой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (8–14) (а, б); ПЭ (15–19) и ПП с добавкой ПЭ (20–24) (в, г) при 100 (1, 8, 15, 20), 120 (2, 9, 16, 21), 130 (3, 10, 17, 22), 150 (5, 12), 140 (4, 11, 18, 23), 160 (6, 13, 19, 24), 170 (7, 14)

Образцы ПП с добавками  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и ПЭ изготавливали сплавлением компонентов при  $240^\circ$  (30 мин.) в вакуумной печи. Толщина получаемых пленок равна  $\sim 120$  мкм. Рентгенограммы пленок представлены на рис. 1.

В качестве сорбата был выбран *n*-додекан. Все измерения в интервале 100–160° проводили на высокотемпературной сорбционной установке типа Мак-Бэна [14], растяжение пружины в которой определяли катетометром КМ-6 с точностью до  $\pm 0,005$  м.м. Нами была изучена кинетика сорбции паров *n*-додекана с целью получения сравнительных данных о различиях в структуре исходного и наполненного ПП. Кинетику сорбции изучали при давлении  $p/p_0 = 35\%$ , так как при более высоких относительных давлениях возможно проявление сильного пластифицирующего влияния сорбата на полимер и нарушение его первоначальной структуры. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

*К статье Г. М. Павлюченко, Т. А. Воронович*

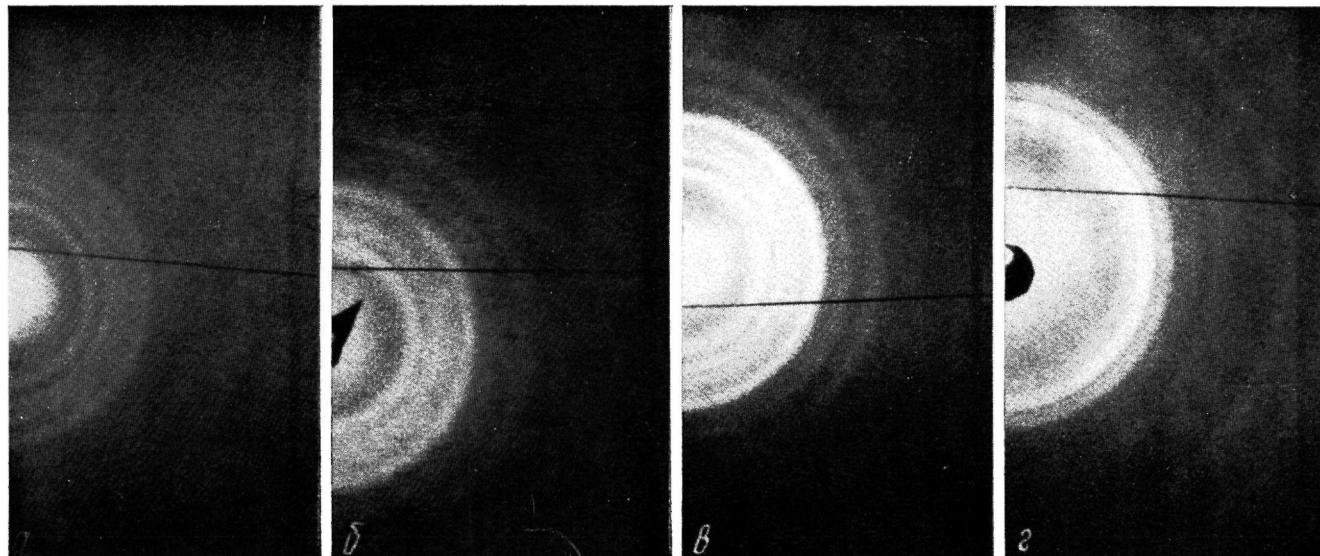


Рис. 1. Рентгенограммы ПП (а), ПЭ (б, г) и ПП с добавками  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (в) в количестве 0,5 вес.% на 100 вес.% полимера

Как видно, сорбционная способность всех образцов увеличивается с ростом температур.

Образец ПП, содержащий  $Nb_2O_5$ , сорбирует больше, чем чистый ПП во всем диапазоне температур (рис. 2, а, в). Это явление обусловлено тем, что введение в полимер наполнителя приводит к снижению степени кристалличности полимера [15]. Подтверждением этому является определение температуры плавления наполненного образца, которая оказалась на несколько градусов ниже  $T_{\text{пл}}$  чистого ПП.

