

Разложение полимерной соли, по-видимому, протекает через образование свободных радикалов на макромолекуле и в низкомолекулярной отщепляемой части полимерной соли, на что указывает спектр ЭПР полимерных солей.

В присутствии продукта аминирования триэтиламином хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом в качестве инициатора была осуществлена полимеризация и сополимеризация ряда мономеров (таблица).

В присутствии продукта аминирования триметил- и триэтиламином хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом энергия активации полимеризации акриламида равна 11,5 и 13,7 ккал/моль соответственно, а молекулярные веса полиакриламида — $7,81 \cdot 10^5$ и $4,79 \cdot 10^5$.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
14 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов, Высокомолек. соед., А11, 2643, 1969.
- М. А. Аскаров, А. Т. Джалилов, А. М. Каримова, Узб. химич. ж., 4, 66, 1970.
- М. А. Шабуров, Успехи химии, 38, 2666, 1965.
- П. Е. Тулупов, В. П. Гребень, Сб. Ионный обмен и иониты, «Наука», 1970, стр. 83.

УДК 541.64:539.107

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА ГИБКОСТЬ ЦЕЙЕЙ В АДСОРБИОННЫХ СЛОЯХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИУРЕТАНОВ

*Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко,
Л. М. Сергеева*

Особые свойства блок-сополимеров объясняются тем, что блоки различной химической природы образуют в объеме раздельные микрообласти. В связи с этим подобные системы в определенном смысле могут рассматриваться как двухфазные, т. е. состоящие из участков, в которых сосредоточены отрезки макромолекул одинаковой химической природы. Естествен-

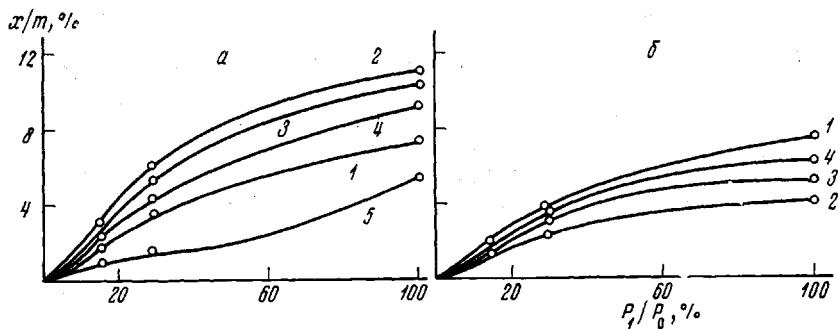


Рис. 1. Изотермы сорбции пара толуола блок-сополимером полиурит — ОДЭГ:

а: блок-сополимер + 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4) и 20% SiO_2 (5); б: блок-сополимер + 0 (1), 1 (2), 10 (3) и 20% коллоидного графита (4)

но, что существование раздельных структурных областей должно определенным образом сказываться на свойствах блок-сополимера. Так, в полиуретановых эластомерах микрообласти из жестких блоков могут играть роль, аналогичную роли частиц наполнителя, действуя как псевдопопереч-

ные связи между эластичными сегментами [1]. Этот факт совершенно определенно проявляется в температурном поведении блок-сополимеров, вызывая ряд температурных переходов [1].

Несомненно, что указанная особенность структуры блок-сополимеров не может не обнаружить себя при взаимодействии их с поверхностью. В данном случае картина явления должна обладать особой спецификой, поскольку само собой разумеется, что у блоков различной химической природы будет и различное средство к поверхности. Можно предположить, что наполнитель будет сосредоточиваться преимущественно в микрообластиах тех блоков, которые обладают лучшим средством к его поверхности.

Цель нашего исследования — изучение влияния поверхности раздела с твердым телом на сорбционные свойства блок-сополимеров, позволяющее сделать заключение о том, как оказывается присутствие поверхности наполнителя на гибкость макроцепей блок-сополимеров, именно с точки зрения наличия в этой цепи блоков различной химической природы, обладающих различной собственной гибкостью.

