

В этом случае конверсия ВХ составила 87% для пероксида XII и 74% для пероксида XI за 4 ч. Аналогичное введение порций соединения I практически не сказывается на выходе ПВХ.

Исследование влияния температуры на начальную скорость полимеризации в интервале температур от 0 до 30° показало, что для всех ЭОП в присутствии как соединения I так и II суммарная энергия активации E_a имеет значение 30–50 кДж/моль (таблица), что согласуется с ранее полученными данными [1, 2]. Можно отметить, что E_a , как правило, ниже для систем, включающих соединение I. ПВХ, полученный в присутствии изученных систем, имеет значения характеристической вязкости 0,6–1,3 мл/г (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 1, с. 119.
2. Додонов В. А., Семенчева Л. Л., Сазонова Е. В., Иванова Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 235.
3. Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К., Разуваев Г. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 451.
4. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Гришин Д. Ф., Черкасов В. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 1, с. 113.
5. Додонов В. А., Морозов О. С., Гришин Д. Ф., Люгин Е. Г., Вышинский Н. Н. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 5, с. 1123.
6. Ткаченко Г. В., Хомиковский П. М., Медведев С. С. Ж. физ. химии, 1951, т. 25, № 7, с. 853.
7. Brown H. C., Pearsall H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, № 7, p. 1765.
8. Hahn N., Metzinger L. Makromolek. Chem., 1956, B. 21, S. 113.
9. Rieche A. Angew. Chemie, 1960, B. 72, № 1, S. 36.
10. Koschekow K. A. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1541.
11. Разуваев Г. А., Зиновьева Т. И., Брилкина Т. Г. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1969, № 9, с. 2007.
12. Случевская Н. П., Яблокова Н. В., Яблоков В. А., Александров Ю. А. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, № 5, с. 1136.
13. Юрженко Т. И., Литковец А. И. Докл. АН СССР, 1961, т. 136, № 6, с. 1361.
14. Bungel E., Davies A. G. J. Chem. Soc., 1958, p. 1550.
15. Шагенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.: Химия, 1964, с. 11.
16. Рябов А. В., Додонов В. А., Иванова Ю. А. Тр. по химии и химической технологии. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1970, вып. 1, с. 283.

Научно-исследовательский
институт химии
при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
5.XI.1982

УДК 541.64:539.199

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ОРИЕНТАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Жбанков Р. Г., Третинников О. Н., Третинникова Г. К.

Явление ориентации макромолекул и перераспределения конформеров вблизи межфазной границы установлено в целом ряде работ [1, 2]. Однако механизм конформационных превращений в макромолекулах под влиянием границы раздела фаз до конца не выяснен.

Данное сообщение посвящено результатам исследования межфазных явлений в полимерах методом измерения краевых углов смачивания и методом ИК-спектроскопии.

Исследования проводили на промышленном ПММА, очищенном пересаждением водой из растворов в ацетоне, и блочном атактическом ПС. Пленки полимеров отливали на стекле из 2%-ных растворов в бензоле (ПММА) или толуоле (ПС). Осточный растворитель удаляли сушкой пленок при 80° в течение 10 ч. От подложки пленки отмывали дистиллированной водой и сушили над силикагелем в течение 5 сут.

Краевые углы измеряли методом «сидящей капли» при помощи горизонтального микроскопа с гoniометрическим окуляром. Каплю смачивающей жидкости наносили на поверхность полимера медицинским шприцем и спустя 30 с измеряли краевой угол, среднее значение которого определяли из результатов обмера 7–10 капель. Отклонение от среднего значения не превышало ±2°. ИК-спектры ре-

Таблица 1

Краевые углы смачивания θ некоторых полярных жидкостей на поверхности пленок ПММА и ПС

| Полимер | Смачивающая жидкость | θ^* , град | |
|---------|----------------------|-------------------|----|
| | | A | B |
| ПММА | Вода | 69 | 62 |
| | Глицерин | 68 | 62 |
| | Метилениодид | 29 | 23 |
| | S-тетрабромэтан | 25 | 18 |
| ПС | Вода | 80 | 62 |
| | Глицерин | 71 | 63 |

* А — для поверхности, контактирующей с воздухом при формировании пленки; В — для поверхности, контактирующей со стеклом.

