

Summary

It has been shown that increasing of the aluminium organic components concentration in the system $Ti(OBu)_4-AlEt_2Cl-Ph_2Mg$ leads to increasing of activity of the latter in ethylene polymerization as well as to increasing of $Ti(II)$ content while molecular mass of the polymer produced decreases.

Литература

1. Radenkov Ph., Petrova T., Petrov L., Jejazkova P.—Eur. Polym. J., 1975, vol. 1, p. 313—314.
2. Ерофеев Б. В., Костян Л. П., Валендо А. Я.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1977, № 5, с. 119—121.
3. Ерофеев Б. В., Валендо А. Я., Воронова Е. И., Утробина О. А.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1978, № 4, с. 10—14.
4. Petrov L., Kyrtsheva R., Radenkov Ph., Dobрева D.—Polymer, 1973, vol. 19, N 5, p. 567—569.
5. Martin M., Stedfeder J.—Anal., 1958, Bd 618, N 1, S. 17—24.
6. Dela Cuesta M. O., Billmeyer J. W.—J. Polym. Sci., 1963, vol. 1, p. 1721—1730.
7. Ерофеев Б. В., Валендо А. Я., Утробина О. А.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1980, № 6, с. 12—15.

*Институт физико-органической химии
АН БССР*

*Поступила в редакцию
09.07.82*

УДК 678.675-278:678.01:53

В. А. АРТАМОНОВ, Л. П. ЧЕХОВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК, В. С. СОЛДАТОВ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНО-ФИЛЬТРАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАМИДНЫХ МЕМБРАН ОТ РАСТЯЖЕНИЯ

Ранее [1] нами была изучена зависимость структурно-фильтрационных свойств микропористых полиамидных мембран от одноосной вытяжки. Показана принципиальная возможность целенаправленного регулирования фильтрационных свойств мембран изменением степени вытяжки.

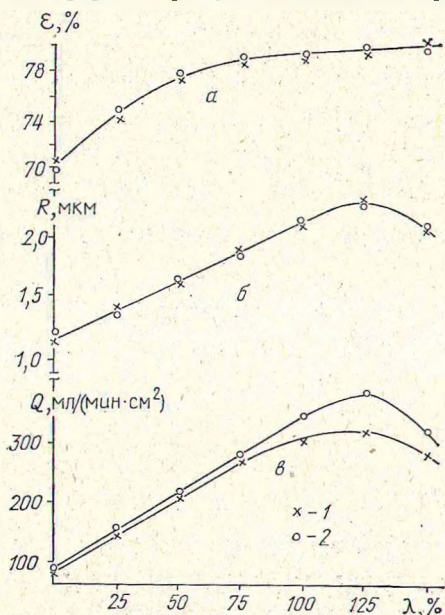
В настоящей работе исследовано влияние ориентационной вытяжки на механические и структурно-фильтрационные свойства полиамидных мембран. Вытяжке были подвергнуты образцы мембран, предварительно высушенные на воздухе, и образцы, не прошедшие стадию сушки после формования и отмывки. Условия ориентационной вытяжки полиамидных мембран описаны в [1]. Вытянутые мембраны отжигались при температуре 110 °С в течение 10 мин. Производительность фильтрации, объемная пористость и максимальный радиус пор мембран определялись по методикам, описанным в [1, 2]. Рентгеновские дифракционные кривые получены на установке ДРОН-2,0 с CuK_{α} -излучением.

Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) снимали на дериватографе фирмы «МОМ» типа ОД-102Т на воздухе со скоростью повышения температуры 5 °С/мин. Навески образцов составляли 200 мг. В качестве инертного материала использована окись алюминия, прокаленная до 1200 °С. Чувствительность гальванометра ДТА 1/1. Теплоты плавления оценивали по площадям пиков плавления на линиях ДТА. Максимальная ошибка измерений температуры на дериватографе не более 1%. Погрешность определения σ , ϵ , E не превышала 2—3%.

Испытания механических свойств мембран проводили на приборе УМИР-3. Зажимная длина образца 25 мм, скорость деформирования

5 мм/мин, среда испытания — воздух, температура испытания 20 °С. Приведенные в работе значения прочности (σ), удлинения при разрыве (ϵ) и модуля упругости (E) являются средними арифметическими 10 измерений.

Обсуждение результатов. Результаты исследований приведены на рис. 1—3 и в таблице. Зависимость пористости, максимальных размеров пор и производительности фильтрации мембран (рис. 1) от степени вытяжки практически не отличается от ранее полученных закономерностей [1]. Из рисунка видно, что рассмотренные свойства не прошедших



стадию сушки и предварительно высушенных образцов одинаковы, за исключением проницаемости мембран в интервале степени вытяжки от 100 до 150% (рис. 1, в).

Результаты испытаний механических свойств мембран представлены в таблице. Сопоставление деформационно-прочностных свойств не вытянутых мембран и изотропных поликапроамидных (ПКА) пленок, свойства которых указаны в [3], показывает, что прочность и модуль

Рис. 1. Зависимость пористости (а), максимального радиуса пор (б), проницаемости (в) от степени вытяжки для мембран, предварительно высушенных на воздухе (1) и не прошедших стадию сушки после формирования и отмычки (2)

упругости составляют примерно одну десятую часть от σ и E ПКА пленок при близком удлинении при разрыве. Такое соотношение упругих и прочностных свойств (1 : 10) пропорционально доле полимерного материала в поперечном сечении мембран. При сравнении механических свойств мембран с разными степенями вытяжки (λ) видно, что имеет место общая закономерность, характерная для полимерных материалов: увеличение прочности и модуля упругости и уменьшение удлинения при разрыве с ростом степени вытяжки. Однако для исследованных мембран зависимость указанных свойств от кратности вытяжки выражена гораз-

Механические свойства мембран в зависимости от степени вытяжки

λ , %	Мембрана, не прошедшая стадию сушки				Мембрана, предварительно высушенная на воздухе							
	σ , кгс/см ²	ϵ , %	E , кгс/см ²	l , мкм	σ , кгс/см ²	ϵ , %	E , кгс/см ²	l , мкм	σ_{\perp} , кгс/см ²	ϵ_{\perp} , %	E_{\perp} , кгс/см ²	l_{\perp} , мкм
0	49	125	340	210	49	125	340	210	—	—	—	—
25	43	32	450	166	46	70	470	135	36	115	280	134
50	68	40	600	145	65	9	2320	110	36	120	250	110
75	88	19	1010	110	80	6	2900	105	35	120	230	104
100	103	16	1360	130	104	5	3560	97	34	115	170	97
125	117	20	1040	80	125	4,7	4600	92	33	130	120	91
150	—	—	—	—	137	4,0	5500	70	31	150	80	70

Примечание. Согласно [3], для поликапроамидной пленки $\sigma = 600 - 700$ кгс/см², $\epsilon = 150 - 400$ %, $E = 5000 - 7500$ кгс/см².

до сильнее, чем для обычных полимерных пленок. Например, вытяжка до $\lambda=2,5$ высушенных мембран вызывает повышение прочности приблизительно в 3 раза и модуля упругости более чем на порядок, а не прошедших стадию сушки — в 3 и 4 раза соответственно. В то же время, согласно [4], для повышения модуля упругости ПКА пленки в три раза необходима ее четырехкратная вытяжка. Рассмотренная особенность зависимости прочности, удлинения при разрыве и модуля упругости от кратности ориентационной вытяжки для мембран может быть объяснена, по-видимому, более сильной ориентацией макромолекул сополимера

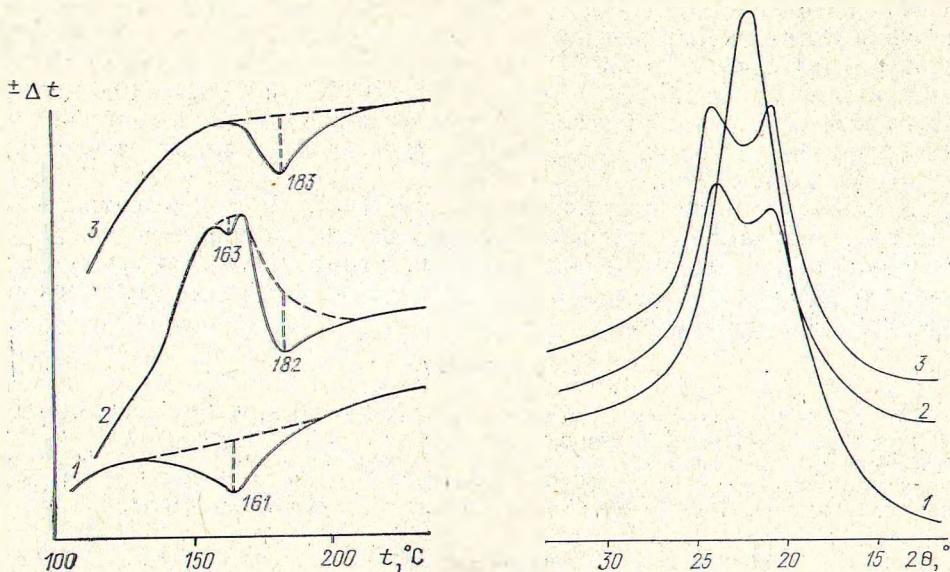


Рис. 2. Кривые дифференциального термического анализа полиамидной крошки (1), исходной мембраны (2), мембраны, вытянутой на 150% (3)

Рис. 3. Дифрактограммы полиамидной крошки (1), исходной мембраны (2) и мембраны, вытянутой на 150% (3)

вдоль оси вытяжки в аморфной фазе мембраны, чем в пленке с той же степенью вытяжки. На сильную ориентацию макромолекул в мембранах со сравнительно невысокой кратностью вытяжки указывают также данные по их механическим свойствам в поперечном направлении относительно оси вытяжки: σ_{\perp} , ϵ_{\perp} , E_{\perp} (таблица). Уменьшение σ_{\perp} и увеличение ϵ_{\perp} , а также существенное падение E_{\perp} при вытяжке мембран указывают на образование в них даже при низких λ фибриллярных структур. Об этом же свидетельствует повышенная упругая анизотропия у мембран по сравнению с ПКА пленкой. Показатель анизотропии упругих свойств (E_{\perp}/E) для ПКА пленки, вытянутой в 4,6 раза, равен 0,438 [4], в то время как для мембран с $\lambda=2,5$ E_{\perp}/E составляет 0,33 для не прошедших стадию сушки после формования и отмывки и 0,117 для предварительно высушенных. Наконец, максимальная кратность вытяжки для ПКА пленки равна 6, а для мембран только 2,5. Таким образом, наличие пустот, разделяющих полимерный материал в мембранах, по геометрическим причинам создает условия для более эффективной ориентации макромолекул в процессе вытяжки.

Сравнение свойств предварительно высушенных и не прошедших стадию сушки после формования и отмывки мембран между собой показывает, что в зависимости от степени вытяжки прочность изменяется примерно одинаково, а модуль упругости и удлинение при разрыве изменяются значительно сильнее у предварительно высушенных мембран. Следовательно, предварительно высушенные мембраны обладают значительно большей анизотропией упругих свойств.

Проведенный дифференциальный термический анализ (рис. 2) показал, что исходная крошка полимера плавится при 164 °С с теплотой плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) 10,9 кал/г. Сформованная, но не вытянутая мембрана (рис. 2, кривая 2) имеет две температуры плавления: 163 и 182 °С. Суммарная теплота плавления этой мембраны равна $\Delta H_{\text{пл}}$ исходной крошки (10,9 кал/г). Наличие двух температур плавления указывает на существование исследованного сополимера в двух кристаллических формах: γ -модификации с температурой плавления 163 °С и α -модификации с температурой плавления 182 °С. При формовании мембран γ -форма на 91% превращается в α -форму (рис. 2). Ориентационная вытяжка мембран приводит к полному переходу γ -формы в α -форму, так как на кривой ДТА мембраны со степенью вытяжки 150% (рис. 2) имеется один пик плавления с $t=183$ °С и $\Delta H_{\text{пл}}=10,6$ кал/г. Степень кристалличности исходной крошки, сформованной мембраны и мембраны, вытянутой на 150%, как свидетельствуют теплоты плавления, практически одинакова.

Данные рентгеноструктурного анализа (рис. 3) также свидетельствуют об одинаковой степени кристалличности исходного полимера и мембран независимо от степени вытяжки. Форма кривых подтверждает вывод о различных структурных модификациях исходного полимера и сформованной мембраны.

Summary

The oriented extract effect on structural and filtration characteristics and mechanical properties of polyamide membranes has been studied. The experimental results for mechanical properties are compared with the corresponding characteristics of the polycapromide film. A use of DTA and X-ray methods has revealed that the initial polymer, the formed and the oriented membranes have different crystalline structures.

Литература

1. Чехович Л. П., Баран Г. М., Артамонов В. А., Солдатов В. С.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1983, № 2, с. 95—97.
2. Артамонов В. А., Мостовлянский О. А., Солдатов В. С.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1979, № 6, с. 17—21.
3. Курашев В. В.— В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 938.
4. Рысюк Б. Д., Носов М. П. Механическая анизотропия полимеров.— Киев: Наукова думка, 1978.— 230 с.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
22.11.82

УДК 678.674

Д. В. ЛОПАТИК, И. Ф. ОСИПЕНКО, В. А. БОЙКО,
И. П. ПРОКОПОВИЧ, Н. Р. ПРОКОПЧУК

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ЭПОКСИАМИНАМИ

Одним из перспективных методов улучшения окрашиваемости полиэфирных волокон лавсан является химическая модификация полиэтилентерефталата (ПЭТФ), осуществляемая путем сополиконденсации исходных компонентов при синтезе ПЭТФ с подходящими реакционноспособными соединениями.

Представляло интерес изучить возможность использования для химической модификации ПЭТФ эпоксипроизводных аминосоединений. Эпоксиамины обладают активной эпоксигруппой, которая легко взаимодействует как с карбоксильными, так и гидроксильными группами мо-