

Данные ДТА показали, что полимер термостабилен на воздухе от 280° и интенсивное разложение его начинается при 310°.

Из термомеханических исследований найдена $T_c = -20^\circ$ (нагрузка 3 кП/см², скорость охлаждения 5 град/мин).

Поступила в редакцию
21 V 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Mod. Plast., 39, 54, 1961.
2. Пат. ФРГ 2162148, 1974.
3. Пат. США 3189662, 1965; 3751519, 1973.
4. Г. Д. Хатунцев, Диссертация, 1974.
5. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, М. А. Власова, Р. К. Надир, Высокомолек. соед., 8, 146, 1966.

УДК 541(64 + 183)

РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Н. М. Ливанова, А. П. Марынин, Ю. А. Ериков,
В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников

Сорбция низкомолекулярных веществ кристаллическими полиолефи-нами до настоящего времени исследована недостаточно. В частности, в работах, посвященных изучению сорбции паров органических веществ ПП, был исследован достаточно сложный случай сорбции, сопровождаю-щейся заметной перестройкой структуры полимера (набуханием), из-за которой количество сорбированного вещества возрастало более чем про-порционально давлению паров сорбата [1, 2]. В работах [3, 4] изучали сорбцию из растворов, осложненную влиянием растворителей, в то время как простейший случай — сорбция паров, не сопровождающихся пере-стройкой структуры, остается неизученным.

В работах [3—6] авторы предположили, что основная масса вещества, растворенного в полимере, содержится в участках устойчивого нарушения ближнего порядка в относительном расположении соседних сегментов макромолекул, дефектах Д, причем сорбцию низкомолекулярного вещества А дефектами Д можно рассматривать как обратимое взаимодействие



Полагая, что концентрация А в междефектных участках аморфной фазы полимера мала по сравнению с концентрацией А, сорбированного дефектами, т. е. $[AD]$, и связана с концентрацией А в окружающей среде $[A]_c$ зависимостью $[A] = \gamma [A]_c$, получаем формулу, связывающую кон-центрацию А в полимере $[A]_n$ с $[A]_c$

$$[A]_n \approx [AD] = \frac{K[D]\gamma[A]_c}{1 + K\gamma[A]_c} \quad (2)$$

или

$$[A]_n = a[A]_c(1 + b[A]_c)^{-1}; \quad [A]_n^{-1} = a^{-1}[A]_c^{-1} + ba^{-1}, \quad (2a)$$

где $a = \gamma K [D]$, $b = \gamma K$. Формулу типа (2a) неоднократно предлагали для описания сорбции низкомолекулярных веществ различными полимерами [7, 8].