Таблица 2

Значения дисперсионной γ_s^d и полярной γ_p^s компонент свободной поверхностной энергии для пленок ПММА

| Смачивающая жидкость | γ_s^d , эрг/см ² | | γ_p^s , эрг/см ² | |
|----------------------------|------------------------------------|------|------------------------------------|-----|
| | A | B | A | B |
| Глицерин – метилен-иодид | 47,1 | 46,6 | 0,1 | 1,1 |
| Глицерин – S-тетрабромэтан | 47,0 | 45,3 | 0 | 1,3 |

гистрировали на спектрофотометре UR-20 с использованием серийной приставки многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) к этому прибору. Элементом МНПВО служил кристалл KRS-5 на 10 отражений с углом отражения 55°. В соответствии с рекомендациями работы [3] сопоставление относительных интенсивностей полос поглощения в спектрах МНПВО и пропускания выполняли после деления пиковых интенсивностей полос в спектрах МНПВО на соответствующую длину волны.

Результаты измерения краевых углов представлены в табл. 1. Видно, что поверхности полимеров, контактирующие со стеклом при формировании пленки, смачиваются лучше (краевые углы для них меньше), чем поверхности, контактирующие с воздухом. Как известно [4], смачивание твердого тела зависит от молекулярной структуры поверхностного слоя,

шероховатости и полярности поверхности. Различий в спектрах МНПВО пленок, исследованных с двух сторон, не обнаружено. Это свидетельствует об идентичности структуры поверхностных слоев. Измерения шероховатости на микроинтерферометре МИИ-4 показали, что с обеих сторон пленок она одинакова (∇ 12). Следовательно, единственная причина наблю-

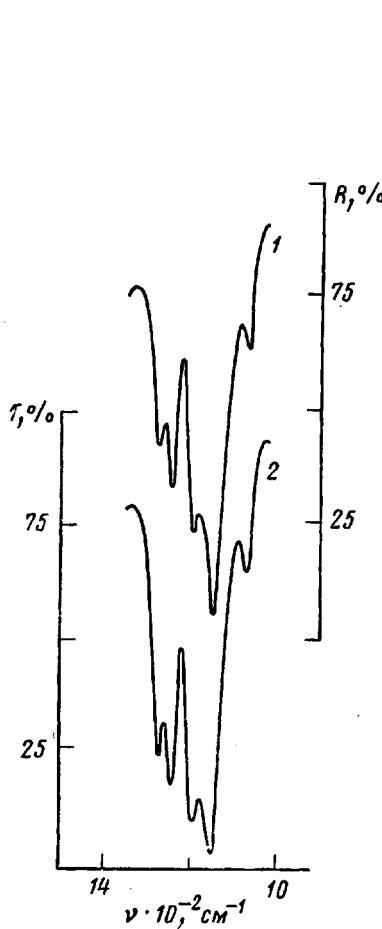


Рис. 1

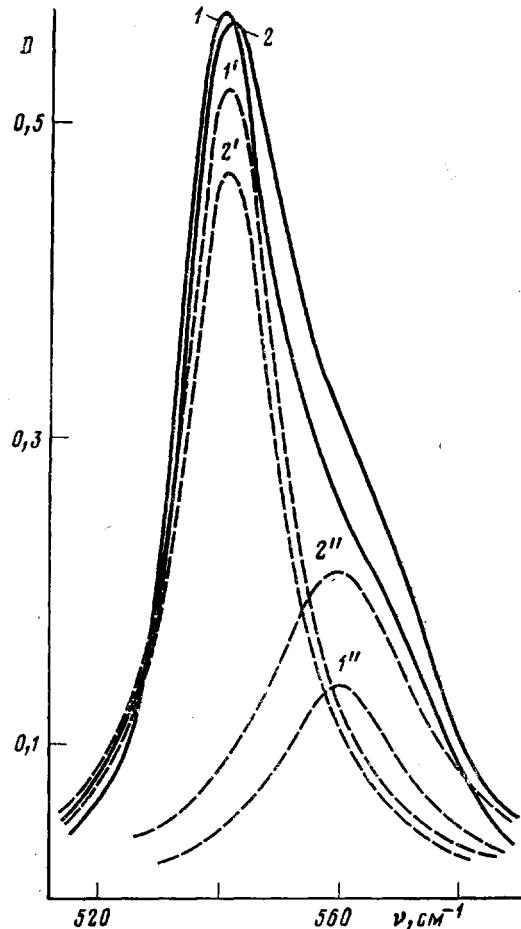


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры пленки ПММА (толщина 8 мкм) в области конформационно-чувствительных полос, полученные методами МНПВО (1) и пропускания (2)

