

зации, то наблюдается уменьшение доли стирола в сополимере и состав его все больше приближается к равномолярному. Если же это избыток стирола, то по мере израсходования эфира происходит образование полистирольных звеньев в молекуле и в среднем на одну молекулу эфира может приходиться несколько молекул стирола. То же самое наблюдается при сополимеризации других малеинатов со стиролом, когда его относительная активность (r_1) меньше единицы (то есть имеется стремление к чередованию мономеров [12]).

Выводы

Определены относительные активности пар мономеров: стирол — монобутилмалеинат и стирол — монооктилмалеинат и установлено, что найденная экспериментально зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и глубины превращения хорошо описывается уравнением состава.

Получение сополимеров равномолярного состава может быть достигнуто только в том случае, если сополимеризация проводится при избытке малеинатов (при постепенном добавлении стирола).

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
8 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Steinach, Chem. Abstrs., **60**, 3103, 1964.
2. Пат. США 2630416, 1953, РЖХим, 13831П, 1954.
3. Авт. свид. 181289, 1964; РЖХим, 6С284П, 1967.
4. Франц. пат. 1124128, 1956; РЖХим, 17609П, 1959.
5. Англ. пат. 701992, 1954; Paint manufact., **24**, 134, 1954.
6. K. D. Dennis, Ch. E. Lyons, D. Spiekerman, Offic. Digest., **33**, 378, 1965.
7. R. G. Heiligtman, E. E. Mc Sweeney, Chem. Abstrs., **46**, 3322, 1952.
8. Г. Ф. Филиппычев, О. Е. Кузьмичева, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 1, 7.
9. H. Plimmege, J. oil Col. Chem. Assoc., **32**, 99, 1949.
10. M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
11. Л. М. Гиндич, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947.
12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.

УДК 678.01:53

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ОТ СОСТАВА В СОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский

В настоящее время опубликовано лишь несколько работ, в которых приведены данные о зависимости температуры стеклования (T_c) смесей высокомолекулярных веществ от их состава [1]. В частности, авторы работы [2] исследовали смеси эластомеров методами диэлектрических и механических потерь и пришли к выводу, что T_c смеси СКН-18 — СКН-40 линейно зависит от весового соотношения компонентов, в то время как у смеси СКН-40 — полихлоропреновый каучук (ПХПК) линейная зависимость отсутствует. При изучении смесей изотактического и синдиотактического полиметилметакрилатов и смесей полизопропилакрилата с полизопропилметакрилатом дилатометрическим методом также была получена нелинейная зависимость T_c от состава смеси [3]. В работе [4] резкая нелинейность изменения T_c с составом обнаружена при изучении смесей бутадиеновых каучуков методом радиотермолюминесценции (РТЛ).

В настоящей работе методом РТЛ, чувствительность которого позволяет определять даже незначительные изменения T_c , исследованы пять совместимых смесей на основе эластомеров: СКД — СКБ-30, СКД — СКБ-60, СКД — СКБМ-50, НК — СКБ-30, СКИ — СКБ-30.

Смешение эластомеров проводили на вальцах при 25°; время смешения 15 мин. Установлено, что дальнейшее смешение как при нормальной, так и при повышенной температурах, а также выдержка смесей при различных температурных режимах не приводит к изменению положения T_c .

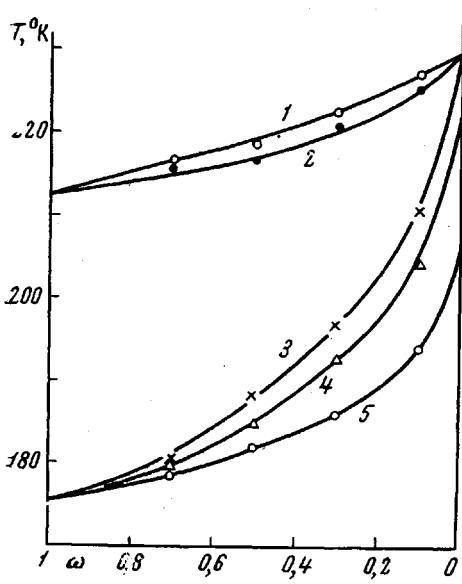


Рис. 1

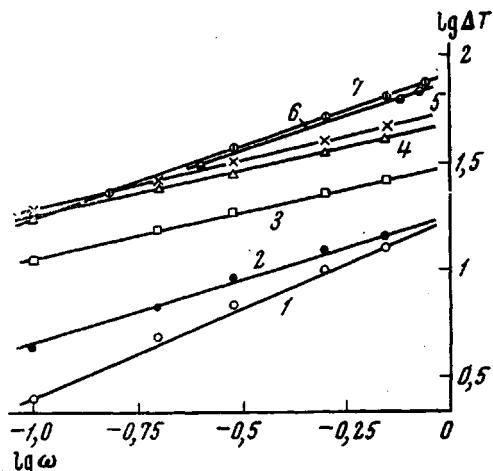


Рис. 2

Рис. 1. Изменение температуры стеклования смесей полимеров в зависимости от весовой доли второго компонента:

1 — СКБ-30 + НК; 2 — СКБ-30 + СКИ; 3 — СКБ-30 + СКД; 4 — СКБ-60 + СК; 5 — СКБМ-50 + СКД

Рис. 2. Изменение температуры стеклования смесей полимеров в зависимости от весовой доли второго компонента в координатах $\lg \Delta T - \lg \omega$:

1 — СКБ-30 + НК; 2 — СКБ-30 + СКИ; 3 — СКБМ-50 + СКД; 4 — СКБ-60 + СКД; 5 — СКБ-30 + СКД; 6 — синдиотактический полиметилметакрилат + изотактический полиметилметакрилат; 7 — полизопропилметакрилат + полизопропилакрилат

Зависимость T_c от состава для всех исследованных смесей резко отлична от линейной и имеет один и тот же характер — по аналогии с низкомолекулярными пластификаторами наиболее резкое снижение T_c наблюдается при введении сравнительно небольших количеств пластификатора (рис. 1). Если представить полученные данные в координатах $\lg \Delta T - \lg \omega$, то для всех систем зависимость выражается прямой линией (рис. 2):

$$\lg \Delta T = C_1 \lg \omega + C_2,$$

где ΔT — снижение температуры стеклования; ω — весовая доля высокомолекулярного пластификатора; C_1 — величина постоянная для данной пары полимеров; $C_2 = \lg \Delta T_0$; ΔT_0 — разность T_c исходных компонентов.

Аналогичной зависимости подчиняется изменение T_c с составом для смесей синдиотактического и изотактического полиметилметакрилатов и смесей полизопропилакрилата с полизопропилметакрилатом (рис. 2), которое, как было показано в работе [3], не удается аппроксимировать с помощью уравнений Гордона — Тейлора [5] и Фокса [6].

Значения постоянных C_1 и C_2 для всех изученных нами смесей приведены в таблице. Очевидно, что линейной зависимости T_c смеси от состава соответствует только тот случай, когда $C_1 = 1$.

Значения C_1 и C_2

Смесь полимеров	C_1	C_2
СКБ-30 + НК	0,84	1,22
СКБ-30 + СКИ	0,57	1,22
СКБ-30 + СКД	0,44	1,73
СКБ-60 + СКД	0,44	1,67
СКБМ-50 + СКД	0,44	1,46
Полизопропилметакрилат + полизопропиляк- рилат	0,65	1,94
Синдиотактический полиметилметакрилат + изо- тактический полиметилметакрилат	0,65	1,89

Из результатов, приведенных выше, видно, что СКИ и НК, температуры стеклования которых равны, оказывают резкое пластифицирующее действие на СКБ-30: СКИ снижает T_c СКБ-30 в большей степени, чем НК.

Выводы

Методом радиотермолюминесценции исследована зависимость температуры стеклования от состава пяти совместимых смесей полимеров: СКД — СКБ-30, СКД — СКБ-60, СКД — СКБМ-50, СКИ — СКБ-30 и НК — СКБ-30. Установлено, что во всех случаях эта зависимость отлична от линейной и имеет один и тот же характер. Предложено уравнение, связывающее изменение температуры стеклования с составом в совместимых смесях полимеров. Справедливость предложенной зависимости показана на примере семи совместимых систем.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
2. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 1047, 1964.
3. S. Krause, N. Roman, J. Polymet Sci., A3, 1631, 1965.
4. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданская, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 162, 370, 1965.
5. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493, 1952.
6. T. G. Fox, Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123, 1956.

УДК 678.01:53:678.742

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

В. И. Герасимов, Ю. И. Котов, Д. Я. Цванкин

Пленки полиэтилена (ПЭ), полученные путем экструзии, обладают своеобразной текстурой кристаллитов. Если в большинстве ориентированных образцов оси макромолекул направлены вдоль оси текстуры, то в пленках ПЭ, полученных в процессе экструзии, вдоль оси экструзии лежит направление, близкое к оси *a* кристаллитов.