

Таким образом, наличие гидроксильных групп определяет большую активность высших членов ряда олигомерных диглицидиловых эфиров дифенилолпропана. При отсутствии ОН-групп реакционная способность понижается с увеличением ММ.

В целом полученные результаты подтверждают высказанные ранее [1, 2, 4] предположения о важной роли образования плотно упакованных ассоциатов в процессе формирования полимерных сеток из олигомеров.

Условия выделения и очистки соединений I, II, МФДА описаны в работе [2]. Для получения соединения III к раствору 50 г эпоксиднодифенилолпропановой смолы ЭД-16 в смеси 40 г абсолютного толуола и 9 г триэтиламина прибавляли за 1,5 час при 0° 5 г триметилхлорсилана. Реакционную смесь пропускали через колонку с целиком 545 (80 меш) и продукты реакции вымывали бензолом. Растворитель удаляли на роторном испарителе, остаток растворяли в хлороформе. Из полученного раствора методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле ЛСЛ-254 выделяли соединение III (подвижная система смесь хлороформ:диэтиловый эфир-10 : 1, 2 прогона). Соединение III охарактеризовано по молекулярной массе (метод ИГЭК, прибор «Perkin-Elmer») и содержанию эпоксидных групп. Вычислено для $C_{12}H_{52}O_7$, $M=696$, содержание эпоксидных групп 12,35%; найдено 702 и 12,55% соответственно. В ИК-спектрах соединения III (прибор UR-10, толуольный раствор) полоса поглощения ОН-групп отсутствует. УФ-спектры сняты на приборе СФ-4 в хлороформе, мольная экстинкция в максимуме поглощения $\epsilon_{276}=6766$.

Навески реагентов (10^{-4} моля и $0,5 \cdot 10^{-4}$ моля МФДА) помещали в ампулу под сухим аргоном, запаивали и устанавливали в термостат на заданное время. Реакцию прерывали охлаждением ледяной водой. Содержимое ампулы растворяли в ацетоне и переносили в пикнометр хлороформом. Полученный раствор количественно наносили на пластинку с тонким слоем силикагеля; подвижная фаза хлороформ – диэтиловый эфир 10 : 1. После проявления в УФ-свете количество элюированного соединения III определяли спектрофотометрически (элюцию проводили смесью хлороформ – метанол 100 : 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Богданова Л. М., Джавадаян Э. А., Иржак В. И., Редькина Н. К., Розенберг Б. А., Высокомолек. соед., B21, 683, 1979.
2. Бляхман Е. М., Никитина А. А., Зеленина Н. Л., Шевченко З. А., Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
3. Бляхман Е. М., Шевченко З. А., Алексеева Э. М., Высокомолек. соед., A18, 2208, 1976.
4. Липатова Т. Э., Мойся Е. Г., Зубков С. А., Семенович Г. М., Высокомолек. соед., A14, 287, 1972.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
27.III.1980

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ И АМОРФНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Чалых А. Е., Кривошей В. Н., Пучков Н. И.,
Пованович К. С.

Согласно работам [1, 2], диффузия низкомолекулярных веществ в многокомпонентных полимерных системах, в частности в смесях полимеров, в сравнении с однородными средами усложнена явлениями, связанными с участием частиц дисперской фазы в процессах сорбции, наличием межфазных границ, возможными структурными изменениями компонентов. В настоящей работе предпринята попытка на примере смесей ПЭ с аморфными, кристаллическими полимерами и добавками с различной температурой плавления исследовать влияние на кинетику сорбции и на коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ фазового состава систем, доступности частиц дисперской фазы, селективности диффузантов.

Исследовали ПЭ низкой (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП), среднего давления (ПЭСД), низкомолекулярный ПЭ (воск), парафин, ПП изо- (ПП-и) и атактической (ПП-а) модификации, ПС и бутадиен-нитрильные каучуки (СКН). Характеристики исследованных образцов представлены в таблице. Основным компонентом смесей полимеров служил ПЭНП. Образцы пленок ПЭНП с ПЭВП, ПЭСД, ПП-и, воском и парафином готовили смешением на вальцах при 135° в течение 7 мин с последующим прессованием при давлении 35 кГ/см² и температуре 145° в течение 5 мин. СКН-10, СКН-26 и ПС вводили в ПЭНП на дисковом экструдере ЭД-2 при 160° с последующей грануляцией и прессованием при указанном выше режиме. Диффузантами служили гексан, декан, этилацетат и бензол.