Рис. 2. ИК-спектры пленки ПС (толщина 12 мкм) в области конформационно-чувствительных полос, полученные методами МНПВО (1, 1', 1'') и пропускания (2, 2', 2''). Спектры 1', 1'', 2' и 2' представляют собой результаты разделения на дисперсионные кривые

даемых различий смачивания — разная полярность полимерных поверхностей.

Для ПММА данный вывод подтверждается результатами расчета дисперсионной и полярной компонент свободной поверхностной энергии (табл. 2), выполненного с помощью модифицированного в приближении геометрического среднего уравнения Жирифалко — Гуда — Фоукса [5]. Видно, что поверхность, контактирующая со стеклом при формировании пленки, отличается от поверхности, контактирующей с воздухом, меньшим значением дисперсионной компоненты и существенно большим значением полярной компоненты свободной поверхностной энергии. Для ПС рассчитали долю поверхности α , занятую полярными группами, с помощью урав-

нения Коссье для краевого угла смачивания на мозаичной поверхности по методу, предложенному в работе [6]. Оказалось, что на поверхности, контактирующей со стеклом при формировании пленки, содержание полярных групп значительно выше, чем на поверхности, контактирующей с воздухом (соответственно $\alpha=0,61$ и $0,38$).

Обнаруженные различия полярности с одной и другой стороной полимерной пленки можно объяснить специфической ориентацией макромолекул на границе раздела фаз, приводящей к локализации на поверхности в зависимости от полярности внешней среды преимущественно полярных либо неполярных группировок полимера.

Спектроскопические исследования ПММА показали (рис. 1), что спектры МНПВО отличаются от спектров пропускания этого полимера увеличенной пикивой интенсивностью полосы 1150 см^{-1} (валентные колебания связей С—О эфирной группы [7]). Известно [8], что сильное увеличение пикивой интенсивности полосы 1150 см^{-1} в спектре диметилового эфира 2,2,4,4-тетраметилглутаровой кислоты (модельного для ПММА соединения) обусловлено переходом от *гош*- к *транс*-положению связи С—COOCH₃ по отношению к связи С—С скелета. Поэтому можно предположить, что наблюдаемое различие в спектрах МНПВО и пропускания пленок ПММА обусловлено более высоким, чем в объеме полимера, содержанием в поверхностном слое конформеров цепи, характеризующихся *транс*-положением связи С—COOCH₃, по отношению к связи С—С скелета. Отметим, что такое расположение эфирной группы, согласно расчетам Бирштейн и Готлиба [9], имеет место в цепях ПММА со структурой, характеризующейся пространственным разделением полярных и неполярных группировок.

Особенности структуры поверхностного слоя ПС могут быть выяснены на основании анализа интенсивностей (рис. 2) в сложной полосе с максимумом при 540 см^{-1} (неплоскостное колебание скелета бензольного кольца [10]). Как показано в работе [11], расщепление этой полосы в дублет обусловлено наличием *транс*-изомеров цепи ($v_{tt}=540-544 \text{ см}^{-1}$) и *гош*-изомеров ($v_{gg}=560 \text{ см}^{-1}$). Расчет показывает, что отношение оптических плотностей в максимумах полос D_{540}/D_{560} составляет в спектре пропускания и в спектре МНПВО соответственно 2,2 и 3,8. Это означает, что содержание *транс*-изомеров в поверхностном слое ПС выше, чем в объеме. Отметим, что последовательность *транс*-изомеров цепи атактического ПС характеризуется пространственным разделением полярных (бензольные кольца) и неполярных (углеводородный хребет) группировок.

