

С—С находятся в пределах нескольких кДж/моль, то здесь трудно найти какую-либо корреляцию термостойкости с прочностью химической связи. По-видимому, это связано с тем, что начало деструкции обусловлено имеющимися химическими дефектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булгаков Н. Н., Борисов Ю. А., Поповский В. В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 2. С. 468.
2. Сергеев В. А., Догдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 64.
3. Сергеев В. А., Догдаев С. Х., Неделькин В. И., Борисов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 128.
4. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., 1968. 470 с.
5. Павлинов Л. И., Марченко Г. М., Лебедев Ю. А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 7. С. 1172–1196.
6. Somayajla G. R., Kudchadker A. P., Zwolinski B. J. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1965. V. 16. Р. 2133.
7. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., 1969.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук,
Москва

Поступила в редакцию
29.08.91

УДК 541.64:532.78

© 1992 г. В. М. Барабановский, А. М. Тарара, А. А. Хомик

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Изучено влияние давления до 40 МПа на скорость кристаллизации композиций полипропилена с графитом, содержащих до 50% наполнителя. Скорость кристаллизации полимера возрастает при введении наполнителя; влияние давления на скорость кристаллизации существенно различается в зависимости от степени наполнения, что объясняется агломерацией частиц графита.

В настоящей работе приводятся данные о кинетике изотермической кристаллизации полимерных композиций на основе изотактического ПП [1] и графита марки ГМ3 при давлениях 10, 20, 30 и 40 МПа и содержании наполнителя 0,5–50%. Исследования проводили на дилатометре высокого давления [2], усовершенствованном таким образом, что абсолютная погрешность измерений удельного объема с учетом поправки на изменение геометрических размеров камеры при максимальном давлении не превышала $\pm 0,09\%$ или $5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Перед измерением изобар плавления проводили калибровку дилатометра в «холостом эксперименте». Поправка к калибровочным данным на изменение объема камеры давления при нагревании до 523 К не превышала $\pm 0,1\%$. Отсутствие утечки полимера из камеры сжатия контролировали взвешиванием исследуемых образцов до и после проведения

Таблица 1

Значение полупериода кристаллизации $t_{0,5}$ ПП (числитель) и композиции, содержащей 0,5% графита (знаменатель), для различных давлений и степени переохлаждения и индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ при $\Delta T = 34$ К

p , МПа	Значения $t_{0,5}$ (мин) при степени переохлаждения ΔT , К				$\tau_{\text{инд}}$
	32	34	36	38	
10	51/17	36/11	21/8	-/6	5/0,5
20	70/26	44/15	25/11	-/8	8/1,5
30	130/40	80/23	46/16	-/11	14/3,0
40	-/80	147/47	85/34	-/-	24/5,0

Таблица 2

Значение полупериода кристаллизации $t_{0,5}$ при различных давлениях и содержании наполнителя
(Степень переохлаждения 34 К)

p , МПа	Значения $t_{0,5}$ (мин) при степени наполнения, мас.%										
	0	0,5	0,8	3	8	10	15	20	30	40	50
10	36	11	12	11	9	9	9	9	10	9	9
20	44	15	16	14	11	11	10	11	11	12	11
30	80	23	23	20	17	16	16	15	15	15	15
40	147	47	36	30	23	22	21	21	20	20	20

эксперимента. Величину заданного давления подбирали при помощи грузов и динамометра с индикатором часового типа (цена деления $2 \cdot 10^{-6}$ м). Абсолютная погрешность при измерении давления не более $\pm 0,3$ МПа. С учетом указанного выше погрешность определения полупериода кристаллизации $t_{0,5}$ не превышала 0,3 мин.

Для сравнения исследован чистый ПП. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1, 2.

Как видно из табл. 1, введение 0,5% мелкодисперсных частиц графита приводит к трехкратному увеличению скорости кристаллизации v_{kp} композиции. Индукционный период изменяется при этом еще сильнее. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что частицы графита обладают сильным зародышеобразующим действием [3].

Изменение скорости кристаллизации ПП и композиции ПП+0,5% графита с увеличением давления приблизительно одинаковое: с повышением давления до 40 МПа v_{kp} уменьшается в ~ 4 раза (табл. 2). Иная картина наблюдается для систем с более высокими степенями наполнения. Для композиции ПП+15% графита, например, v_{kp} уменьшается лишь в 2 раза. Таким образом, введение в полимер 15% графита стабилизирует поведение композиций по отношению к изменению давления переработки, что является важным с технологической точки зрения.

Интерес представляет и изменение v_{kp} композиции с увеличением степени наполнения для фиксированного давления. Как видно из табл. 2, для самого низкого давления (10 МПа) v_{kp} слабо возрастает с увеличением содержания графита (до 8%), а затем перестает меняться вплоть до 50%-ного содержания наполнителя.

Иная картина наблюдается при высоких давлениях. Как видно из табл. 2, при $p=40$ МПа с увеличением содержания графита в композиции происходит более существенное повышение v_{kp} , которая перестает меняться при концентрации графита 30%.

Объяснить особенности изменения v_{kp} с увеличением содержания графита в зависимости от давления, вероятнее всего, можно следующим образом. С ростом содержания графита в композиции возможно образование алгомератов частиц наполнителя, проникновение расплава полимера в которые затруднено, что приводит к уменьшению числа контактов полимер – наполнитель. Большое давление способствует указанному проникновению, что в итоге ведет к увеличению v_{kp} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полипропилен/Под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. Л., 1967. 316 с.
2. Варановский В. М., Тарара А. М., Хомик А. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 311.
3. Привалко В. Н., Шаров А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 14.

Киевский государственный
педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
04.09.91

УДК 541.64:539.199

© 1992 г. Э. У. Уринов, Ф. Т. Абдуллаев, В. О. Кудышкин,
Н. А. Мухитдинова

НЕКОТОРЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРА ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА С АЛЛИЛГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ

Радикальной сополимеризацией синтезирован гидрохлорид сополимера диэтиламиноэтилметакрилата и аллилглицидилового эфира. По данным седиментации и характеристической вязкости рассчитаны молярные массы образцов и найдены константы в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Вычислено значение длины сегмента Куна, которое в случае сополимера в 1,5–2 раза превышает размеры сегмента обычных гибкоцепных макромолекул и вместе с тем ниже, чем у гомополимера диэтиламиноэтилметакрилата.

В литературе имеются работы, посвященные синтезу и свойствам полимеров и сополимеров аминоалкилметакрилатов, в том числе и водорастворимых [1]. Методом радикальной полимеризации нами синтезирован водорастворимый гидрохлорид сополимера диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭМА) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) при молярном соотношении компонентов 7 : 3 соответственно.

В стеклянные ампулы помещали инициатор в количестве 0,03–2 мол. % от суммы мономеров, заливали ДЭМА и АГЭ в молярном соотношении 7 : 3 и разбавляли диоксаном в соотношении 1 : 2 по объему. Ампулы обезгаживали многократным замораживанием и размораживанием при остаточном давлении 0,13 Па, запаивали и помещали на 5 ч в термостат при 333 К, затем ампулы вскрывали и содержимое по каплям приливали в ацетоновый раствор HCl с целью получения гидрохлорида сополимера.

Характеристическую вязкость измеряли в 0,1 н. водном растворе KCl при 298 К в вискозиметре Уббелоде со временем течения растворителя 89 с. Величины $[\eta]$ и другие параметры приведены в таблице.