

и к способу присоединения мономерных звеньев. (Здесь не обсуждается присоединение диена в положении 3, 4, так как это приводит к специфическим хим. сдвигам, известным для гомополимеров.)

Все это позволит, используя реальные спектры, оценить характер чередования мономерных звеньев и соответственно уточнить механизм сополимеризации олефинов с диенами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Furukawa*, Angew. Makromolek. Chemie, 23, 189, 1972.
2. *Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова*, Высокомолек. соед., 420, 963, 1978.
3. *L. P. Lindeman, J. Q. Adams*, Analyt. Chem., 43, 1245, 1971.
4. *C. J. Carman, A. R. Tarpley, J. H. Goldstein*, Macromolecules, 6, 719, 1973.
5. *A. С. Хачатуров*, Высокомолек. соед., Б19, 515, 1977.
6. *M. I. Lobach, I. A. Poletayeva, A. S. Khatchaturov, N. N. Druz, V. A. Kormer*, Polymer, 18, 1196, 1977.
7. *G. Gatti, A. Carbonaro*, Makromolek. Chem., 175, 1627, 1974.
8. *D. Dorman, M. Jautelat, J. Roberts*, J. Organ. Chem., 36, 2757, 1971.
9. *J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven*, Organ. Magn. Reson., 5, 147, 1973.
10. *P. A. Couperus, A. D. H. Clague, J. P. C. M. van Dongen*, Organ. Magn. Reson., 8, 426, 1976.

УДК 541.64:539.2

ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН ОТ ВРЕМЕНИ ФОРМОВАНИЯ

*Начинкин О. И., Куперман С. И., Строганова С. Д.,
Рубан И. Г., Лексовская Н. П., Емельянова Н. М.,
Лексовский А. М., Баскин Б. Л.*

В настоящем сообщении рассмотрены структура и свойства высокопористых проницаемых пленочных материалов из алифатического полиамида, нашедших применение в качестве мембран при разделении поликомпонентных жидких и газообразных систем.

Пленки готовили из 20%-ных этанол-водных растворов промышленного полимера марки П-АК 60/40 поливом раствора при 50° на стеклянную подложку с последующим выдерживанием при 20° в насыщенной (во избежание резкого изменения состава системы за счет испарения легколетучего компонента) парами этанола воздушной атмосферы в течение заданного промежутка времени (далее – время формования). Охлаждаясь, раствор полимера при 30±0,5° попадает в область неполной совместимости компонентов, вследствие чего распадается на фазы. Температуру фазового распада раствора определяли нефелометрически по резкому перегибу кривой оптической плотности при скорости уменьшения температуры 1 град./30 мин. Далее студнеобразную полимерную систему на подложке погружали на 20 мин. в проточную дистиллированную воду. Полученную пленку сушили при 22±1° до постоянного веса и препаратировали известными методами. Проницаемость пленок по дистиллированной воде оценивали при давлении 0,05 мн/м². Механическую прочность материала на растяжение определяли на машине РМ-3. Пористость исследовали методом ртутной порометрии.

Для изучения поверхностных слоев пленок использовали растровый электронный микроскоп JSM-15. Исследовали диапазон пор 0,1–10 мкм, который характерен для полимерных мембран, применяемых в качестве ультрафильтров. По микрофотографиям рассчитывали средний диаметр пор, число пор и «живое» сечение верхнего (контактирующего в процессе получения с атмосферой и водой) и нижнего (прилегающего при формировании пленок к подложке) поверхностных слоев.

ИК-спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UR-20, используя пленки толщиной 20 мкм. Спектры нарушенного полного внутреннего отражения регистрировали на том же приборе с использованием цилиндрической призмы с кристаллом KRS-5 при угле падения луча на образец 45° (угол полного внутреннего отражения 42°); глубина проникновения ~1 мкм. Для полос поглощения рассчитывали вместо оптической плотности величину коэффициента поглощения. В качестве меры степени кристалличности для данных образцов выбрано отношение коэффициентов поглощения полос 936 и 1180 см⁻¹ [1]. Обработку спектров проводили с применением программы разделения полос и обсчета спектров полного внутреннего отражения [2]. Для сопоставления степени упорядоченности в объеме и на поверхности в случае указанных спектров в расчет введена поправка на изменение соседних полос, чтобы исключить кажущийся рост полосы 1180 см⁻¹.

Из приведенных на рис. 1 данных по изменению показателей мембран в зависимости от времени формования видно, что сначала проницаемость уменьшается, затем наблюдается всплеск ее и последующее падение до нулевого уровня. Механическая прочность изменяется в обратном по-

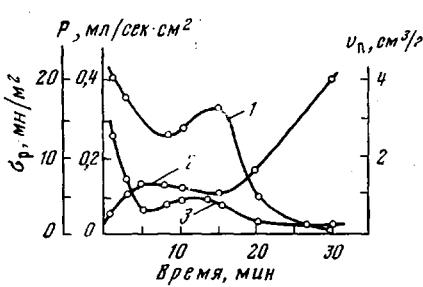


Рис. 1

Рис. 1. Влияние времени формования на проницаемость P (1), механическую прочность σ_p (2) и объемную пористость v_p мембран (3)

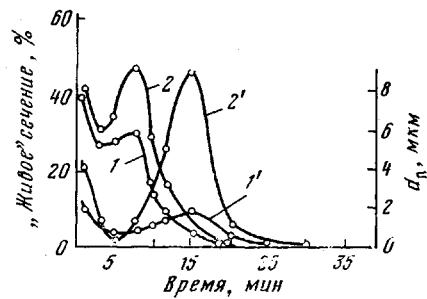


Рис. 2

Рис. 2. Влияние времени формования на диаметр d_p (1, 1') и «живое» сечение (2, 2') верхнего (1, 2) и нижнего (1', 2') поверхностных слоев мембран

рядке. Следует отметить, что экстремумы на обеих кривых находятся в удовлетворительно совпадающих временных интервалах. Подобное изменение показателей мембран можно объяснить, приняв, что различие во времени формования означает различие в степени завершенности фазового распада в системе, поведение которой описывается двумя типами фазовых равновесий: аморфного и кристаллического [3]. Возможность протекания в системах полиамид — этанол — вода процесса кристаллизации (или по меньшей мере повышения степени структурной упорядоченности полимера, конечным результатом которой является кристаллизация) показана в работах [4—6]. С учетом этой особенности системы механизм образования структуры полиамидных пленок, по-видимому, заключается в следующем: при понижении температуры вначале идет распад системы на аморфные фазы [3, 7] путем преимущественного выделения низкомолекулярной фазы из неравновесного раствора, вследствие чего полимерная фаза начинает формироваться в виде каркаса. Неравновесный характер каркаса обуславливает возникновение напряжений в нем, в результате чего наблюдаются явления синерезиса, уменьшения объема полимерной фазы и объемной пористости. Начинаясь в полимерной фазе кристаллизация первонально может способствовать протеканию тех же явлений. Однако в дальнейшем переход от аморфного к кристаллическому состоянию, по-видимому, возможен только путем частичного разрушения полимерной фазы, что приводит к увеличению числа и размера пор (трещин) и падению прочности материала. Последующая кристаллизация и явление капиллярной контракции вызывают уплотнение структуры.

Протекание процесса перестройки структуры во времени, включая изменение степени упорядоченности системы, подтверждается данными по-

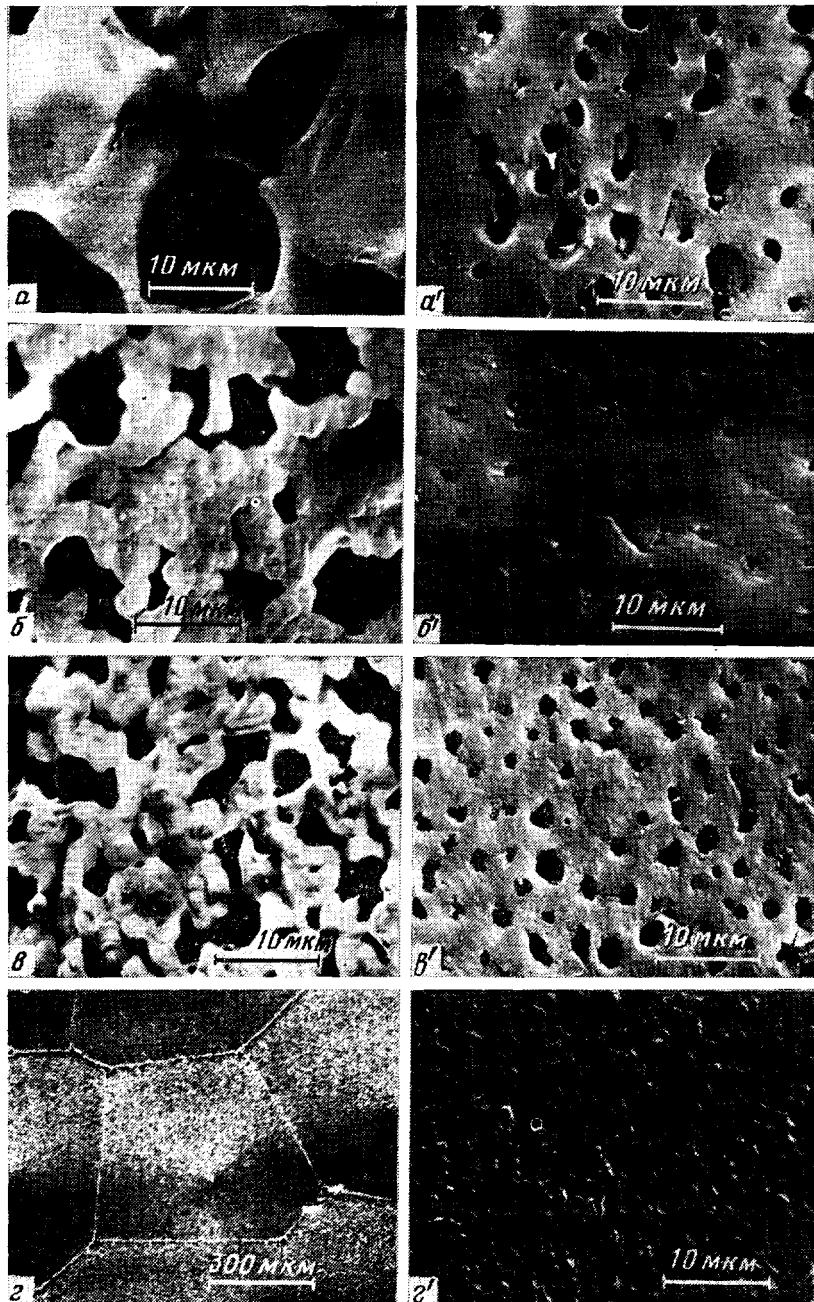


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии верхнего (*a*—*c*) и нижнего слоя (*a'*—*d'*) мембраны при различном времени формования: *a*, *a'* — 1; *b*, *b'* — 5; *c*, *c'* — 10 и *d*, *d'* — 30 мин.

рометрических (рис. 1), электронно-микроскопических (рис. 2, 3) и спектральных (рис. 4) исследований.

По данным электронной микроскопии верхний слой при времени формования 1–3 мин. представляет собой ячеистую структуру, состоящую из крупных полимерных образований неправильной формы с отверстиями (порами) между ними (рис. 3, *a*). При увеличении времени формования до 5 мин. структурные полимерные элементы уменьшаются в размере и

становится заметной их глобулизация (рис. 3, б), которая четко проявляется при времени формования 8–10 мин. (рис. 3, в). Поверхность пленки приобретает рисунок, характерный для сферолитных образований размером $\sim 600 \times 400 \text{ мкм}$ (рис. 3, г). Величина пор в этом временном интервале достигает минимума при 3 мин., затем несколько возрастает при 5–8 мин. формования и далее уменьшается при 10 мин. (рис. 2). При времени формования на воздухе более 20 мин. происходит захлопывание пор размером более $0,1 \text{ мкм}$ с сохранением сферолитного характера поверхности пленки.

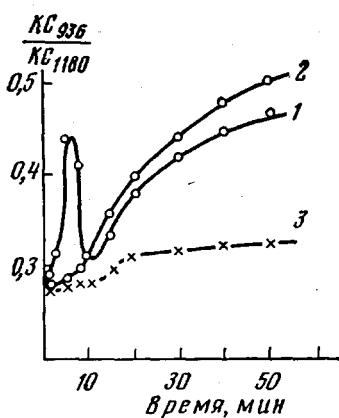
Нижняя часть пленки представляет собой полимерный каркас с порами, размер и число которых меняется сначала в сторону уменьшения (рис. 2, 3, а', б'), затем достигает максимума при 15 мин. выдерживания на воздухе (рис. 2, 3, в') и вновь падает. При времени формования более 30 мин. происходит изменение рельефа поверхности с захлопыванием пор $0,1 \text{ мкм}$ (рис. 3, г').

Таким образом, в поверхностных слоях пленки в зависимости от условий их получения происходят сложные (немонотонные) изменения структуры. Обращает на себя внимание следующее. Во-первых, отличие в размере и числе пор в верхнем и нижнем слоях с экстремумами «живого» сечения в различных временных интервалах (рис. 2). При этом в пленках, полученных при времени формования до 10–12 мин., большее «живое» сечение характерно для верхнего слоя и, следовательно, лимитирующим проницаемость мембран слоем является нижний. Действительно, характер изменения проницаемости пленок (рис. 1) вполне удовлетворительно совпадает с изменением «живого» сечения нижнего слоя в том же временном интервале. Во-вторых, начало процесса глобулизации в верхнем слое (время формования 5–8 мин.) совпадает с максимальным уплотнением структуры в нижнем слое. Возрастание степени упорядоченности структуры полимера в том же временном интервале с последующим спадом и новым подъемом подтверждается данными ИК-спектров поглощения (рис. 4, кривая 1). На рис. 4 также видно интенсивное изменение степени упорядоченности верхнего (кривая 2) по сравнению с нижним слоем (кривая 3). Обнаружить перестройку в поверхностных слоях полимерной системы во временном интервале до 5–8 мин. этим методом не удается, и она наблюдается лишь на «объемной» кривой ИК-спектра.

Рис. 4. Изменение степени упорядоченности структуры полимера в объеме мембранны (1), в верхнем (2) и нижнем (3) поверхностных слоях. КС – коэффициент поглощения

Таким образом, в рамках описанного механизма структурообразования вполне удовлетворительно укладываются экспериментальные данные по свойствам и структуре пленок, которые представляют собой более или менее искаженную серию «фотографий» протекающих в действительности процессов. Искажения связаны с тем, что в качестве фиксатора возникающей структуры студней используют воду, которая не является полностью индифферентной применительно к растворам полиамидов.

Отличия в структуре верхнего и нижнего поверхностных слоев пленки и смещение процессов во времени связаны с возможностью более полного протекания релаксационных процессов в верхнем слое при торможении их на границе раздела полимерный раствор – подложка вследствие адсорбционных явлений [8, 9], на что могут указывать результаты исследований поверхностных слоев мембран методом полного внутреннего отражения (рис. 4). Одновременно это говорит о том, что физической осно-



вой технологии производства полимерных мембран, как и в технологии получения композиционных материалов, являются процессы, протекающие в поверхностных слоях жидких пленок. Изменением кинетики структурообразования в поверхностных слоях распадающегося на фазы полимерного раствора можно по одной принципиальной технической схеме переработки растворов получать мембранны различной пористости с верхним или нижним «активным» слоем, определяющим их эффективность и проницаемость.

Ленинградский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института искусственного волокна
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
24 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 332.
2. A. E. Tshmel, V. J. Vettegren, Spectrochimica Acta, 1681, 1976.
3. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971, стр. 70.
4. В. В. Коршак, С. А. Павлова, Коллоидн. ж., 20, 349, 1958.
5. М. М. Иовлева, О. И. Начинкин, С. П. Папков, Э. Б. Дьяконова, С. И. Бондураян, И. Г. Рубан, Высокомолек. соед., Б14, 862, 1972.
6. Л. Г. Кутянина, А. А. Касьянова, Кожевенно-обувн. пром-сть, 1978, № 2, 50.
7. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Успехи химии, 24, 249, 1955.
8. П. В. Козлов, Б. М. Коростылев, Ж. физ. химии, 31, 653, 1957.
9. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.

УДК 541.64:536.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ТЕРМОДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

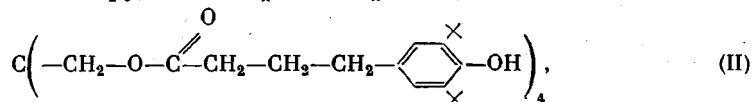
Варбанская Р. А., Пудов В. С.

При термической деструкции поливинилхлорида протекают реакции различной природы — радикальные, молекулярные, ионные. Соотношение их скоростей определяется условиями эксперимента. При деструкции ПВХ в замкнутой системе большую роль играет каталитическое отщепление HCl под действием накапливающегося хлористого водорода. Процесс в этом случае является автоускоренным.

Целью настоящей работы было исследование действия ряда стабилизаторов на кинетику распада ПВХ в замкнутой системе.

Блокный ПВХ марки М-64 использовали без предварительной очистки. Смеси со стабилизаторами готовили растиранием компонентов в этиловом спирте и последующим испарением растворителя. Опыты проводили в вакуумированных ампулах объемом 3 см³ при навеске 2·10⁻² г. Продукты анализировали хроматографически на приборе «Цвет-134». При этом HCl определяли по эквивалентному количеству CO₂, выделяющемуся в реакции его с NaHCO₃.

Вначале были изучены ингибиторы радикальных процессов: α-нафтол (I), пространственно-затрудненный фенол — фенозан 22 *.



* Синтезирован в ИХФ АН СССР в лаборатории В. В. Ершова.