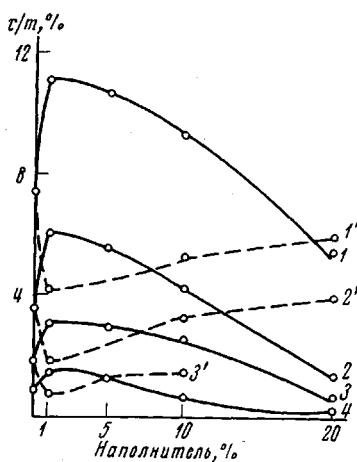


Рис. 2. Зависимость сорбции пара толуола блок-сополимером полифурит — ОДЭГ от количества введенной SiO_2 (1—4) и коллоидного графита (1'—3') при $P/P_0 = 100$ (1, 1'), 28,8 (2, 2'), 14,4 (3, 3') и 7,8% (4)

ства и природы введенного в него наполнителя исследовали на установке Мак — Бена (точность измерений на используемых в наших опытах мак-беновских весах находилась в пределах 3,7—4,2 мг/мм).

В качестве сорбата был применен толуол, неоднократно использовавшийся нами при аналогичных исследованиях полиуретанов в связи с его «инертностью» по отношению к ним. Температура опытов была выбрана 25°.

Изотермы равновесной сорбции пара толуола сополимера полифурита и ОДЭГ представлены на рис. 1. Изотермы всех исследованных образцов имели аналогичный характер.

Для наших целей представлялось более удобным рассмотреть зависимость величины сорбции x/m от количества введенного в блок-сополиуретан наполнителя (рис. 2). Обращает на себя внимание особый ход этих кривых. Прежде всего отметим, что введение в блок-сополимер графита и SiO_2 в качестве наполнителей вызывает полностью противоположные эффекты. В случае введения в полимер SiO_2 сорбция паров толуола вначале при небольших количествах наполнителя возрастает по сравнению с сорбицией ненаполненного блок-сополиуретана, а затем с увеличением содержания наполнителя сорбция пара толуола монотонно уменьшается, достигая при 20% SiO_2 значения, меньшего, нежели для ненаполненного образца. При введении коллоидного графита вначале наблюдается резкий спад величины сорбции, а затем последующее возрастание ее.

В обоих случаях наиболее резко выражены эффекты в области малых концентраций наполнителя (1 вес. %).

Этот факт находится в согласии с выводом, сделанным ранее в работах [3, 4], о том, что вводимые в полимер в малых количествах инородные вещества служат искусственными зародышами структурообразования, ини-

цирующими кристаллизацию полимеров. Поскольку процесс зародышеобразования инициируется поверхностью вводимых частиц [5—8], естественно, что природа поверхности этих частиц будет определенным образом сказываться на процессе кристаллизации полимера. По-видимому, наблюдаемый нами эффект совершенно различного влияния малых добавок SiO_2 и графита может быть связан с различной природой поверхности этих наполнителей — гидрофильной в случае SiO_2 и гидрофобной в случае графита.

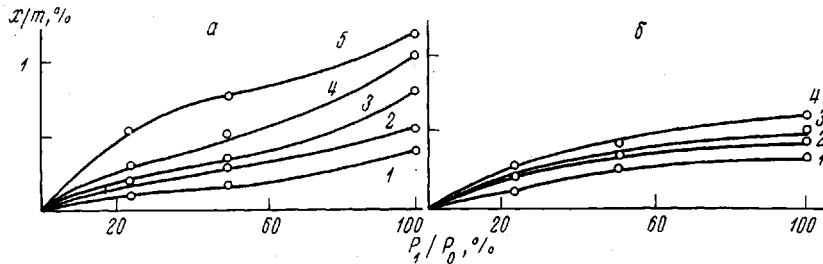


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы сорбции пара толуола полиуретаном на основе ОДЭГ при 25°:
а: полиуретан +0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 20% SiO_2 (5); б: полиуретан +0 (1), 1 (2), 5 (3) и 10% коллоидного графита (4)

Рис. 4. Зависимость сорбции пара толуола полиуретаном на основе ОДЭГ от количества SiO_2 (1—3) и коллоидного графита (1', 3') при $P_1/P_0 = 100$ (1, 1'), 50 (2) и 42% (3, 3')

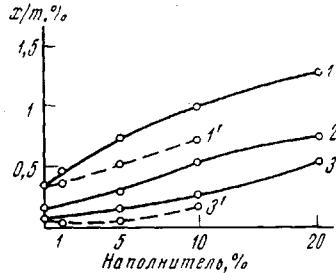


Рис. 4

Следует отметить также, что и в сетчатых полиуретанах наблюдали аналогичный эффект влияния наполнителя, проявляющийся особенно резко при малых содержаниях наполнителей [9, 10].

