

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Е. Дорошенко, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Пласт. массы, 1965, № 8, 9.
2. И. П. Лосев, К. А. Андрианов, О. Я. Федотова, Ж. общей химии, 7, 1828, 1937.
3. E. Leibnitz, W. Hager, Chem. Technik, 5, 343, 1953.
4. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.

УДК 678.744:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ОЛИГОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман

О совместимости полимеров обычно судят по изучению их поведения в растворах. Например, наблюдая за расслоением системы, полученной при слиянии растворов двух полимеров в общем растворителе, судят о совместимости этих полимеров [1]. Однако этот метод несовершенен, поскольку эффект расслоения будет существенно зависеть от концентрации смешиваемых растворов. Широкое распространение получил способ оценки совместимости по величине отклонения кривых свойство — состав смеси от аддитивности. В частности может изучаться вязкость раствора двух полимеров в общем растворителе [2]. Высказывалось, однако, мнение [3], что оценка совместимости по зависимости удельной вязкости от состава не может дать правильного представления о действительной совместимости системы.

Характеристика теломеров акрилового ряда

Исходный мономер	Агент переноса цепи	Мол. вес теломера	Вязкость при 20°, пазы
Метилметакрилат (ММА)	Изопропиловый спирт	616	—
Этилакрилат (ЭА)	То же	950	—
	»	1400	914
	»	2450	6700
Этилакрилат (ЭА)	Изопропилбензол	1600	970
		2150	—
Бутилакрилат (БА)	Изопропиловый спирт	2400	615
Этилгексилакрилат (ЭГА)	То же	2200	—

Полученные теломеры в дальнейшем обозначают прибавлением буквы т к сокращенному названию мономера (например т. ММА и т. д.)

В данной работе предпринята попытка проверить это положение для аморфных полимеров на примере систем полиметилметакрилат (ПММА) — теломеры акрилового ряда. Данные системы позволяют довольно тонко изменять характер межмолекулярного взаимодействия за счет варьирования молекулярного веса, характера концевых групп и величины алкильных радикалов. При этом совместимость систем изучалась несколькими независимыми методами.

Объектами исследования были выбраны суспензионный ПММА с молекулярным весом $1,65 \cdot 10^5$ (молекулярный вес определяли вискозиметрически при 25° в хлорформе, $[\eta] = 4,8 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$) и теломеры акрилового ряда, полученные свободнорадикальной полимеризацией*. Характеристики теломеров приведены в таблице.

При изучении 10%-ных растворов тройных систем ПММА — теломер — хлороформ всех приведенных в таблице теломеров было обнаружено разделение фаз только в трех системах: ПММА — т. БА; ПММА — т. ЭГА; ПММА — т. ЭА с молекулярным весом 2150, полученным в среде изопропилбензола. Остальные системы не дали заметного расслоения после двух

* Изучаемые теломеры были получены Лихтеровой и др.

месяцев выдержки. Одновременно мы исследовали зависимость удельной вязкости 4%-ных растворов ПММА и теломеров в хлороформе от состава смеси. Вязкость измеряли на видоизмененном вискозиметре Убеллоде с подвешенным уровнем и вибрационным фильтром при $25 \pm 0,1^\circ$.

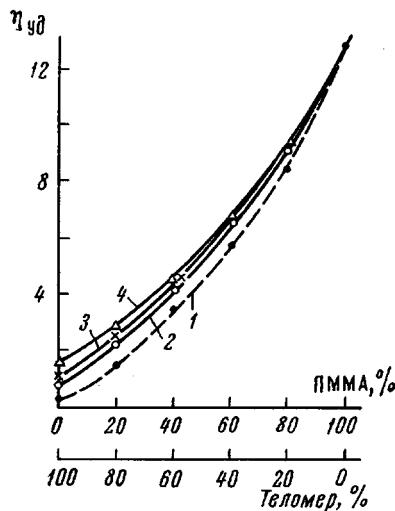


Рис. 1. Зависимость η_{ud} от состава 4%-ных растворов в хлороформе смесей ПММА с теломерами:
1 — ММА; 2 — ЭА (мол. вес 2450), 3 — БА; 4 — ЭГА

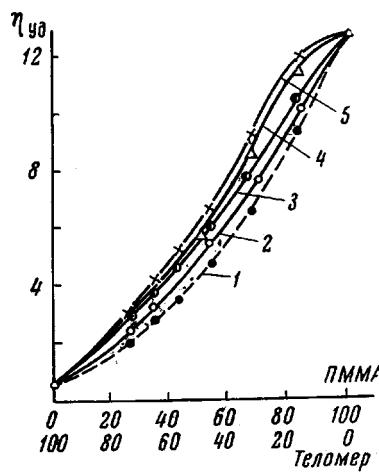


Рис. 2. Зависимость η_{ud} от состава 4%-ных растворов в хлороформе смесей ПММА и теломеров ЭА различных молекулярных весов:
1 — 950; 2 — 1400; 3 — 2400; 4 — 1600;
5 — 2150 (\times)

На рис. 1 представлены кривые удельная вязкость — состав для растворов ПММА и ряда теломеров. Пунктирная кривая построена путем геометрического сложения удельных вязкостей раствора ПММА и раствора т. ММА в хлороформе [3]. Удельные вязкости растворов всех теломеров

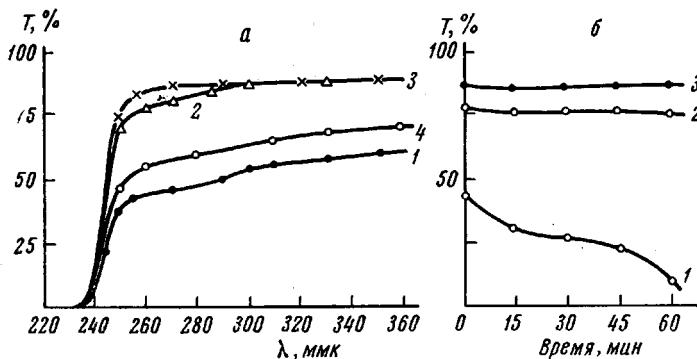


Рис. 3. Зависимость пропускания (T) от длины волны (а) и времени прогрева (б) пленок ПММА, содержащих 10% теломеров:
1 — ЭГА; 2 — ЭА (мол. вес 950); 3 — исходный ПММА; 4 — БА

мало отличаются друг от друга и в масштабе рис. 1 практически совпадают. Все кривые обращены выпуклостью к оси абсцисс и по мере увеличения размера алкильного радикала в молекуле теломера располагаются дальше от кривой геометрического сложения, что, по-видимому, соответствует ухудшению совместимости их с ПММА. Монотонный характер кривых позволяет заключить, что процесс совмещения ПММА с изученными теломерами не сопровождается возникновением специфических взаимодействий между ними.

На рис. 2 приведены кривые зависимости удельной вязкости систем ПММА — теломеры этилакрилата различных молекулярных весов и с различными концевыми группами от состава смесей. Пунктирная кривая получена геометрическим сложением удельных вязкостей раствора ПММА и раствора т. ЭА с молекулярным весом 950. Как видно, на совместимость т. ЭА с ПММА оказывает влияние молекулярный вес; с увеличением молекулярного веса теломера кривые вязкость — состав все больше отклоняются от аддитивной кривой. Привлекают к себе внимание кривые 4 и 5, которые имеют ясно выраженный S-образный характер. S-образный характер таких кривых связывают [3] обычно с образованием ассоциатов в растворе. Вероятно, наличие изопропилбензольных концевых групп у т. ЭА приводит к ухудшению совместимости его с ПММА из-за стерических факторов. Об ограниченной совместимости ПММА и теломеров БА, ЭГА, ЭА (мол. вес 2150) судили и по появлению мутности в пленках, отливаемых из 3%-ных растворов в хлороформе на стекле. Мутность в пленках с т. БА и т. ЭГА появлялась при содержании 5 и 1% теломера соответственно. Пленки с другими теломерами оставались прозрачными вплоть до 40% теломера. Нами были сняты УФ-спектры поглощения высушенных на воздухе и откаченных в вакууме пленок из смесей ПММА и теломеров. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-4. Толщина пленок составляла 0,037 мм. На рис. 3 представлены кривые зависимости пропускания некоторых пленок при 10%-ном содержании теломера от длины волны. О равновесности системы ПММА — теломеры судили по изменению пропускания пленок в зависимости от времени их предварительного прогрева при 60°. На рис. 3, б приведены такие кривые для двух теломеров: т. ЭА (молекулярный вес 950) и т. ЭГА. Пропускание определяли при длине волны 260 мк. Как видно из рис. 3, б совместимая система ПММА — т. ЭА оказалась равновесной, у несовместимой системы ПММА — т. ЭГА пропускание резко уменьшается по мере ее прогрева, т. е. система неравновесна.

Нами была предпринята попытка оценить межмолекулярное взаимодействие смесей ПММА — т. ММА, ПММА — т. ЭГА в разбавленных растворах (0,4 г/100 мл) в общем растворителе — хлороформе. Были проведены измерения характеристической вязкости $[\eta]$ и констант Хаггинса (k') образцов ПММА, теломеров и различных смесей их в хлороформе. На рис. 4 представлены кривые, характеризующие изменение k' от состава для системы ПММА — теломер. Пунктирные кривые получены расчетным путем [4]. Положительные отклонения наблюдаемых значений k' от расчетных в изучаемых нами системах указывают на существование взаимодействия (сродства) между ПММА и теломерами акрилового ряда в растворе. При этом взаимодействие между ПММА и т. ЭА сильнее, чем для системы ПММА — т. ЭГА, что согласуется с приведенными выше данными о совместимости системы ПММА — теломеры в концентрированных растворах.

Таким образом, для аморфных полимеров наблюдается хорошая корреляция между отклонением зависимости вязкость — состав от аддитивности и действительной совместимостью системы. Следовательно, изучение зависимости удельной вязкости от состава дает правильное представление о совместимости и позволяет довольно тонко различать особенности молекулярного взаимодействия в системе.

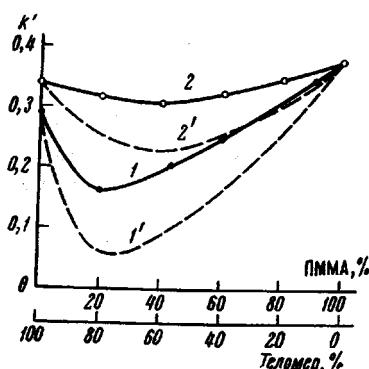


Рис. 4. Зависимость константы Хаггинса (k') от состава смесей ПММА с теломерами: ЭА (1, 1') и ЭГА (2, 2'): 1, 2 — экспериментальные, 1', 2' — расчетные данные

Чтобы оценить межмолекулярное взаимодействие смесей ПММА — т. ММА, ПММА — т. ЭГА в разбавленных растворах (0,4 г/100 мл) в общем растворителе — хлороформе. Были проведены измерения характеристической вязкости $[\eta]$ и констант Хаггинса (k') образцов ПММА, теломеров и различных смесей их в хлороформе. На рис. 4 представлены кривые, характеризующие изменение k' от состава для системы ПММА — теломеры. Пунктирные кривые получены расчетным путем [4]. Положительные отклонения наблюдаемых значений k' от расчетных в изучаемых нами системах указывают на существование взаимодействия (сродства) между ПММА и теломерами акрилового ряда в растворе. При этом взаимодействие между ПММА и т. ЭА сильнее, чем для системы ПММА — т. ЭГА, что согласуется с приведенными выше данными о совместимости системы ПММА — теломеры в концентрированных растворах.

Таким образом, для аморфных полимеров наблюдается хорошая корреляция между отклонением зависимости вязкость — состав от аддитивности и действительной совместимостью системы. Следовательно, изучение зависимости удельной вязкости от состава дает правильное представление о совместимости и позволяет довольно тонко различать особенности молекулярного взаимодействия в системе.

Выводы

1. На примере систем полиметилметакрилат — теломеры акрилового ряда показана справедливость оценки совместимости систем аморфных полимеров по изучению зависимости удельной вязкости раствора от состава.

2. Изменением характера межмолекулярных взаимодействий изучаемых систем за счет изменения молекулярного веса теломеров, величины их алкильных радикалов и характера концевых групп, показано влияние этих факторов на совместимость системы.

Научно-исследовательский институт
хлороганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
15 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dobry, T. Boyer — *Kowenoki, J. Polymer Sci.*, **2**, 90, 1947.
2. С. С. Вояцкий, А. Д. Зайончковский, Р. А. Резникова, *Коллоидн. ж.*, **18**, 515, 1956.
3. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, *Докл. АН СССР*, **160**, 154, 1965.
4. L. H. Cragg, C. C. Bigelow, *J. Polymer Sci.*, **16**, 177, 1955.

УДК 678.664:678.01:53

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Пилюгина

Специфической чертой строения полиуретанов является наличие в линейной полимерной цепочке участков, образованных молекулами гликоля или олигомерного полиэфира, и участков, образованных дизоцианатной компонентой. Наличие в цепи участков различной гибкости — гибких отрезков гликолевой компоненты, содержащей атомы кислорода в цепи, и жестких участков с уретановыми группами, способными к образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей, должно отличать свойства таких молекул в растворе от свойств большинства линейных полимеров. Между тем, свойства разбавленных растворов полиуретанов изучены очень мало, и детальные сведения о гибкости их цепей отсутствуют. Распространенные представления о том, что гибкость полиуретановых цепей определяется гибкостью олигомерной полиэфирной компоненты требует экспериментального подтверждения и прежде всего, рассмотрения вопроса о гибкости олигомерных молекул, занимающих промежуточное место между низко- и высокомолекулярными соединениями.

Цель этой работы — исследование некоторых свойств разбавленных растворов ряда низкомолекулярных предполимеров для определения гибкости их молекул.

Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были взяты 5 образцов предполимеров, полученных на основе полидизтиленгликольадипината с молекулярным весом 4100 и толуилендиазоцианата. Предполимеры были получены при различных соотношениях компонентов, взятых для их синтеза, и различались как по молекулярному весу, так и по мольному содержанию уретановых групп в цепочке предполимера. Подробная характеристика исследованных образцов приведена в работе [1]. Для выбранных образцов на фотоэлектрическом нефелометре [2] был определен молекулярный вес M_w , и на капиллярном вискозиметре Убеллоде измерена характеристическая вязкость растворов $[\eta]$. Молекулярные веса определяли в ацетоне при 20°. Инкремент показателя преломления предполимеров в ацетоне $d_n/dc = 0,108$ для $\lambda = 5460 \text{ Å}$. Характеристическая вязкость определена в бензole и ацетоне при 20°.