Необходимое условие избирательной локализации на поверхности полимера полярных или неполярных группировок — пространственное разделение этих группировок в макромолекуле. Конформация с *транс*-расположением связи С—COOCH₃ по отношению к связи С—С скелета в ПММА и плоская *транс*-цепь в ПС наилучшим образом отвечают указанному условию, что и является причиной повышенного содержания этих конформационных структур в поверхностном слое.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
- Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
- Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 333 с.
- Сумм Б. Д., Горюков Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
- Ko Y. C., Ratner B. D., Hoffman A. S. J. Colloid Interface Sci., 1981, v. 82, № 1, p. 25.
- Миронюк Н. В., Бусол Т. Ф., Тарасевич Б. Н., Горюков Ю. В., Измайлова В. Н., Сумм Б. Д. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 5, с. 391.
- Willis H. A., Hendra P. J. Polymer, 1969, v. 10, № 9, p. 737.
- Sneider B., Stokr J., Dirlukov S., Mihailov M. Macromolecules, 1971, v. 4, № 6, S. 715.

9. Григорьева Ф. П., Бирштейн Т. М., Готлиб Ю. Я. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 3, с. 580.
 10. Liang C., Krimm S. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, № 115, p. 241.
 11. Jasse B., Monnerie L. J. Molec. Struct., 1977, v. 39, № 2, p. 165.

Институт физики АН БССР
 Белорусский технологический
 институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
 15.XI.1982

УДК 541.64:536.468

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ КАРБОНИЗОВАННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА ГОРЮЧЕСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Гибов К.М., Жубанов Б. А., Шаповалова Л. Н.

Под действием пламени на поверхности ряда полимерных материалов образуется карбонизованный слой. Появление кокса препятствует проникновению тепла в конденсированную фазу, затрудняет выход продуктов пиролиза в зону горения, что в целом способствует снижению горючести [1–3]. Карбонизованный остаток имеет пористую структуру и, вероятно, может играть роль «фитиля», по которому поднимаются жидкие продукты деструкции к поверхности и поддерживают горение.

В данной работе рассматриваются вопросы прохождения жидкости через карбонизованный материал и оценивается влияние этого процесса на горение полимеров.

Использовали новолачную фенол-формальдегидную смолу СФ-0119 (ФФС) с отвердителем — гексаметилентетрамином (6%), эпоксидную смолу ЭД-20, ПС марки А, полифенилендиаминимид (ПФМИ), полученный взаимодействием *m*-фенилендиамина и малеинового ангидрида, глицерин марки ч.д.а.

Карбонизованный пористый материал получали при нагревании ФФС и ПФМИ при 500° в течение 10 мин. Пиролиз полимера осуществляли в трубчатой печи в кварцевых трубках с внутренним диаметром 0,5 см. Проницаемость образцов определяли по зависимости изменения скорости движения раствора глицерина в воде с известной вязкостью через слой пенококса от избыточного давления.

Для измерения скорости горения кварцевую трубку с карбонизованным материалом размещали вертикально, при этом нижний торец кокса погружали в жидкость. Образец поджигали сверху и фиксировали количество сгоревшей жидкости во времени.

Возможность движения продуктов пиролиза полимеров через карбонизованный слой и их воспламенение определяли в условиях одностороннего нагревания. На поверхности образца ПС закрепляли пластину пенококса, сверху направляли поток нагретого до 700° воздуха. После воспламенения образец выносили из потока и заливали жидким азотом. Затем пластину пенококса отделяли от полимера и обрабатывали бензolem, который растворял продукты пиролиза полимера, проникшие в карбонизованный слой. Далее определяли характеристическую вязкость полученного раствора и рассчитывали ММ полимера.

В некоторых опытах пенококс обрабатывали *o*-фосфорной кислотой и выдерживали при 200° в течение 2 ч. Для обработанного и необработанного фосфорной кислотой кокса измеряли и поверхностное натяжение по углу смачивания. Карбонизованный пористый материал получали также при пиролизе смеси ФФС — моноаммонийфосфат (МАФ) в процентном отношении 80 : 20.

Движение жидкостей по пористым материалам подчиняется закону Дарси, который описывается выражением [4]

$$V = \frac{KS}{\eta L} \Delta p - \rho g L, \quad (1)$$

где V — объемная скорость движения жидкости, K — константа Дарси, Δp — перепад давления на входе и выходе пористого материала, L , S — длина и площадь материала соответственно, η , ρ — вязкость и плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести.