

с предыдущим образцом; на фоторентгенограмме наблюдаются три рефлекса: два в виде дуг, один в виде кольца. На дифрактограмме по экватору имеются три явных рефлекса, а по меридиану один рефлекс при $2\theta = 17^\circ$. Этот факт также свидетельствует об отсутствии ориентации в прививаемом полимере.

Рентгенографические исследования позволяют сделать вывод о том, что кристалличность привитых сополимеров капрона меньше, чем самого капрона, причем с ростом содержания ПТФЭ кристалличность привитых сополимеров падает.

Таким образом, комплексом физических методов исследования показано, что изменение и появление новых полос в ИК-спектрах привитых сополимеров связано с образованием химической связи между макромолекулами капрона и ПТФЭ: процесс прививки приводит к образованию слоя привитого полимера на поверхности волокна, что обусловливает устойчивость его к действию органических растворителей, минеральных кислот и других химических реагентов; степень кристалличности привитых сополимеров уменьшается с увеличением привеса ПТФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А., Хатамов Г. Изв. высш. учебн. заведений. Химия и хим. технол., 1977, т. 20, № 11, с. 1686.
2. Юльчибаев А. А., Усманов Х. У., Асамов М. К., Юльчибаева С., Валиев А. Радикационная графтполимеризация. Ташкент: Фан, 1976, с. 103.
3. Коршак В. В. Успехи химии, 1980, т. 49, № 12, с. 2286.
4. Шалаби С. Э., Афанасьевна И. С. Хим. волокна, 1982, № 2, с. 30.
5. Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Афанасьевна И. С., Литвинова Т. А. Хим. волокна, 1982, № 4, с. 40.
6. Lenka Subasim, Nayak Padma L., Tripathy Atanu K. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 5, p. 1853.
7. Киреенко О. Ф., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 30.
8. Носов М. П., Тарабенко Н. К., Назаренко Т. С., Чайшвили Р. В., Жилемялис Р. Ф., Набаев М. М. Хим. волокна, 1982, № 5, с. 31.
9. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А., Ларин П. П. Хим. волокна, 1977, № 4, с. 28.
10. Коршак В. В., Мозгова К. К., Егорова Ю. В. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 11, с. 1631.
11. O'Connor R. T., Dupre E. F., Mecall E. R. Anal. Chem., 1957, v. 29, № 7, p. 998.
12. Усманов Х. У., Никонович Г. В. Надмолекулярная структура гидратцеллюлозных волокон. Ташкент: Фан, 1974, с. 306.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24.IX. 1983

УДК 541.64:546.22

СОРБЦИЯ ДВУОКИСИ СЕРЫ СИЛАН-СИЛОКСАНОВЫМИ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ

Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г.

Силан-силоксановые блок-сополимеры типа А-Б получали полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана «живущим» Li-поливинилtrimетилсиланом (ПВТМС) [1] с раскрытием цикла и образованием блока ПДМС. Изученные блок-сополимеры имели практически постоянную для всех образцов молекулярную массу $M_w = 2 \cdot 10^5$ силанового блока и различную ММ силоксанового блока для блок-сополимера разного состава. Пленки толщиной 75–1000 мкм получали на целлофановой подложке из раствора (10%)

блок-сополимера в хорошем для обоих блоков растворителе — толуоле. В работе использованы блок-сополимеры с содержанием блока ПДМС 4, 13, 22, 34, 38, 42 и 62 вес. %, а также ПВТМС с $\bar{M}_n=2\cdot10^5$ и ПДМС с $\bar{M}_n=1,5\cdot10^5$. Растворимость SO_2 в этих полимерах изучали с помощью кварцевых пружинных весов Мак-Бена на установке, описанной в работе [2] по той же методике.

Было обнаружено, что для блок-сополимеров, содержащих ниже 42% ПДМС, при сорбции паров SO_2 наблюдается сорбционно-десорбционный гистерезис. Для блок-сополимеров, содержащих 42% ПДМС (БС-42) и

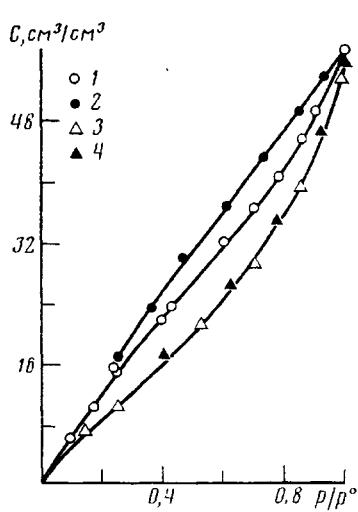


Рис. 1

Рис. 1. Сорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) SO_2 в пленках БС-13 и БС-42

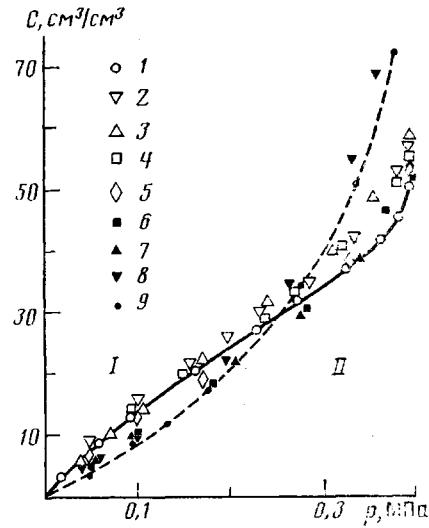


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы сорбции SO_2 в силан-силоксановых блок-сополимерах с содержанием ПДМС 0 (1), 4 (2), 13 (3), 22 (4), 34 (5), 38 (6), 42 (7), 62 (8) и 100% (9)