Данные зависимости сорбции от времени представлены на рис. 2, в, г. Из рис. 2, в следует, что при  $100^\circ$  образцы ПП сорбируют небольшие количества *n*-додекана и насыщение достигается через  $\sim 60$  мин. Однако необходимо обратить внимание на то, что при дальнейшем повышении температуры характер кинетических кривых изменяется. Значительное поглощение низкомолекулярного вещества происходит в течение 60–90 мин. Затем наблюдается уменьшение сорбционной способности ПП и, наконец, достигается равновесное ее значение и тем быстрее, чем выше температура сорбции. По-видимому, проникновение *n*-додекана в ПП приводит к повышению гибкости макромолекул полимера, что способствует протеканию кристаллизационных процессов и уплотнению структуры ПП. Следствием этого является выталкивание части низкомолекулярного вещества и понижение величины сорбции. Такие структурные изменения (рис. 2, в) происходят в условиях повышенной сегментальной подвижности в интервале  $120$ – $150^\circ$  и практически отсутствуют при температуре плавления ПП ( $160^\circ$ ). Тот факт, что при  $160^\circ$  наполненный образец продолжает сорбировать больше, чем чистый ПП, обусловлен сохранением надмолекулярных структур в кристаллическом ПП при переходе в состояние расплава [9, 16].

На рис. 2, г представлены кинетические кривые сорбции *n*-додекана чистым ПЭ и ПП, содержащим 0,5 вес. % ПЭ. Видно, что сорбция низкомолекулярного вещества чистым ПЭ со временем плавно возрастает, достигая насыщения через определенный промежуток времени. И если в чистом ПП процесс достижения равновесной величины сорбции сопровождается изменениями структуры полимера, то в случае чистого ПЭ мы этого не замечаем. Характер кинетических кривых ПП с добавкой ПЭ не отличается от таковых для чистого ПЭ и остается неизменным в диапазоне температур  $100$ – $160^\circ$ .

Для оценки гибкости цепей исследуемых полимеров на основании сорбционных данных нами произведен расчет молекулярного веса, т. е. величины термодинамического сегмента [17].

Результат расчетов следующий: чистый ПП – 815; чистый ПЭ – 1120; ПП с  $Nb_2O_5$  (0,5%) – 800; ПП с ПЭ (0,5) – 918.

Как видно, смешение ПП с небольшим количеством мелкодисперсного  $Nb_2O_5$  не изменяет молекулярного веса сегмента, приводя лишь к изменению надмолекулярной структуры. Действительно, микrorазмер сферолитов равен  $60$ – $130 \text{ мкм}$ , а при наполнении наблюдается уменьшение размера сферолитов до  $50 \text{ мкм}$ .

Введение ПЭ, у которого цепи более жесткие [9], в ПП через совместный растворитель приводит к тому, что его действие как зародышеобразователя снижается. Подобное явление было замечено в работе [8]. Влияние ПЭ на ПП сказывается в снижении гибкости макромолекул последнего.

## Выводы

1. Изучена сорбционная способность полипропилена (ПП), полиэтилена (ПЭ) и ПП с добавками  $Nb_2O_5$  и ПЭ в количестве 0,5 вес. % в диапазоне температур  $100$ – $170^\circ$ .

2. Показано, что введение в ПП мелкодисперсного  $Nb_2O_5$  приводит

к увеличению сорбционной способности полимера во всем диапазоне температур.

3. Замечено, что характер кинетических кривых сорбции низкомолекулярного вещества ПП сохраняется в присутствии  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а при введении добавки ПЭ меняется.

4. Рассчитаны величины сегментов ПП в присутствии различных добавок. Показано, что введение  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  не изменяет величины термодинамического сегмента ПП, а ПЭ несколько увеличивает его.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
9 VII 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
3. В. П. Соломко, И. А. Усков, Т. А. Молокоедова, С. С. Пелищенко, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
4. Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Л. Г. Лагун, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1117, 1964.
5. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
6. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.
7. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1966, 643.
8. Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., Б12, 762, 1970.
9. Г. М. Павлюченко, Диссертация, 1965.
10. Jung-fang Ju, R. Ullman, J. Polymer Sci., 60, 55, 1962.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Докл. АН СССР, 162, 1092, 1965.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
13. Г. М. Павлюченко, К. М. Наумик, Изв. АН БССР, 1967, 197.
14. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, В. А. Берестнев, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 7, 1963, 1965.
15. В. П. Привалко, Диссертация, 1970.
16. Г. П. Андрианова, Диссертация, 1963.
17. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
18. U. Johnsen, G. Spilgies, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 762, 1970.

УДК 541.(64+024)

#### ФОТОРЕКОМБИНАЦИЯ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Э. Р. Клинишпольт, В. Е. Милинчук

При взаимодействии кислорода с политетрафторэтиленом (ПТФЭ), облученным ионизирующими излучениями в вакууме, образуются преимущественно перекисные

радикалы  $-\text{CF}_2-\overset{\cdot}{\text{O}}_2-\text{CF}-\text{CF}_2 \sim$  (I). В ПТФЭ, облученном на воздухе, примерно в равном количестве образуются радикалы I и концевые перекисные радикалы  $\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\overset{\cdot}{\text{O}}_2$  (II). При облучении УФ-светом ( $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) в вакууме радикалы I превращаются в концевые фторалкильные радикалы  $\sim\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$  по следующей реакции [1-4]:

