

5. Ергожин Е. Е. Ионообменные полимеры на основе нитрованных полистиролов и их сополимеров. – В кн.: Мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1972, т. 32, ч. 6, с. 3.
6. Халикова В. К., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р. Применение реакции Габриэля для получения анионитов. – Изв. АН СССР. Серия химич., 1975, № 3, с. 680.
7. Мухитдинова Б. А., Халикова В. К., Ергожин Е. Е. Исследование реакции взаимодействия хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола со фталимидом и его производными. – Изв. АН КазССР. Серия химич., 1975, № 4, с. 84.
8. А. с. 499272 (СССР). Способ получения низкоосновного анионита / Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Халикова В. К., Вон Г. П. – Опубл. в Б. И., 1976, № 2.
9. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в органической химии. М.: Мир, 1975, с. 207.
10. Аналитическая химия урана и тория / Под ред. Палея П. Н. М.: Мир, 1956, с. 101.
11. Кирби А., Уоррен С. Органическая химия фосфора. М.: Мир, 1971, с. 30.

Институт химических наук АН КазССР
Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25.VIII.1980

УДК 541.64:547.261

ДЕСОРБЦИЯ И ПОВТОРНАЯ СОРБЦИЯ МЕТАНОЛА В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ – ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П.

При наличии относительно большого числа работ, посвященных изучению сорбции метанола ПММА [1–5], десорбция в этой системе как таковая до сих пор не была описана. Однако изменение структуры полимера при набухании должно определенным образом сказаться на характере процесса десорбции, который с этой точки зрения представляет интерес. Кроме того, та или иная структура полимера, образующаяся по достижении им определенного уровня набухания и «закрепленная» затем при десорбции, будет, очевидно, обладать спецификой повторного поглощения растворителя. Изучение этих вопросов и явилось целью настоящей работы.

Материалы и подготовка образцов для исследования не отличались от описанных ранее [5]. Образцы, достигшие определенного уровня набухания, переносили в терmostатированную при температуре набухания колбу, которую продували воздухом, предварительно пропущенным через пылевлагопоглотительный фильтр и подогретым до температуры эксперимента. Изменение веса выражали величиной степени набухания. Для повторной сорбции образцы подвергали десорбции в течение времени первого набухания, после чего десорбция продолжалась в вакуумном шкафу в течение 6 ч при той же температуре и остаточном давлении 1333 Па.

Изучение десорбции в системе метанол – ПММА показало, что характер десорбционной кривой зависит от положения точки на кривой сорбции, с которой начинается десорбционный процесс. Это вызвало необходимость выбора определенных точек начала десорбции, которые позволяли бы сравнивать результаты экспериментов, проводимых при разных температурах. В качестве таковых были выбраны: 1) точка, соответствующая концу первой стадии набухания (лежащая непосредственно перед встречей диффузионных фронтов); 2) точка, соответствующая насыщению (на второй стадии). Кроме того, в ряде случаев десорбция была проведена с различных промежуточных уровнях набухания. О моменте встречи фронтов судили по резкому увеличению площади образцов [3, 5].

Кривые десорбции, снятые при 30, 40, 52 и 64°, представлены на рис. 1. Кинетические кривые сорбции вследствие их совпадения для всех образцов при данной температуре представлены на графиках одной кривой 1.

