

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
 2. Е. М. Головчанский, Н. М. Тимошенко, Д. Д. Румянцев, А. Б. Власов, Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания «Новые разработки и исследования в области электрической изоляции», 1975, стр. 27.
 3. Д. Райхенберг, В кн. «Ионный обмен», под ред. Я. Маринского, «Мир», 1968.
 4. P. Beneš, M. Paulenova, Colloid and Polymer Sci., 252, 472, 1974.
 5. I. Ichikawa, T. Sato, Radiochim. acta, 12, 89, 1969.
-

УДК 541.64:539.2:533.15

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

B. B. Капанин, С. А. Рейтлингер

В последние годы наблюдается повышенный интерес к пленкам на основе некоторых высших полиолефинов. Ряд ценных особенностей этих полиолефинов, в частности высокая теплостойкость, низкая плотность и хорошие электрические характеристики, привлекает к этим полимерам большое внимание. Среди высших полиолефинов наиболее подробно исследован в настоящее время изотактический поли-4-метилпентен-1 (ПМП) [1—3]. Газопроницаемость пленок этого полимера изучена недостаточно. Лишь работа Чамлера с сотр. [4] позволила установить, что пленки из ПМП характеризуются относительно высокими коэффициентами переноса при одновременно низком значении эффективной энергии активации. Высокие величины переноса находятся в противоречии с другими свойствами данного полимера: степенью кристалличности (40—60%), температурой стеклования ($20\text{--}40^\circ$), температурой плавления ($235\text{--}250^\circ$) [5]. С целью установления причин этого расхождения и выявления механизма переноса газов через пленки ПМП и была поставлена данная работа.

В качестве объектов исследования были использованы пленки из ПМП, полученные в ОНПО «Пластполимер» экструзией расплава через щелевую головку. Толщина испытуемых пленок составляла $100\text{--}150\text{ }\mu\text{м}$. Использовали ПМП, имеющий следующую характеристику: $d=0,83\text{ г/см}^3$, индекс расплава $=1,6\text{ г/10 мин.} [\eta]$ раствора в декalinе $4,2$ при 135° ; содержание низкомолекулярных соединений $6,5\%$.

Определение газопроницаемости пленок производили для H_2 , He , N_2 и Ar на установке с хроматографом по методике, описанной ранее [6]. Коэффициенты диффузии вычисляли по кривой концентрация — время с учетом поправки на время промывания системы [6]. Для проведения испытаний использовали газы высокой степени чистоты из баллонов.

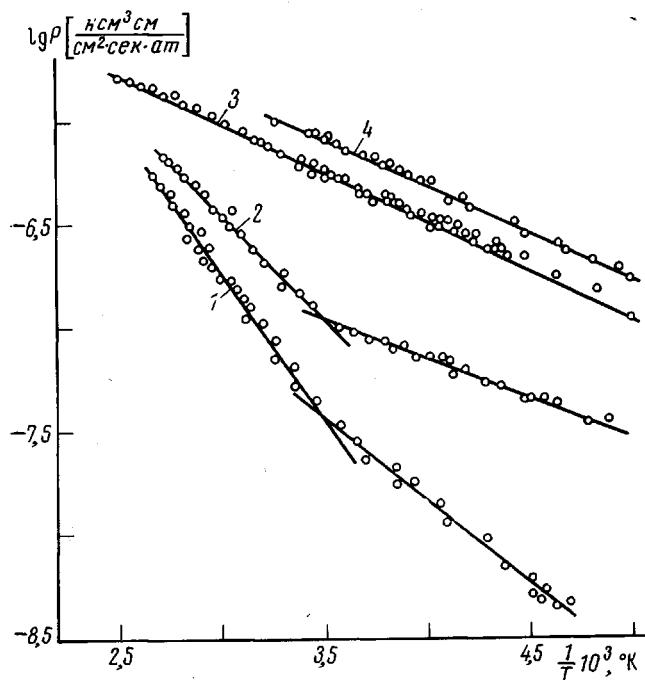
Полученные данные по газопроницаемости ПМП по отношению к некоторым газам приведены в табл. 1.