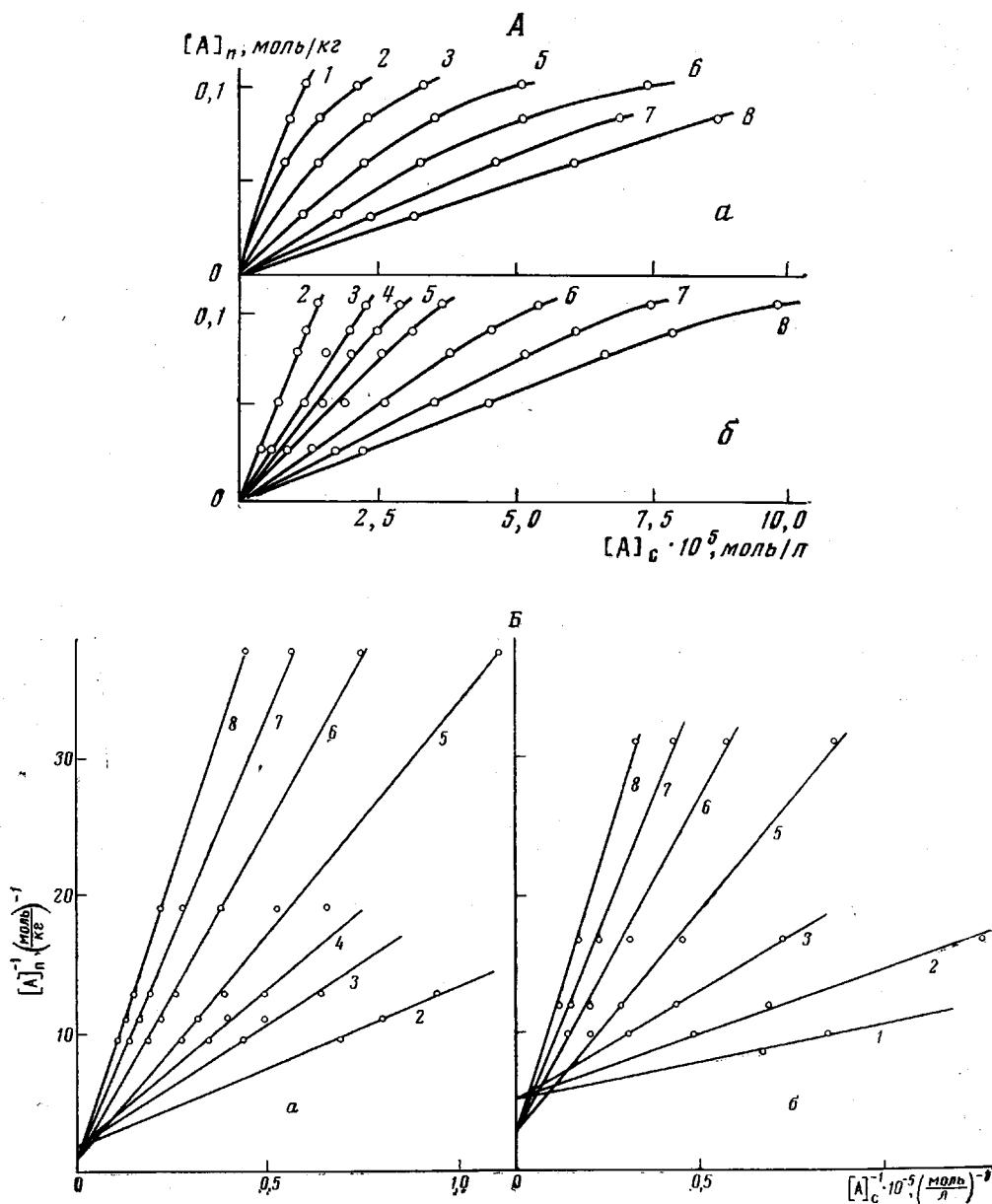


Рис. 1. Прямая (A) и обратная (Б) зависимости концентрации фенилбензоата (а) и дифениламина (б) в ПП от концентрации этих веществ в парах при 84 (1); 93,5 (2); 103,5 (3); 108 (4); 113 (5); 123 (6); 132,5 (7) и 142⁶ (8)

Согласно выражению (2) предел, к которому стремится концентрация А в полимере с ростом концентрации этого вещества в окружающей среде, равен $a/b = [\Delta]$, и в интервале температур, в котором отсутствуют структурные превращения, не должен зависеть от температуры.

В работе [3] правильность последнего вывода была показана на примере сорбции низкомолекулярного вещества полимером из другого органического вещества (растворителя), т. е. недостаточно строго.

В настоящей работе авторы изучали сорбцию органических веществ непосредственно из газовой фазы. С этой целью была разработана специальная методика, позволяющая измерять концентрацию паров органического вещества, находящегося в равновесии с полимером, по УФ-спектрам его паров.

О количестве испарившейся из полимера добавки судили по величине оптической плотности ее паров, определенной на спектрофотометре в предварительно вакуумированной термостатированной кварцевой кювете объемом 4,53 мл и толщиной 0,913 см. Максимальное количество сублимированного вещества составляло $\sim 2,5\%$ от его содержания в пленке. Сопоставление оптических плотностей, полученных в описанном выше эксперименте, с литературными данными по абсолютным значениям упругости паров [9] дает возможность определить коэффициенты экстинкции и перейти от оптической плотности к давлению пара вещества в кювете.

Для исследования использовали изотактический ПП марки «Моплен» с $[\eta]=1,52 \text{ дж/г}$ (декалин, 135°) и степенью кристалличности 60%, определенной по ИК-спектрам [10]. Пленки толщиной 50–70 мкм готовили прессованием в вакууме (максимальная температура расплава 210°, скорость охлаждения 3 град/мин). Пленки насыщали дифениламином или фенилбензоатом, выдерживая их в парах этих веществ в отсутствие кислорода 24 часа при 100° с последующим количественным определением по методу [11].

На рис. 1, А результаты измерений изображены в обычных координатах, т. е. концентрация вещества в полимере $[A]_p$ отложена по оси ординат, а концентрация его в парах $[A]_c$ — по оси абсцисс. Видно, что $[A]_p$ нелинейно зависит от $[A]_c$. Из рис. 1, Б, где те же результаты, изображенные в координатах $[A]_p^{-1}$ — $[A]_c^{-1}$, трансформируются согласно выражению (2а) в прямые линии, следует, что значения $b/a = [\Delta]^{-1}$ в областях 84–108° и 113–142° не изменяются с температурой. Отсюда концентрация узлов (дефектов), участвующих в сорбции дифениламина, равна 0,59 моль/кг, а участвующих в сорбции фенилбензоата — 0,20 моль/кг в интервале 84–103,5° и 1,25 и 0,37 моль/кг при 113–142° соответственно.

Ранее было показано [4], что концентрация дефектов, участвующих в сорбции дифениламина из спирта, значительно ниже и равна 0,06 моль/кг,

а при сорбции фенилбензоата из бензола — 0,13 моль/кг [12].

