

белка в растворе. В таблице приведены емкости сорбции по БСА ($M=58\,000$) на образцах различными способами дегидратированного катионита Солоза К-6/40. Видно, что емкость сорбции ионита после дегидратации (кроме высушивания по способу VII) в 3–4 раза меньше, чем емкость сорбции образца, не проходившего стадию дегидратации (в последнем случае она равна 1,1 кг белка /кг сорбента). В то же время дегидратация сорбента методом последовательного инклюдирования ацетоном и гексаном с быстрым удалением гексана позволяет получать образцы ионита с емкостью по БСА всего лишь на 15% ниже, чем емкость катионита, не прошедшего стадию дегидратации. Следует отметить, что закономерности по дегидратации сорбента Солоза К-6/40 применимы для сорбента с меньшим содержанием гидрофильного компонента (МАК) Солоза К-50/40 (таблица).

Таким образом, можно заключить, что уплотнение сорбентов (уменьшение их пористости и проницаемости) при дегидратации необратимо, а сами эти изменения при любых способах высушивания, кроме способа VII, весьма значительны. Однако при инклюдировании с последующим быстрым удалением плохого растворителя удается получить высокопористые катиониты с сорбционными свойствами, очень близкими к сорбционным свойствам гидратированных образцов. Следовательно, морфологию (пористость) сухих сорбентов после инклюдирования и быстрого высушивания можно рассматривать как зафиксированное состояние лабильной структуры сорбентов, набухших в хорошем растворителе.

Авторы благодарят В. В. Лапыtko, Л. И. Цуканову и А. А. Леоско за помощь в постановке экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 7, с. 995.
2. Тагер А. А., Цилипогкина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 152.
3. Айазов Б. В. Основы газовой хроматографии. М.: Высшая школа, 1977, с. 169.
4. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977, с. 205.
5. Нечаева О. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: Уральск. ун-т. 1974, с. 55.
6. Плаченов Т. Г. Ртутная порометрическая установка П-ЗМ. Методические указания. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1968. 31 с.
7. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А. В., Древинг В. П. М.: Изд-во МГУ, 1973, с. 108.
8. Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Адамова А. В., Погапов В. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 187.
9. Шагаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979, с. 29.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт особо чистых биопрепаратов

Поступила в редакцию
26.IV.1982

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

УДК 541(127+64):539.3

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ РАЗРЫВОВ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ГРУЗОМ

Джалилов Ф., Веттегренъ В. И.

В работах [1–4] при помощи ИК-спектроскопии пропускания изучена кинетика накопления разрывов межатомных связей в нагруженных полимерах. Установлено, что кривые накопления разрывов во времени хорошо описываются уравнением реакции первого порядка. Значение константы времени накопления разрывов k сопоставлено со временем до разрушения

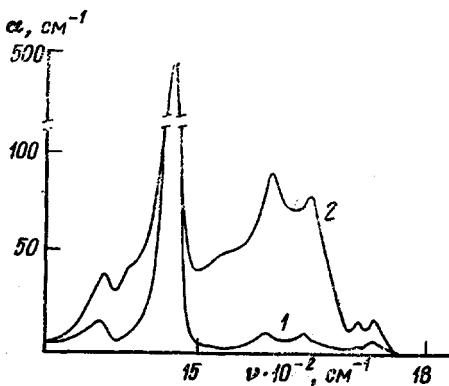


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектр НПВО полиэтилена в области 1300–1800 см⁻¹ до нагружения (1) и после выдерживания под грузом $\sigma = 23$ МПа до разрыва (2)

Рис. 2. Кинетика накопления разрывов связей со временем на поверхности нагруженного ПЭ при варьировании напряжения и температуры: 1, 2 – $T = 100$ К и $\sigma = 22$ (1) и 18 МПа (2); 3, 4 – $\sigma = 20$ МПа $T = 293$ (3) и 173 К (4)

Рис. 3. Зависимость константы скорости накопления разрывов связей в ПЭ от обратной температуры при $\sigma = 15$ (1), 40 (2), 50 (3) и 75 МПа (4)

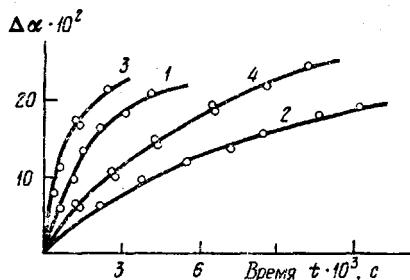


Рис. 2

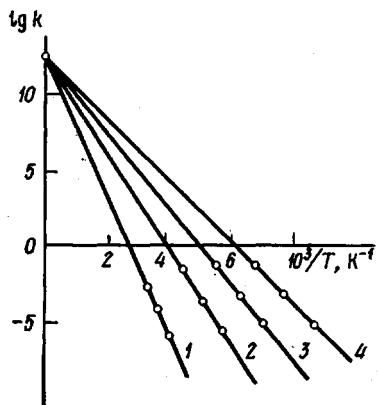


Рис. 3

образцов под грузом (долговечностью) τ . Найдено, что $\tau = 1/k$. Этот результат позволил заключить, что в основе разрушения полимеров при нагружении лежит накопление разрывов межатомных связей под действием термических флуктуаций.