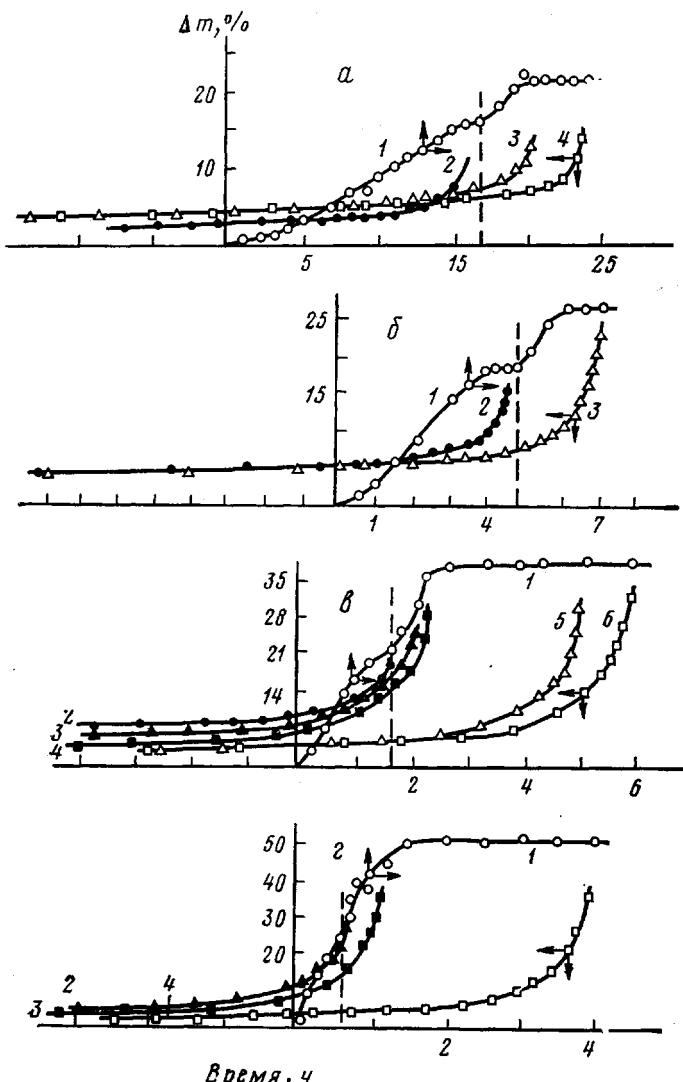


Рис. 1. Сорбционная (1) и десорбционные кинетические кривые (2–6) в системе метанол – ПММА при 30 (а), 40 (б), 52 (в) и 64° (г). Здесь и на рис. 2 пунктиром отмечен момент встречи диффузионных фронтов

Отметим ряд особенностей десорбции в описываемой системе.

Во-первых, обращает на себя внимание взаимное расположение десорбционных кривых, начинающихся с конца первой и равновесного уровня второй стадий набухания. Так, при 30° кривая 2 проходит ниже кривых 3 и 4 (рис. 1, а), при 40° кривые 2 и 3 совпадают (рис. 1, б), при дальнейшем повышении температуры до 52 и 64° имеет место инверсия их взаимного хода (рис. 1, в, кривые 2 и 5, 6).

Во-вторых, десорбционные кривые, за начало которых взяты точки, лежащие на уровне равновесного насыщения и разнесенные друг относительно друга во времени, в конечном итоге совпадают (рис. 1, а, кривые 3, 4; рис. 1, в, кривые 5, 6). Представляется возможным использовать этот факт в качестве подтверждения неизменности структуры полимера при достижении им состояния равновесного насыщения.

В-третьих, десорбционные кривые, отвечающие второй стадии набухания, имеют тем более низкий конечный уровень, чем выше лежат на сорб-

ционной кривой точки, являющиеся их началом. И несмотря на то что при более длительном времени проведения эксперимента все десорбционные кривые, вероятно, сольются, быстрое удаление метанола из образцов ПММА, достигших при набухании более высокого уровня, свидетельствует, на наш взгляд, об увеличении в процессе сорбции необратимого разрыхления структуры полимера.

Повторная сорбция проводилась для образцов, подвергнутых десорбции по описанной выше методике и характеризующихся различными значениями первоначального набухания. При этом образцы, для которых десорбция проводилась с первой стадии первоначального набухания, при повторном помещении в растворитель вновь обнаружили двухстадийный

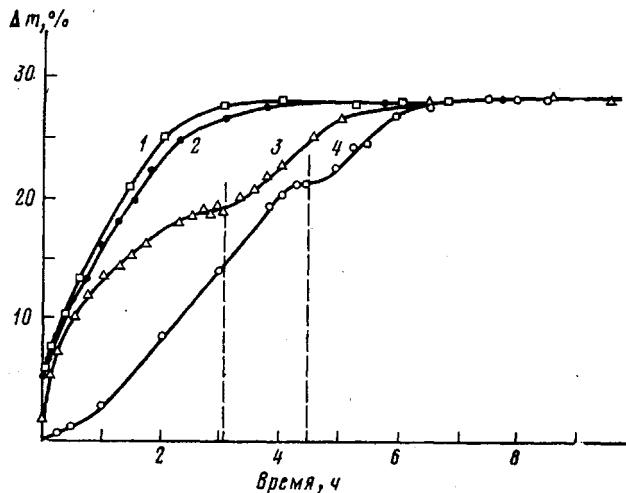


Рис. 2. Кривые первой (4) и повторной (1–3) сорбции метанола ПММА при 40°: 1 – первое набухание проведено до уровня 28, 2 – до уровня 22, 3 – до уровня 12%

характер поглощения. У образцов, подвергнутых десорбции со второй стадии, двухстадийность повторного поглощения отсутствовала. Это еще раз подтверждает высказанное ранее предположение о том, что существование второй стадии сорбции обусловлено релаксацией напряжений (вызванных набуханием), которая становится возможной после встречи диффузионных фронтов и исчезновения стеклообразного ядра [5].