Вычисленная из зависимости γK от температуры (рис. 2) теплота сорбции А полимером, т. е. сумма теплоты истинного растворения λ_y и теплоты сорбции А, растворенного в полимере, дефектами λ_d , равна для интервала 84–103,5° (твердый полимер) 12,8 ккал/моль в случае дифениламина и 13,8 ккал/моль в случае фенилбензоата, а в интервале 113–142° (зона предплывления) — 10,3 и 10,7 ккал/моль соответственно. Зависимость $\gamma K = a[\Delta]^{-1}$ от температуры в координатах Аррениуса изображается двумя прямыми с разрывом вблизи 110°. Аналогичный характер имеет зависимость $\lg a$ от T^{-1} .

Интересно отметить, что сорбция низкомолекулярных веществ из раствора является эндотермическим процессом, в противоположность сорбции из газовой фазы [3].

Таким образом, разработанный метод изучения сорбции паров подтвердил данные работы [3] и позволил определить некоторые константы сорбции на примере дифениламина и фенилбензоата. Показано также, что растворитель (спирт, бензол) заметно снижает сорбционную емкость полимера (т. е. концентрацию узлов нарушения порядка, участвующих в сорбции).

Первые же эксперименты, выполненные с помощью этого метода, позволили обнаружить скачкообразное изменение сорбционных свойств ПП в интервале 108–113°. Ранее Окаяма с сотр. [13] обнаружили скачкообразное изменение коэффициента диффузии и коэффициента термического расширения в ПП при 115°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1357, 1968.
2. H. Ochiai, K. Gekko, H. Yamatara, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1629, 1971.
3. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 471, 1974.
4. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 219, 1409, 1974.
5. Т. А. Богаевская, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 210, 1362, 1973.
6. Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 202, 1377, 1972.
7. R. M. Barrer, J. A. Barrie, J. Slater, J. Polymer Sci., 23, 315, 1957.
8. A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie, J. Appl. Phys., 34, 1, 1963.
9. D. R. Stull, Industr. and Engng Chem., 39, 517, 1947.
10. W. Hienen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
11. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, Б3(58), 153, 1969.
12. А. П. Марьин, Ю. А. Шляпников, Докл. АН СССР, 215, 1160, 1974.
13. S. Okajima, N. Sato, M. Tasaka, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1563, 1970.

УДК 541.64 : 547.43 : 543.422.23

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЦЕПИ СОПОЛИМЕРА ТРИОКСАНА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ ЯМР¹³С

А. Х. Булагай, Я. Г. Урман, Б. М. Аршава,
И. Я. Слоним, А. Г. Грузнов, Л. М. Романов,
Т. Ф. Орешенкова

Исследование микроструктуры сополимеров триоксана и диоксолана проводили методом ЯМР-спектроскопии ¹H [1—3]. Для повышения информативности спектров применяли добавки комплексов лантанидов. Однако метод анализа последовательностей в этих сополимерах с помощью ЯМР обладает рядом преимуществ. Во-первых, повышается точность анализа в силу большей (по сравнению со спектрами ПМР) разницы химических сдвигов сигналов различных последовательностей. Во-вторых, метод ЯМР позволяет определять микроструктуру сополимеров с малым содержанием диоксолана, растворителями которых служат соединения, разлагающие комплексы лантанидов (фенол, *n*-хлорфенол).

На рисунке представлен спектр ЯМР сополимера триоксана и диоксолана, полученного катионной блочной сополимеризацией в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ при мольном соотношении триоксан : диоксолан при загрузке 7 : 1; время реакции 3 мин. Спектр снят на частоте 22,63 $M_2\gamma$ при 90° в 15%-ном растворе в феноле на спектрометре фирмы «Bruker» WH-90 методом Фурье — преобразования с подавлением спин-спинового взаимодействия ¹³C — {¹H}.

В спектре сополимера наблюдается семь разрешенных пиков, из которых пики 1—5 отвечают метиленоксидным ($-\text{CH}_2\text{O}-\text{(M)}$), а пики 6, 7 — этиленоксидным ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{(Э)}$) звеньям. Отнесение линий (табл. 1) сделано с помощью спектров модельных соединений — гомополимера диоксолана и диметилового эфира гентаоксиметиленгликоля.

Положение пиков удовлетворительно согласуется с рассчитанными по аддитивной схеме, если принять, что замена одной этиленоксидной группы на метиленоксидную группу в α -положении сдвигает сигнал ¹³C₂H₂O на 2,5 м. д. в сильное поле, а в β -положении — на 0,3 м. д. в слабое поле. Аналогично, сигнал CH₂¹³CH₂O сдвигается в слабое поле на 0,5 м. д. при замене двух этиленоксидных групп в β -положении на две метиленоксидные. Сигналы пентад ЭМММЭ , ЭМЭММ и ММЭМЭ видны лишь в виде небольших «плечиков» у пиков 5 и 6.

В спектре отсутствует сигнал в области 72—73 м. д., который, как следует из спектра полиэтиленгликоля и расчета по аддитивной схеме,