В упомянутых работах предполагалось, что разрывы связей накапливаются гомогенно по сечению образца. Впоследствии, однако, было обнаружено, что такое предположение на опыте не оправдывается. Оказалось, что концентрация разрывов связей и субмикроскопических трещин на поверхности полимеров по крайней мере на порядок превышает объемные значения [5–8]. В связи с этим возникла необходимость провести исследования кинетики накопления разрывов связей на поверхности нагруженных полимеров.

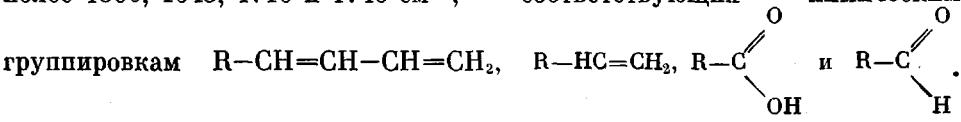
В данной работе описаны результаты изучения кинетики накопления разрывов межатомных связей на поверхности нагруженного ПЭ.

Использовали образцы, приготовленные из пленки ПЭ марки 10802-020 толщиной 40 мкм (Научно-производственное объединение «Пластполимер»). Перед измерениями образцы вытягивали в 2 раза при 360 К на устройстве, описанном в работе [9]. Концентрацию новых химических группировок, образующихся при разрыве полимерных макромолекул на поверхности ПЭ, определяли по спектрам нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры НПВО получали при помощи приставки АТР-7, установленной в кюветное отделение решеточного спектрофотометра ДС-403Ж (призма из материала КРС-5, угол падения света на образец 55°, плоскость поляризации света была перпендикулярна плоскости падения и задавалась селеновым поляризатором со степенью поляризации 97%). Толщина исследуемого поверхностного слоя, рассчитанная по формулам, приведенным в работе [10], составляла 1 мкм. Подробное описание методики определения концевых группировок, образующихся на поверхности полимеров при разрушении, приведено в работе [5].

Опыты проводили следующим образом: записывали спектры НПВО, определяли

начальные значения концентрации концевых группировок, затем образцы выдерживали под грузом в течение 1 мин при фиксированной температуре, вновь записывали спектры НПВО и определяли приращение концентрации концевых группировок.

На рис. 1 показан спектр НПВО полиэтилена до нагружения и того же образца после разрыва. Видно, что под нагрузкой возросла интенсивность полос 1590, 1645, 1710 и 1740 см⁻¹, соответствующих химическим



Согласно работам [1, 2, 11], эти группировки образуются на концах полимерных молекул после их разрыва.

Зависимости концентрации концевых группировок макромолекул от времени (рис. 2) хорошо описываются уравнением мономолекулярной реакции первого порядка

$$c(t) = c_\infty (1 - e^{-kt}), \quad (1)$$

где $c(t)$ — значение концентрации в момент времени t , c_∞ — величина $c(t)$ при $t \rightarrow \infty$. Было также установлено (рис. 3), что константа скорости накопления концевых группировок k зависит от температуры T и приложенного напряжения σ согласно уравнению Аррениуса

$$k = k_0 e^{-(E_0 - \alpha\sigma)/k_B T}, \quad (2)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_0 — энергия активации разрыва межатомных связей при $\sigma=0$, α — постоянная, имеющая размерность объема и k_B — константа Больцмана. Для одних и тех же образцов было проведено сопоставление значений k_0 , E_0 и α , определенных из кинетики накопления разрывов связей, и параметров уравнения долговечности τ_0 , U_0 и γ

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma\sigma}{k_B T}, \quad (3)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, U_0 — энергия активации механического разрушения при $\sigma=0$ и γ — параметр, имеющий размерность объема. Найдено, что $U_0=E_0=105$ кДж/моль, $\gamma=\alpha=9,7$ м³/моль и $\tau_0=-1/k_0=10^{-12}$ с.

Таким образом, переход от измерений, которые давали данные, усредненные по объему образцов, к исследованиям на поверхности не привел к качественно новым закономерностям накопления разрывов связей в нагруженных полимерах. Мы обратили внимание на то, что в проведенных ранее исследованиях использовали образцы полимеров толщиной (10–40) мкм. Наши измерения показали, что для образцов такой толщины вклад от поверхности в интенсивность ИК-полос концевых группировок составляет более 70%. Поэтому можно полагать, что полученные ранее результаты относились скорее к поверхности, чем к объему полимерных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журков С. Н., Новак И. И., Веттегрен В. И. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1431.
2. Велиев С. И., Новак И. И., Веттегрен В. И. Механика полимеров, 1970, № 3, с. 433.
3. Журков С. Н., Корсуков В. Е. Физика твердого тела, 1973, т. 15, № 10, с. 2071.
4. Корсуков В. Е., Веттегрен В. И., Новак И. И., Зайцева Л. П. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1538.
5. Веттегрен В. И., Новак И. И., Чмель А. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 665.
6. Veetegren V. I., Tsmel A. E. Europ. Polymer J., 1976, v. 12, № 12, p. 856.

7. Веттегрень В. И., Куксенко В. С., Фролов Д. И., Чмель А. Е. Механика полимеров, 1979, № 5, с. 771.
 8. Журков С. Н., Куксенко В. С., Фролов Д. И. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 8, с. 2204.
 9. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
 10. Веттегрень В. И., Новак И. И., Чмель А. Е. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1909.
 11. Закревский В. А., Корсуков В. Е. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 955.
- Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1982

УДК 541.64:547.466

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ϵ -КАПРОЛАКТАМА

Спасская Р. И., Зильберман Е. Н.

Модификацию ПВС осуществляют в основном реакцией этерификации его насыщенными и ненасыщенными кислотами, их ангидридами и хлорангидридами [1]. Привитые сополимеры на основе ПВС обычно получают цепной полимеризацией других мономеров в присутствии ПВС [2].

Цель работы — получение ранее не описанных привитых сополимеров на основе ПВС и ϵ -капролактама путем сочетания полимераналогичной реакции исходного полимера со ступенчатым раскрытием гетероцикла.

В литературе описаны реакции одно- и двухатомных спиртов, только с незамещенными у азота амидами. Согласно работам [3, 4], по этой реакции образуются сложные эфиры и аммиак. Поэтому целесообразно изучить вначале реакцию ПВС с незамещенными амидами, а затем с N-замещенным циклическим амидом ϵ -капролактамом.

Использовали перекристаллизованные из этилацетата и высушенные над P_2O_5 ацетамид, бензамид и валерамид. ϵ -Капролактам дважды перекристаллизовывали из бензола. ПВС с характеристической вязкостью 0,6 дL/g (в воде) и эфирным числом 16 высушивали над P_2O_5 . Ацетаты свинца (II), кадмия и марганца обезвоживали нагреванием в вакууме.

Взаимодействие ПВС с незамещенными амидами карбоновых кислот. Смесь ПВС, амида и указанной соли в мольном соотношении 1 : 3 : 0,01 нагревали при 180–200° и перемешивали. Продукты реакции (с ацет- и валериамидами) растворяли в *n*-бутаноле (100 мл на 1 ч ПВС) при нагревании, после охлаждения осаждали диэтиловым эфиром. В высушенных при 60° под вакуумом полимерах определяли содержание сложноэфирных групп. Из реакционных смесей, полученных нагреванием ПВС с бензамидом, вначале удаляли непрореагировавший бензамид экстракцией кипящим бензолом, затем полимер высушивали в вакууме и определяли содержание сложноэфирных групп.

Взаимодействие ПВС с ϵ -капролактамом. Смесь ПВС, ϵ -капролактама и ацетата свинца в мольном соотношении 1 : 3 : (0,003–0,015) нагревали в запаянных ампулах при 170–190° и перемешивали. Продукты реакции обрабатывали кипящей водой, которая растворяла непрореагировавшие ϵ -капролактам и часть полимерного продукта. Полимеры из водных растворов высаждали пятикратным количеством ацетона, а нерастворившуюся в воде фракцию пересаждали из ДМСО ацетоном (1 : 3). В воде оказывались растворимыми продукты неглубокого превращения ПВС с содержанием капропамидных звеньев в них до 15 мол. % (4% азота). Другой вариант обработки продуктов реакции (без разделения полимеров на фракции) заключался в растворении реакционной смеси в ДМСО (80 мл на 1 г) и высаждении ацетоном. В состав выделенных по обеим методикам продуктов реакции входил практически весь исходный ПВС. Так, за 5 ч нагревания при 190° 4,4 г ПВС в смеси с ϵ -капролактамом и ацетатом свинца (1 : 3 : 0,015) было получено 7,9 г сополимера с содержанием азота 5,8% (состав 4,2 г ПВС и 3,7 г полиамида).

В полученных сополимерах определяли азот и основные группы обратным потенциометрическим титрованием (прибор pH-340) растворов в ДМСО 0,04 н. метанольными растворами $HClO_4$ и KOH по методике [5]. ИК-спектры снимали на приборе «Spesord IR-75».