Таблица 1
Газопроницаемость пленок ПМП

Газ	P при 20° , $\text{нсм}^3\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot$ $\text{сек}\cdot\text{ат}\cdot 10^8$	Температурный интервал измерения, $^\circ\text{C}$	E_P , ккал/моль	Примечание
Водород	65,6	$-111\text{--}+20$	2,0	Переход отсутствует
Гелий	47,9	$-48\text{--}+120$	2,04	То же
Аргон	9,8	$-48\text{--}+12$	1,7	Переход при 12°
»	9,8	$12\text{--}120$	5,2	То же
Азот	5,5	$-65\text{--}+12$	3,6	»
»	5,5	$12\text{--}100$	6,2	»

Зависимости коэффициентов переноса от обратной температуры для H_2 и He не имеют перегибов, в то время как перенос газов с большим диаметром молекул или атомов (Ar , N_2) характеризуется наличием хорошо выраженного перехода при 12° (рисунок). Этот переход, вероятно, соответствует T_c , что отвечает литературным данным [1, 3] с учетом некоторого понижения T_c за счет пластифицирующего воздействия низкомолекулярных примесей в исследуемом образце ПМП. Эффективная энергия активации переноса мала и имеет значение для H_2 и He около 2,0 ккал/моль во всем исследованном интервале температур и близка к этой величине для Ar и N_2 в области температур ниже T_c .

С целью проверки возможности фазового переноса газа через полимер за счет микроотверстий была исследована зависимость коэффициен-



Зависимость логарифма коэффициента проницаемости пленок ПМП от обратной температуры по отношению к азоту (1), аргону (2), гелию (3) и водороду (4)

тов проницаемости P от давления газа. Проведенные опыты позволили установить, что коэффициент проницаемости (в пределах 0–4 ат) не зависит от давления газа, что свидетельствует о наличии диффузионного механизма переноса газа через полимер. Повышенное значение газопроницаемости ПМП по сравнению с газопроницаемостью ПЭ в основном определяется более высокими значениями коэффициентов диффузии. Значения коэффициентов диффузии и растворимости гелия и аргона в ПЭ и ПМП приведены в табл. 2. Коэффициент диффузии D определяли по методу «отставания» для нестационарного периода процесса переноса, а коэффициенты растворимости с путем расчета по равенству $P=D\sigma$.

В отличие от других полиолефинов ПМП имеет весьма рыхлую упаковку. Об этом свидетельствуют как весьма малая плотность полимера (0,83), так и повышенное значение свободного объема (0,127 по [7]). Конформация макромолекул ПМП характеризуется наличием спиралей 7, причем соседние цепи находятся в конформациях правых и левых спиралей [1], благодаря чему данный полимер в кристаллическом состоянии имеет большое количество последовательно расположенных замкнутых

Таблица 2

Коэффициенты диффузии D и растворимости σ гелия и аргона
в ПМП при 20°

Полимер	Гелий		Аргон	
	D , $\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6$	σ , $1/\text{ат} \cdot 10^2$	D , $\text{см}^2/\text{сек} \cdot 10^6$	σ , $1/\text{ат} \cdot 10^2$
ПМП	60	0,8	1,4	7
ПЭ низкой плотности	6,8	0,55	0,52	5,8

пустот. Такое строение ПМП позволяет рассматривать этот полимер как своеобразное микропористое тело с большим количеством замкнутых пор. Перенос газов через полимер с такой структурой, как показано в [8], должен протекать по смешанному диффузионному механизму с низким значением эффективной энергии активации.

Поступила в редакцию
26 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 238.
- F. Andreas, R. Weiher, Plaste und Kautschuk, 1969, N 8, 561.
- А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд. 2-е, «Химия», 1974, стр. 176.
- H. Tschamler, O. Pesta, D. Rudorfer, Mitt. Chem. Forsch. Inst. Wirt. Osterr., 28, 19, 1974.
- C. A. Рейтлингер, Газопроницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 232.
- В. В. Капанин, О. Б. Леманик, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., A16, 911, 1974.
- А. А. Буният-заде, Г. М. Исмайлов и др., Пласт. массы, 1974, № 4, 70.
- J. A. Barrie, A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 859 1975.

УДК 541.64:547.458.81:546.72

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ КСАНТОГЕНАТ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ — СОЛЬ Fe^{3+}

Б. П. Морин, З. А. Роговин, В. И. Самойлов

Одним из эффективных методов синтеза привитых сополимеров целлюлозы является использование окислительно-восстановительных систем (ОВС), в которых полимер играет роль восстановителя, а окислителем служат различные соединения, в том числе металлы переменной валентности (Ce^{4+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{5+}).

В литературе отсутствуют данные о возможности использования солей Fe^{3+} в качестве окислителей при синтезе привитых сополимеров целлюлозы на ОВС. Однако известно [1, 2], что соли Fe^{3+} могут окислять соединения, обладающие высокими восстановительными свойствами, например тиомочевину, тиолы, по свободно-радикальному механизму, инициируя при этом полимеризацию находящихся с ними в контакте винильных мономеров. Эти результаты позволили предположить, что использование окислительно-восстановительной системы, состоящей из ксантогената целлюлозы (КЦ), содержащего тиокарбоновые группы с