Поскольку объектом исследований являлся блок-сополимер, представляло интерес выяснить, какой вклад в обнаруженный нами эффект вносило взаимодействие с поверхностью каждого из блоков.

В связи с этим были предприняты исследования сорбционного поведения гомополимеров, содержащих такие же количества тех же наполнителей, что и исследованный блок-сополимер.

Как видно из рис. 3, этот гомополимер обладает низкой сорбционной способностью (при относительной упругости пара $P_1/P_0 = 100\%$, $x/m = 0,34\%$), в то время как максимальная сорбция ($1,12\%$) наблюдается у полиуретана на основе ОДЭГ, наполненного 20% SiO_2 . Этот факт свидетельствует о том, что блоки ОДЭГ, входящие в блок-сополиуретан, обладают весьма низкой собственной гибкостью. Рассмотрение рис. 3, а также рис. 4, где представлена зависимость величины сорбции от количества введенного в гомополимер на основе ОДЭГ наполнителя, позволяет сделать вывод о том, что введение в этот полимер SiO_2 или коллоидного графита приводит к увеличению сорбции, хотя и незначительному. При введении SiO_2 эффект более выражен, чем при введении графита.

Что касается изотерм сорбции пара толуола полифуритом, то в этом случае картина совершенно иная. Из рис. 5 видно, что сорбция резко возрастает с увеличением P_1/P_0 . Рис. 6 наглядно представляет совершенно специфическое поведение полифурита при введении в него наполнителей. В области 1 вес. % SiO_2 и графита наблюдается резкое возрастание сорбции

в первом случае и такое же резкое ее понижение во втором (величина эффекта $\approx 100\%$ по сравнению с ненаполненным образцом). Затем, при увеличении содержания наполнителя наблюдается понижение величины сорбции SiO_2 или ее возрастание (коллоидный графит).

Рис. 5. Изотермы сорбции пара толуола полифуритом при 25° :
а: полифурит + 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4) и
20% SiO_2 (5); б: полифурит + 0 (1), 1 (2),
5 (3) и 10% коллоидного графита (4)

Рис. 6. Зависимость сорбции пара толуола полифуритом от количества SiO_2 (1—3) и коллоидного графита (1'—3') при $P_t/P_0 =$
 $= 76$ (1, 1'), 43 (2, 2') и 29% (3, 3')

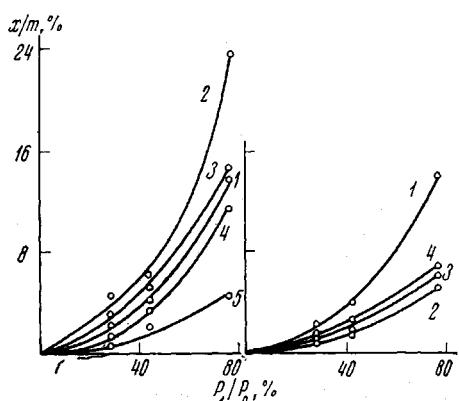


Рис. 5

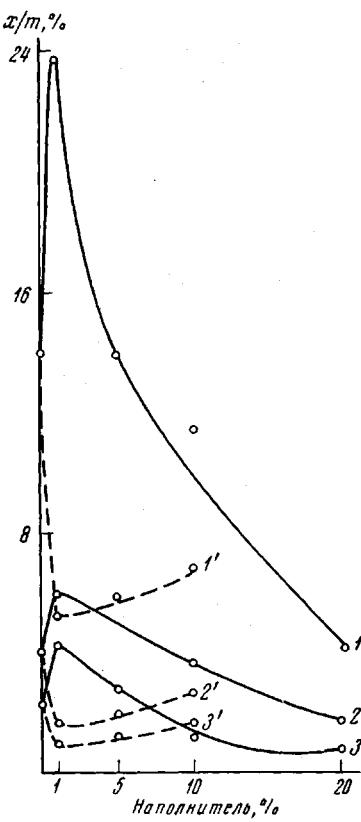


Рис. 6

Изложенные факты позволяют с уверенностью утверждать, что входящие в блок-сополимер блоки различной химической природы по-разному взаимодействуют с твердой поверхностью, в связи с чем наполненные блок-сополимеры должны иметь целый ряд специфических свойств.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
17 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Cooper, J. Estes, A. Tobolsky, *Polymer Preprints*, **10**, 686, 1969.
2. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал, Высокомолек. соед., **A14**, 1187, 1972.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, **156**, 1406, 1964.
5. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
6. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, № 5, 643.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, **163**, 1194, 1965.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, И. И. Курбанова, *J. Polymer Sci.*, **C16**, 1609, 1967.

9. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Савченко, Л. И. Копцева, Каучук и резина, 1969, № 6, 17.
 10. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Н. П. Апухтина, Каучук и резина, 1972, № 5, 11.

УДК 541.64:536.4:547.458.82

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ СТУДНЕЙ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Н. И. Панина, В. М. Аверьянова, Ю. В. Зеленев

Переработка широко используемого в промышленности ацетата целлюлозы (АЦ) часто идет через стадию студнеобразования [1, 2].

Исследование процесса плавления дает возможность охарактеризовать структуру студней и направленно регулировать свойства студневых систем [3].

Объектами исследования служили студни производственных партий диацетата целлюлозы (ДАЦ) ($\gamma = 2,95$, $M_n = 110,4 \cdot 10^3$) и триацетата целлюлозы (ТАЦ) ($\gamma = 2,70$, $M_n = 92,6 \cdot 10^3$) в бензиловом спирте (БС) и диметилфталате (ДМФ) марки х. ч.

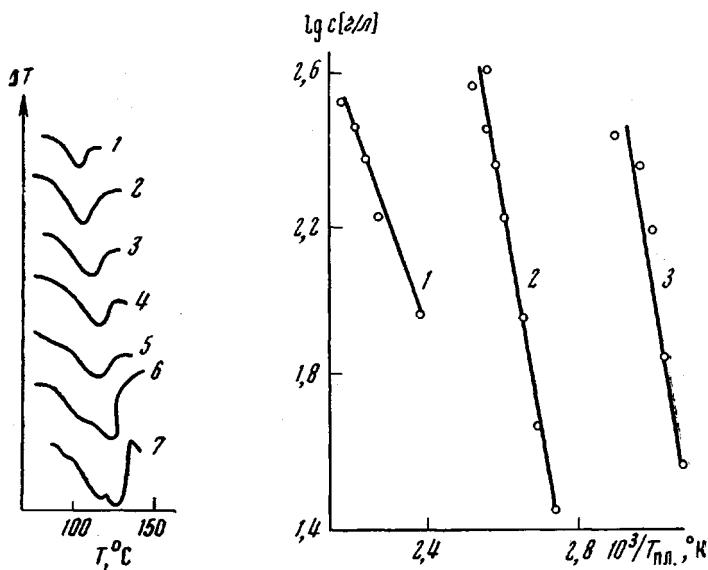


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА студней ТАЦ с концентрациями 4,8 (1); 9,2 (2); 16,7 (3); 23,7 (4); 28,9 (5); 33,3 (6) и 37,5 вес.% (7) в БС

Рис. 2. Зависимость $\lg c$ от $T_{пл}^{-1}$ для систем ТАЦ – ДМФ (1), ТАЦ – БС (2), ДАЦ – БС (3)

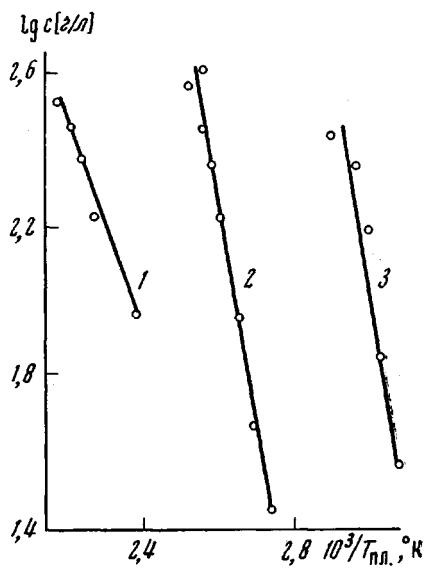


Рис. 2

Для определения температуры плавления и оценки теплового эффекта при плавлении студней применяли дифференциальный термический анализ (ДТА) с использованием для записи термограмм фоторегистрирующего пирометра Курнакова ФПК-59 в температурном интервале 20–200° со скоростью нагревания 6 град/мин [4]. Для каждого образца снимали не менее пяти воспроизводимых термограмм. На рис. 1 приведены кривые ДТА для студней ТАЦ – БС различной концентрации. Подобного вида