

В работе использовали казеин по Гаммерстену с $M_w=3\cdot10^5$ («Биохим-реактив») и фиколл с $M_w=4\cdot10^5$ (Фармация, Швеция). Казеин представляет собой глобулярный белок, а фиколл — сильно разветвленный сополимер сахарозы и эпихлоргидрина.

Бинодаль системы строили на основании анализа состава сосуществующих фаз. Адекватность данных анализа контролировали по уравнению материального баланса. Положение критической точки определяли методом прямолинейного диаметра [9]. При пересчете состава фаз со шкалы весовых концентраций на шкалу объемных долей принимали, что удельные парциальные объемы казеина и фиколла равны 0,74 и 0,6 см³/г [10, 11].

Данные о составе сосуществующих фаз в системе казеин — фиколл — вода приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Scott R. L. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 3, p. 279.
2. Tompa H. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, № 10, p. 1142.
3. Zeman L., Patterson D. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 513.
4. Hsu C. C., Prausnitz J. M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 320.
5. Patterson D. Polymer Engng Sci., 1982, v. 22, № 2, p. 64.
6. Пригожин И., Дебэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
7. Edmond E., Ogston A. G. Biochem. J., 1968, v. 109, № 5, p. 569.
8. Антонов Ю. А., Гринберг В. Я., Толстогузов В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, р. 566.
9. Konigsfeld R., Staverman A. J. J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 2, p. 325.
10. Cohn E. J., Edsall J. T. In: Proteins, Amino Acids and Peptides as Ions and Dipolar Ions/Ed. by Cohn E. J., Edsall J. T. N. Y.: Reinhold Publ. Corp., 1943, ch 16.
11. Bettelheim F. In: Biological Polyelectrolytes/Ed. by Veis A. N. Y.: Marcel Dekker, 1970, p. 131.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
5.V.1986

УДК 541.64 : 539.2

МАКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА С ПРИВИТОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Круль Л. П., Поликарпов А. П., Сидорова Л. П.

Термостойкость, деформационно-прочностные, термомеханические и другие физико-химические свойства привитых пленок ПЭ, модифицированных методом прямого облучения в растворах акриловой кислоты в толуоле, существенно зависят от условий проведения прививочной полимеризации, в частности от концентрации раствора мономера ϕ [1—4]. Известно, что свойства привитых полимерных материалов определяются особенностями их гетерогенной структуры [5]. Условия прививки влияют на гетерогенную структуру пленок ПЭ с привитой полиакриловой кислотой (ПАК), что предопределяет различие в свойствах образцов, полученных в различных условиях. Однако особенности гетерогенной структуры пленок ПЭ с привитой ПАК, модифицированных прямым радиационным жидкофазным методом, изучены недостаточно.

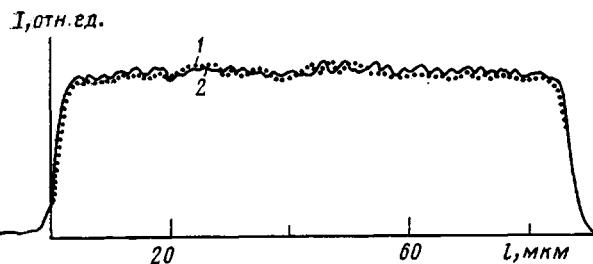
Цель настоящей работы состоит в определении влияния концентрации раствора мономера ϕ на гетерогенную структуру пленок ПЭ с привитой ПАК и выяснении причин зависимости свойств привитых пленок от концентрации раствора мономера в толуоле.

Исследовали пленки толщиной 90 ± 5 мкм из ПЭНП марки А (базовая марка 10812-020) с $M=2\cdot10^4$, полученные экструзией расплава полимера. Мономер и растворитель очищали перегонкой, их физико-химические показатели соответствовали

справочным данным. Использовали метод прямого прерывистого облучения γ -лучами ^{60}Co пленок ПЭ, погруженных в 15- и 30%-ные растворы мономера в толуоле. Облучение проводили при комнатной температуре в ампулах, продутых азотом. Мощность дозы составляла 1,56 Гр/с, дозу набирали порциями за 2–3 раза, при этом каждый раз облученные растворы мономера заменяли на свежие. Содержание привитой ПАК ΔP выражали в процентах от веса исходного ПЭ.

Для исследования макрогетерогенной структуры привитых пленок использовали метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа [6].

Деформационно-прочностные и термомеханические свойства привитых пленок исследовали по методике, описанной в работе [3]. Из диаграмм растяжения, снятых при комнатной температуре, определяли предел прочности в расчете на начальное



Кривые распределения привитой ПАК по толщине пленок ПЭ при $\varphi=15$ (1) и 30% (2)

сечение образца σ_p , относительное удлинение при разрыве ε_p и начальный модуль упругости $E_{\text{н}}$, из термомеханических кривых – величину пенетрации при 473 К $e_{\text{п}}$. Температуру начала разложения ПЭ $T_{\text{д}}^{\text{ПЭ}}$ находили из результатов динамического термогравиметрического анализа [7]. Величину энергии межмолекулярного взаимодействия α в привитых сополимерах рассчитывали, как описано в работах [2, 8]. В качестве характеристики молекулярной подвижности использовали расстояние между экстремумами первой производной поглощения в ПМР-спектре широких линий [9]. Влагопоглощение привитых пленок ΔM определяли при комнатной температуре весовым методом после выдерживания образцов в 0,1 н. растворе хлорида натрия. Величину статической обменной емкости K находили по методике [10].

Физико-химические свойства пленок ПЭ с привитой ПАК

$\varphi, \%$	Доза, кГр	$\Delta P, \%$	$\sigma_p, \text{ МПа}$	$\varepsilon_p, \%$	$E_{\text{н}}, \text{ МПа}$	$e_{\text{п}}, \text{ К}$	$T_{\text{д}}^{\text{ПЭ}}, \text{ К}$	$\delta H, \text{ мкТл}$	$\alpha, \text{ кДж/моль}$	$\Delta M, \%$	$K, \text{ мэВ/г}$
0	0	0	16,8	600	170	0	628	43	3	0	0
15	9	98	36,2	130	370	40	668	63	7	76	5,9
30	6	92	40,0	20	530	10	688	74	10	24	4,5

Как видно из результатов исследования физико-химических свойств образцов (таблица), пленки, привитые в более концентрированных растворах мономера ($\varphi=15$ и 30%), отличаются сильным межмолекулярным взаимодействием в аморфной фазе ПЭ, пониженной молекулярной подвижностью и, как следствие, более высокой прочностью, тепло- и термостойкостью и более низкой эластичностью, проницаемостью и обменной емкостью.

На колloidно-химическом уровне пленки ПЭ с привитой ПАК имеют макрогетерогенную структуру: в матрице ПЭ диспергированы частицы (клusterы) микрофазы привитого полимера поперечником 70–460 Å [11, 12]. Можно полагать, что пленки, привитые в растворах мономера различной концентрации, различаются либо макроструктурой, т. е. распределением привитой ПАК по сечению пленки, либо параметрами макрогетерогенной структуры.

Проведенное ранее исследование поперечных срезов пленок ПЭ с привитой ПАК показало, что при $\Delta P \geq 50\%$ макромолекулы ПАК, привитые в растворах акриловой кислоты в толуоле с $\varphi=15$ и 30%, распределены по толщине пленок в среднем равномерно [3]. Открытым, однако, оста-

вался вопрос о том, одинакова ли плотность распределения привитой ПАК по сечению пленок.

С целью выяснения этого вопроса было проведено исследование макрогетерогенной структуры привитых пленок методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (рисунок). Оказалось, что ПАК в среднем одинаково распределена по всему сечению пленок.

Следовательно, причины различий в физико-химических свойствах пленок ПЭ с привитой ПАК, полученных прививкой в растворах мономера разной концентрации, лежат в особенностях макрогетерогенной структуры. По-видимому, повышение концентрации раствора мономера приводит к увеличению длины привитых цепей и размеров привитых структур, что обеспечивает их перекрывание и более значительное увеличение межцепного взаимодействия. Экспериментальное подтверждение этого предположения может быть получено при детальном исследовании параметров макрогетерогенной структуры привитых пленок с использованием, например, метода малоуглового рассеяния нейтронов [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Osipenko I. F., Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Krul L. P. Polymer Letters, 1983, v. 21, № 7, p. 527.
2. Polikarpov A. P., Prokopchuk N. R., Osipenko I. F., Krul L. P. Polymer Letters, 1984, v. 22, № 3, p. 153.
3. Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Круль Л. П. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 1013.
4. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П. В кн.: Тез. докл. VI конф. «Старение и стабилизация полимеров». Уфа, 1983, с. 37.
5. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск: Изд-во Белорус. ун-та, 1986.
6. Sidorova L. P., Aliev A. D., Zlobin V. B., Chalykh A. E., Kabanov V. Ya. ZFI-Mitteilungen, Leipzig: Akad. Wiss. der DDR, 1984, № 97, S. 272.
7. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Прокопчук Н. Р., Круль Л. П. Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 7, с. 625.
8. Прокопчук Н. Р. Докл. АН БССР, 1982, т. 26, № 11, с. 1020.
9. Осипенко И. Ф., Поликарпов А. П., Круль Л. П., Уголов И. И. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 4, с. 353.
10. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960, с. 89.
11. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Осипенко И. Ф., Герт Е. В. Докл. АН БССР, 1983, т. 27, № 9, с. 817.
12. Агамалиян М. М., Евмененко Г. А., Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Дударев В. Я., Нойфех А. И. Исследование структуры радиационно-привитых полимерных пленок методом малоуглового рассеяния нейтронов. Л., 1985. (Препринт № 1080/ЛИЯФ им. Б. П. Константинова).

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем при
Белорусском государственном
университете им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
13.V.1986

УДК 541.64:539.199:547.313.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Ечевская Л. Г., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Носов А. В.

В настоящее время широко исследуются процессы сополимеризации этилена с α -олефинами на катализаторах различного состава [1-4] в первую очередь в связи с возможностью получения линейного ПЭНП. Однако данные о молекулярной структуре сополимеров, полученных на