На рис. 2 представлены результаты измерений, проведенных при 40°. Кривая 4 – кривая первой сорбции метанола образцом ПММА; 3 – кривая повторной сорбции метанола образцом, подвергнутым десорбции с первой стадии набухания ($\Delta m=12\%$); 2 – кривая повторной сорбции образцом, десорбция метанола из которого началась сразу после встречи диффузионных фронтов ($\Delta m=22\%$); 1 – кривая повторной сорбции образцом, достигшим при первой сорбции равновесного насыщения ($\Delta m=28\%$). Отметим, что у третьего образца после повторного помещения его в растворитель наблюдалось растрескивание поверхности с последующим полным залечиванием трещин. Этим обусловлена большая крутизна начального участка кривой 3. Растрескивание поверхности является, очевидно, следствием быстрого (вследствие разрыхления) проникновения растворителя в перенапряженную структуру полимера, образовавшуюся при десорбции [4]. Возвращаясь к вопросу о необратимом разрыхлении структуры полимера в процессе набухания его на второй стадии сорбции, укажем на более кругой ход кривой 1 по сравнению с кривой 2, еще раз подтверждающий выдвинутое предположение. В заключение отметим общий для всех образцов уровень равновесного набухания, указывающий на идентичность их структур при достижении состояния равновесия.

Таким образом, установлен ряд закономерностей десорбции в системе метанол — ПММА. Показано, что структура полимера является его «памятью», фиксирующей все воздействия и операции, которым он подвергается в процессе эксперимента.

Авторы выражают благодарность Т. Г. Роговой за помощь, оказанную при выполнении экспериментальной части работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas N., Windle A. H. Case II Swelling of PMMA Sheet in Methanol.— J. Membrane Science, 1978, v. 3, № 2—4, p. 337.
2. Thomas N., Windle A. H. Transport of Methanol in Poly(methylmethacrylate).— Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 255.
3. Thomas N., Windle A. H. Discontinuous Shape Changes Associated with Case II Transport of Methanol in Thin Sheets of PMMA.— Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1195.
4. Thomas N., Windle A. H. Diffusion Mechanics of Polymer Glasses. Deformation Yield and Fracture of Polymers — 4th International Conference (Cambridge, 1979). London, 1979, p. 241.
5. Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. Сорбция метанола в системе метанол — ПММА. — Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1205.

Поступила в редакцию
2.IX.1980

УДК 541(64+128.2)

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

Асеева Р. М., Серков Б. Б., Заиков Г. Е.

Воспламенение полимеров вызывает закономерный интерес исследователей. Механизм этого процесса сложен и неясен. Известно, что не только химическая природа полимера, но и условия, вид инициирующего воздействия оказывают сильное влияние на протекание реакции окисления, ответственной за возникновение пламени.

В настоящей работе проведено исследование самовоспламенения пространственно-сетчатых полимеров непредельных олигоэфиров в нагретом (250—600°) окисляющем газе при атмосферном давлении.

Образцы для исследования были получены радикальной полимеризацией диметакриловых эфиров триэтиленгликоля (ТГМ-3), пропиленгликоля (МП), бутиленгликоля (МБ), бис-(метакрилоксиэтиленкарбоната) пропиленгликоля (ОКМ-8), неопентилгликоля (ОКМ-11) и дихлорнеопентилгликоля (ОКМ-12). Условия полимеризации и физико-химические свойства олигомеров и полимеров описаны в работах [1, 2].

Для изучения самовоспламенения полимеров использована установка, позволяющая регистрировать изменение температуры у поверхности образца, а также световую эмиссию при появлении пламени. В нагретую камеру емкостью 300 см³ подавали поток предварительно нагревенного до заданной температуры кислорода или воздуха со скоростью 1,5 см/с. Образец (5×5×5 мм) с помощью держателя быстро помещали в камеру, температуру которой поддерживали с точностью ±1°.

Промежуток времени от момента установления равновесия температуры у поверхности образца и температуры окружающей среды T_0 до момента возникновения пламени был принят за время задержки самовоспламенения t_{cb} . Появление свечения, фиксируемое фотоэлементом, соответствовало быстрому подъему температуры на кривой $T=f(t)$.