выше, сорбционно-десорбционный гистерезис отсутствует и кривые сорбции совпадают с кривыми десорбции. На рис. 1 представлены изотермы сорбции — десорбции SO_2 в блок-сополимере с 13% ПДМС (БС-13) и БС-42. Ранее было показано [2], что ПВТМС ($T_c=170^\circ$) в отличие от ПДМС обладает сорбционно-десорбционным гистерезисом при сорбции SO_2 во всем диапазоне относительных давлений паров сорбата. Таким образом, наличие сорбционно-десорбционного гистерезиса свидетельствует о том, что до составов, содержащих ~40% ПДМС, силановый блок в блок-сополимере организован в достаточно крупные образования, способные проявлять макрохарактеристики ПВТМС.

На рис. 2 представлены данные по сорбции SO_2 в силан-силоксановых блок-сополимерах изученных составов. Сплошной линией показана изотерма сорбции SO_2 в ПВТМС, а штриховой — в ПДМС. Обращает на себя внимание, что приблизительно до 0,26 МПа растворимость SO_2 выше в ПВТМС, чем в ПДМС, а при более высоких давлениях, наоборот, растворимость SO_2 выше в ПДМС, чем в ПВТМС. Поэтому целесообразно, на наш взгляд, рассмотреть две области изотерм сорбции — до ~0,18 МПа и выше 0,3 МПа (области I и II соответственно).

Как видно из рис. 2, в области I изотермы сорбции блок-сополимеров, содержащих до 34% ПДМС включительно, практически не отличаются от изотерм сорбции ПВТМС. Более того, данные для БС-4 лежат выше изотермы сорбции ПВТМС, т. е. за областью аддитивности. Этот факт можно

объяснить гетерофазностью силан-силоксановых блок-сополимеров. Поскольку ПВТМС и ПДМС термодинамически несовместимы, то силан-силоксановые блок-сополимеры должны содержать фазы ПВТМС и ПДМС, а также некоторую межфазную область. Таким образом, при переходе от гомополимера ПВТМС к блок-сополимеру помимо включений ПДМС, обладающих в области I пониженной по сравнению с ПВТМС сорбционной способностью, возникает межфазная область ПВТМС – ПДМС, способная дополнительно сорбировать молекулы низкомолекулярного вещества. Следовательно, появление полидиметилсилоксановых фрагментов в матрице ПВТМС должно приводить, с одной стороны, к уменьшению, а с другой стороны – к увеличению растворимости SO_2 в силан-силоксановых блок-сополимерах. В области малых содержаний ПДМС вторая тенденция преvалирует над первой, поэтому для БС-4 наблюдаются более высокие, чем для ПВТМС, величины растворимости SO_2 . При увеличении содержания ПДМС до 34% включительно обе тенденции взаимно компенсируют друг друга, что приводит к отсутствию снижения величин растворимости SO_2 при изменении состава БС от 0 до 34%.

Последующее увеличение содержания ПДМС в блок-сополимере приводит к значительному уменьшению величины растворимости SO_2 . Это скорее всего связано с исчезновением в этой области составов действия второго фактора, т. е. с переходом к системе, близкой к однофазной.

Анализ изотерм сорбции выше 0,3 МПа (область II) свидетельствует о том, что несмотря на существенные различия растворимости SO_2 при $p/p^0=1$ в ПВТМС ($50 \text{ см}^3/\text{см}^3$) и ПДМС ($84 \text{ см}^3/\text{см}^3$) соответствующие величины для блок-сополимеров, содержащих ~40% ПДМС, незначительно превышают значения для чистого ПВТМС. При переходе же к БС с содержанием ПДМС выше 60% величины растворимости SO_2 возрастают до значений, характерных для чистого ПДМС. Последнее по аналогии с областью I можно объяснить гетерофазностью силан-силоксановых блок-сополимеров и появлением в блоках, содержащих выше 60% ПДМС, межфазных областей, способных сорбировать дополнительное количество SO_2 .

Таким образом, измерения растворимости SO_2 в силан-силоксановых блок-сополимерах показали, что по крайней мере в области невысоких значений p/p^0 , сорбционные свойства блок-сополимеров, содержащих ~35% ПДМС и ниже, определяются свойствами ПВТМС. Сорбционные свойства блоков, содержащих выше 60% ПДМС, определяются свойствами ПДМС. Кроме того, полученные данные позволяют заключить, что блок-сополимеры ВТМС и ГМЦТС типа А-Б до ~35 и выше 60% блока ПДМС в основном характеризуются двухфазной морфологией. Это подтверждает высказанное ранее на основе изучения газопроницаемости [3], механических и релаксационных свойств [4] этих силан-силоксановых блок-сополимеров предположение об их двухфазном строении в области до 30 и выше 60% блока ПДМС. В средней области составов (от ~35 до 60% ПДМС) структура блок-сополимеров близка к однофазной. Во всяком случае, по-видимому, нет четкой границы раздела между фазами ПВТМС и ПДМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дургарьян С. Г., Гладкова Н. К., Наметкин Н. С., Николаева Т. Ю. Высокомолек. соед. Б., 1982, т. 24, № 2, с. 116.
2. Волков В. В., Бокарев А. К., Дургарьян С. Г. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1294.
3. Иевлев А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН ССРР, 1984, т. 26, № 6, с. 1421.
4. Гладкова Н. К., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г., Наметкин Н. С. Пласт. массы, 1982, № 3, с. 27.