Диффузию низкомолекулярных веществ в смесях полимеров исследовали методами сорбции и набухания. Сорбцию паров растворителей определяли на вакуумных

Характеристика исследованных образцов

Образец	$M_{\eta} \cdot 10^{-4}$	M_w/M_n	$T^{\circ}\text{пл}$	$d^{20}, \text{г/см}^3$
ПЭНП	4,7	5,2	110	0,920
ПЭВП	7,5	3,9	134	0,955
ПЭСД	3,8	8,2	135	0,967
Воск	0,2	—	92	0,866
Парафин	—	—	54	0,890
ПП-и	4,3	6,3	170	0,928
ПП-а	2,0	—	-28 *	—
ПС	11,8	1,1	83 *	—
СКН-10	0,2	—	—	0,920
СКН-26	0,4	—	—	0,962

* Температура стеклования.

весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,5–1,0 мг/мм. Набухание в жидкой фазе растворителей изучали традиционным гравиметрическим методом. Измерения выполняли в области относительных давлений пара 0,1–1,0. Коэффициенты диффузии рассчитывали по начальным и конечным участкам кинетических кривых сорбции и набухания по уравнениям

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{при } M/M_{\infty} < 0,7$$

$$\ln \left(1 - \frac{M}{M_{\infty}} \right) = k - \frac{\pi^2 Dt}{l^2} \quad \text{при } M/M_{\infty} > 0,5,$$

где M и M_{∞} – количество растворителя, поглощенное образцом толщиной l за время t и в состоянии равновесия соответственно. Низкомолекулярную и фазовую структуры образцов исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых решеток на электронном микроскопе с предварительным травлением образцов в плазме высокочастотного кислородного разряда.

Для большинства смесей (ПЭНП : ПЭВП, ПЭНП : ПП-и, ПЭНП : воск, ПЭНП : СКН) наблюдали нормальную фиксовскую сорбцию. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по начальным и конечным участкам кинетических кривых, аналогичны; исключение составляет система ПЭНП : ПС. Для гексана кинетические кривые сорбции в этой системе фиксовые, тогда как для бензола псевдонармальные (рис. 1). Коэффициенты диффузии для этого диффузанта, рассчитанные по начальным и конечным участкам кинетической кривой, отличаются более чем на десятичный порядок в области малых активностей пара. В области высокой активности пара кинетические кривые сорбции нормальные и диффузия характеризуется единым D .

В качестве основной характеристики диффузионных параметров исследованных образцов с фиксовским характером сорбции использовали значения D , полученные экстраполяцией концентрационных зависимостей D к нулевому содержанию растворителя.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 2, свидетельствует об общем характере изменения диффузионных свойств сме-

сей полимеров в зависимости от их состава и независимо от того, в каком состоянии находится каждый компонент. Существенным здесь является абсолютное значение D в каждом из компонентов. Так, в смесях кристаллизующихся полимеров (ПЭВП, ПЭСД, ПП-и, воск, парафин) коэффициенты диффузии гексана, декана, этилацетата изменяются по s -образным кривым, возрастаю, если коэффициент диффузии D_{II} вводимого компонента (воск, парафин) больше коэффициента диффузии (D_1) ПЭНП, и уменьшаются, если $D_{II} < D_1$ для ПП-и, ПЭВП, ПЭСД.

Аналогичные изменения наблюдали при введении аморфного полимера в кристаллическую матрицу. Так, для СКН-10, коэффициент диффузии гексана в котором равен $6,0 \cdot 10^{-6}$ см²/с, наблюдали возрастание D

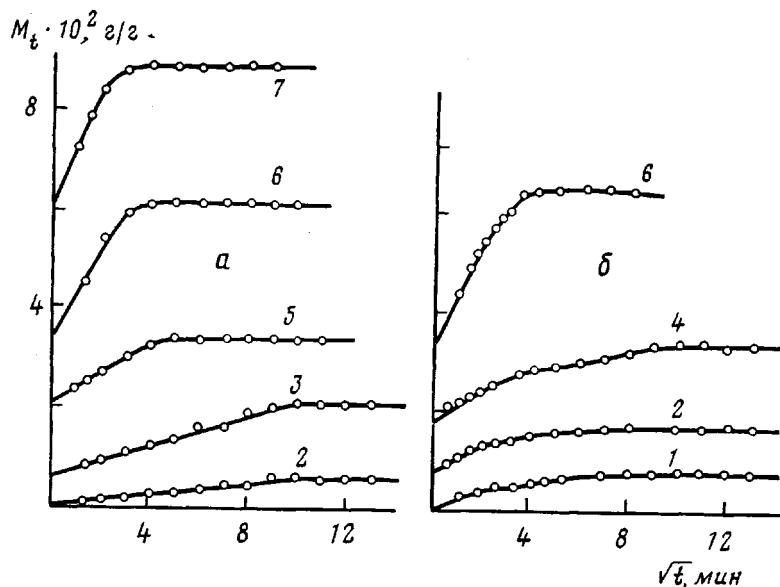


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции гексана смесью ПЭНП: ПП-и (а) и бензола смесью ПЭНП: ПС (б) при 20° и относительном давлении паров: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3); 0,5 (4); 0,6 (5); 0,8 (6); 0,9 (7)

при увеличении содержания его в ПЭНП, в то время как для СКН-26, ПС, для которых коэффициенты диффузии гексана меньше, чем для ПЭНП, имеет место понижения D при увеличении их содержания в ПЭНП.

Для сравнения на рис. 2 приведены данные для смесей ПП-и: ППА-а¹ и заимствованные из литературы [4] данные для смесей аморфных полимеров. Можно видеть, что для всех бинарных смесей высокомолекулярных компонентов наблюдается описанный выше характер изменения диффузионных свойств с составом смесей.

Спецификой для кристаллизующихся систем является изменение коэффициентов диффузии в области малых добавок компонентов и средней области составов. Так, в области малых добавок воска коэффициенты диффузии гексана уменьшаются, для парафина и ПП-и наблюдали некоторое возрастание D . Для аморфных компонентов СКН-10, СКН-26, ПС имеет место уменьшение D при их введении в ПЭНП. В средней области составов коэффициенты диффузии претерпевают резкое изменение. В системах ПЭНП с воском и парафином зависимости D от состава имеют s -образный характер; для смесей ПЭНП: ПП-и – экстремальный. Заметим, что разница в коэффициентах диффузии гексана в ПЭНП и ПП-и при этом находится в пределах десятичного порядка. Положение максимума в этих системах зависит от регулярности цепи ПЭ. Для ПЭВП (CH₃: 100C=0,3)

¹ Пленки смесей ПП-и: ПП-а получали из общего растворителя – о-ксилола [3].

его положение соответствует 60% ПП-и, для ПЭНП ($\text{CH}_3 : 100\text{C} = 3,1$) — 15—20% ПП-и. Для смесей ПЭНП : ПЭВП, ПЭНП : ПЭСД наблюдали монотонное падение D по мере увеличения содержания более высококристаллического компонента.

Структурные исследования показали, что все системы двухфазны: кристаллизующиеся компоненты бинарных смесей имеют две температуры плавления, совпадающие с $T_{\text{пп}}$ гомополимеров; степень кристалличности $\Phi_{\text{кр}}$ кристаллизующихся полимеров в смесях мало изменяется для ПЭНП : ПП-и, ПЭНП : парафин, ПЭНП : воск (средняя область составов), ПЭНП : ПС, ПЭНП : СКН-26. В смесях ПЭНП : воск, ПЭНП : СКН-10 $\Phi_{\text{кр}}$

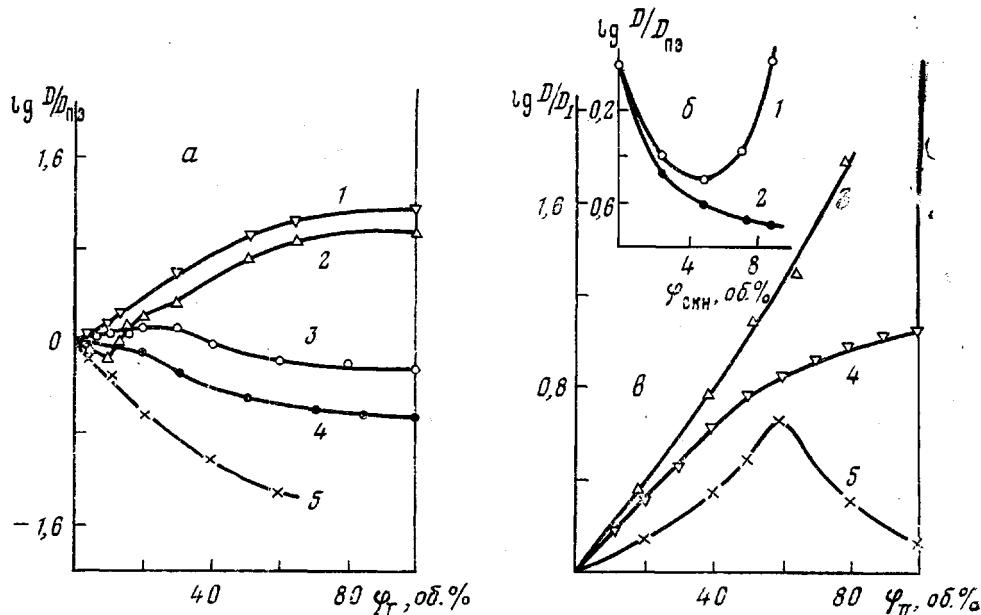


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ от состава смесей полимеров: а: гексан в ПЭНП : парафин (1), ПЭНП : воск (2), ПЭНП : ПП-и (3), ПЭНП : ПЭВП (4), ПП-и : ПП-а (5); б: гексан в ПЭНП : СКН-10 (1) и ПЭНП : СКН-26 (2); в: бензол в ПЭНП : ПС (3), азот в смеси бутилкаучук : этиленпропиленовый сополимер (4), кислород в ПЭНП : ПП (5)

ПЭ несколько возрастает. Электронно-микроскопические исследования показали, что обращение фаз в этих системах наступает в области перегиба на зависимостях коэффициента диффузии от состава смеси и с экстремумом для смесей ПЭНП : ПП-и.

Все многообразие полученных зависимостей коэффициентов диффузии связано, с одной стороны, с гетерогенностью смесей и с доступностью каждой фазы диффузанту, с другой стороны — с изменением структурных характеристик дисперсной фазы и дисперсионной среды при формировании матрицы. По нашему мнению, для двухфазных сред, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых участвуют в процессе сорбции и диффузии низкомолекулярного компонента, следует пользоваться двумя коэффициентами диффузии, характеризующими процессы диффузии и сорбции в дисперсной фазе и дисперсионной среде. Очевидно, что значения этих коэффициентов D определяются физическим и фазовым состояниями сред и их $\Phi_{\text{кр}}$. Эти коэффициенты диффузии связаны с интегральным \bar{D} соотношением

$$\bar{D} = \frac{D_1 D_{II}}{D_1 + \frac{R^2}{l^2} (1+\Gamma)^{-1} D_{II}},$$

где Γ — постоянная Генри суммарной изотермы сорбции, R — радиус частиц дисперсной фазы, l — толщина образца. Отсюда следует, что при $D_I \approx D_{II}$, а $R \leq 1$ (это наблюдается в большинстве исследованных нами систем за областью обращения фаз) коэффициенты диффузии \bar{D} мало изменяются с составом смеси.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, область обращения фаз для перечисленных систем $\varphi_{обр} = 20\text{--}30$ об. %. При $\varphi < \varphi_{обр}$ дисперсионной средой является ПЭНП, при $\varphi > \varphi_{обр}$ — вводимый компонент. Очевидно, что при переработке этих систем из расплава и последующем охлаждении в зависимости от соотношения T_{II} дисперсионной среды (I) и дисперсной фазы (II) могут реализоваться два случая. Если $T_{II}(I) > T_{II}(II)$, то при охлаждении первоначально происходит образование кристаллического каркаса с включением жидкой дисперсной фазы, кристаллизация которой происходит при низких температурах и практически при постоянном объеме образца. Это, естественно, приводит к возникновению усадочных напряжений и образованию различного рода дефектов. Последние, вероятно, могут быть локализованы на границе фаз и в самой дисперсной фазе. Очевидно, что образовавшиеся дефекты будут увеличивать суммарную скорость переноса. Этот случай реализуется для систем ПЭНП с воском, парафином, ПП-и. Если $T_{II}(I) < T_{II}(II)$, то при охлаждении расплава будет происходить вначале формирование кристаллических частиц дисперсной фазы, т. е. наполнение расплава, и лишь затем образование кристаллической структуры в дисперсионной среде. Естественно, что в этом случае диффузационные характеристики будут определяться общей $\varphi_{кр}$ и диффузционными свойствами дисперсной фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роджерс К., В кн. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968, стр. 229.
2. Чалых А. Е., Докторская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1975.
3. Шипачева Н. А., Кандидатская диссертация, Москва, ИФХ АН СССР, 1974.
4. Никишин Е. Л., Чалых А. Е., Кулезнев В. Н., Тезисы конференции «Диффузионные явления в полимерах», часть 1, Рижский политехн. ин-т, стр. 179.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт химической
промышленности

Поступила в редакцию
27 III 1980

УДК 541.64:547(322+458.82)

ВЛИЯНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ ПРИ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Тительман Г. И., Панфилов А. А., Зильберман Е. Н.

Используемые при сусpenзионной полимеризации винилхлорида (ВХ) в качестве защитного коллоида метил- и оксипропилметилцеллюзоза (ОПМЦ) практически нацело связаны с полимерной фазой [1—4]. Влияние остатков защитного коллоида в полимере на процесс деструкции сусpenзионного ПВХ до настоящего времени не изучено [5], хотя известно [6] ускоряющее действие эмульгатора при деструкции латексного ПВХ.

Использовали лабораторные образцы ПВХ с показателями Фикентчера 68-71, методики синтеза и анализа которых, а также определения ОПМЦ в водных растворах описаны ранее [4]. Кроме этого, использован промышленный ПВХ марки М-64, полученный полимеризацией в массе (ПВХ-М).