

циатора использовали перекись бензоила в количестве 0,5% от суммарного веса мономеров.

Опыты, результаты которых приведены в табл. 3, проводили в запаянных ампулах емкостью 50 мл, продутых азотом. Полимеры подвергали длительной экстракции (несколько дней) бензолом в аппарате Сокслета и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Спектры ЯМР снимали на приборе JNM-3H-60 с рабочей частотой 60 МГц при 60° в 10%-ных растворах полимеров в D₂O. В качестве внутреннего эталона применяли тексаметилдисилоксан.

Съемку ИК-спектров проводили на спектрометре UR-10 в области 400—3600 см⁻¹, запрессовывая полимеры в таблетки с KBr по обычной методике.

Выводы

На примере свободно-радикальной полимеризации акриловой кислоты в присутствии винильных эфиров и CCl₄ показана возможность широкого регулирования молекулярного веса при полимеризации мономера с высокой константой роста цепи путем добавления мономера, характеризующегося высокой константой передачи цепи.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, С. А. Волгина, Л. И. Василенко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1914.
2. Е. Ц. Чуковская, А. А. Камышова, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 461.
3. С. А. Волгина, Ю. Г. Кряжев, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1154. 1965.
4. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 224.

УДК 541.6:620.183

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*A. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман,
С. С. Волоцкий*

В работе [1] методом электронной микроскопии было показано, что при контакте двух несовместимых полимеров может иметь место локальная диффузия, в результате чего между полимерами образуется переходный слой, равновесная толщина которого зависит от природы полимеров.

Совершенно очевидно, что установленные закономерности формирования переходного слоя между полимерами должны сохраняться и в смесях полимеров. Данная работа посвящена исследованию структуры смесей несовместимых полимеров.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись смеси полистирола (ПС) эмульсионной полимеризации ($M = 4 \cdot 10^5$) с бутадиенстирольным сополимером СКС-85 ($M = 6,4 \cdot 10^4$) в соотношениях 1 : 1 и 1 : 5. Смеси изготавливали двумя способами — из растворов и смешением на вальцах. По первому способу смешивали 5%-ные растворы полимеров в толуоле, и из смеси растворов получали пленки толщиной 0,5 мм, которые затем высушивали до постоянного веса при комнатной температуре. По второму способу полимеры смешивали на вальцах при 80—90°, причем ПС вводили в СКС-85 в виде порошка с диаметром частиц не более 60 мк. Из полученной смеси прессовали пластины толщиной 1 мм при 140° и давлении 50 кГ/см².

К статье А. Н. Каменского и др.

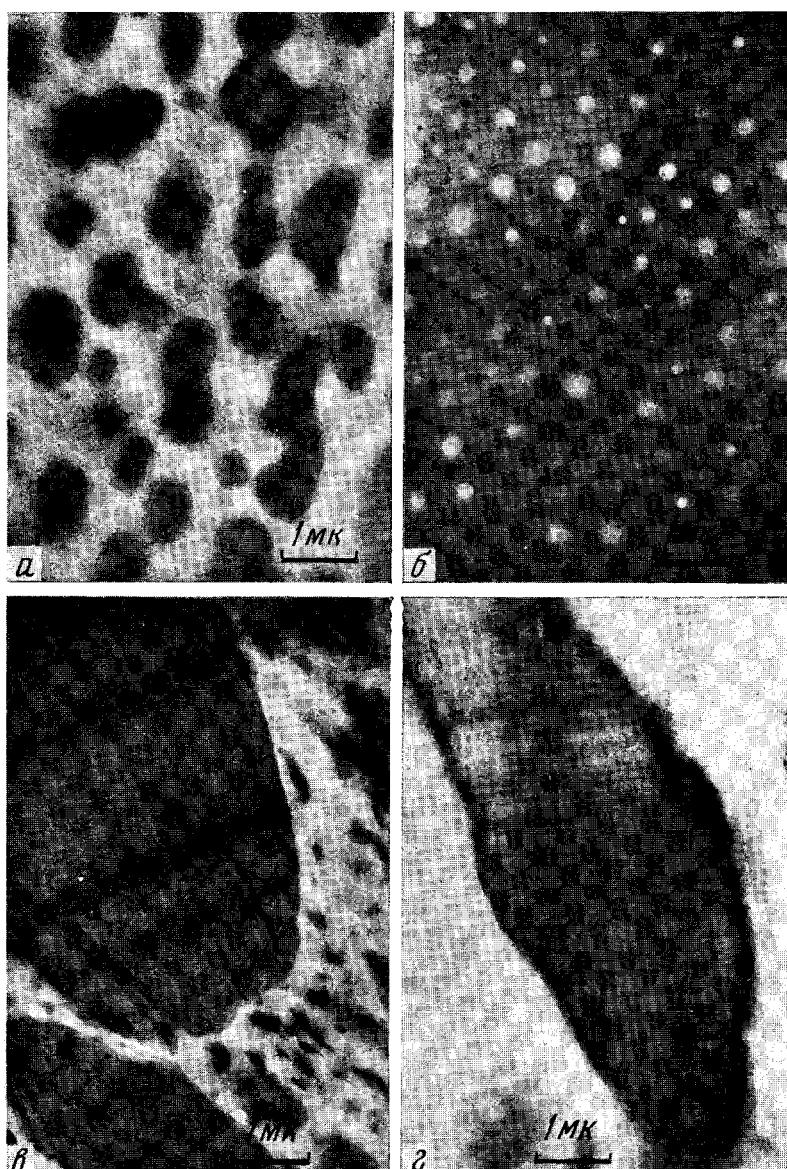


Рис. 1. Электронные микрофотографии смесей ПС и СКС-85:
а — полученных из раствора (1 : 1); б — полученных из раствора (6% СКС-85);
в — полученных смещением на вальцах после прессования 10 мин.; г — то же,
90 мин.

В работе исследовали совместимость полимеров, структуру и плотность смесей. Кроме того, проводили исследование смесей методом дифференциального термического анализа (ДТА) *.

Качественно совместимость полимеров оценивали по устойчивости растворов смесей полимеров в толуоле и методом дилатометрии. Растворимость полимеров определяли измерением оптической плотности пленок, полученных из раствора смесей полимеров [2], а также методом электронной микроскопии. Плотность смесей измеряли методом гидростатического взвешивания с точностью $\pm 0,005 \text{ г}/\text{см}^3$. Термограммы ДТА снимали на пиromетре Курнакова, скорость нагрева составляла 5 град/мин. Структуру смесей исследовали на электронном микроскопе «Tesla». Препараторы готовили либо методом образования ультратонких срезов, либо путем образования ультратонких пленок из раствора на поверхности воды; толщина препаратов в обоих случаях не превышала 600—800 Å.

Результаты и их обсуждение

Смесь растворов ПС и СКС-85 (1 : 1) в толуоле не расслаивалась на две фазы даже при концентрации 7 %. Однако пленка, полученная из этой смеси, была мутная, что свидетельствует о расслаивании смеси этих полимеров в результате повышения концентрации при испарении растворителя.

Гетерогенность пленки подтверждается также электронно-микроскопическим исследованием (рис. 1, а). На микрофотографии видны темные частицы ПС, диспергированные в непрерывной фазе СКС-85. Межфазная граница между полимерами размыта. О фазовой неоднородности пленки говорят также результаты дилатометрического исследования. На кривой зависимости линейного расширения от температуры пленки смеси ПС—СКС-85, полученной из раствора (рис. 2), видны три перегиба при 28, 53 и 86°, которые соответствуют температурам стеклования отдельных фаз. Температуры 86 и 28° отвечают температурам стеклования чистых ПС и СКС-85, а температура 53° свидетельствует, очевидно, о наличии в смеси полимеров третьей фазы. Если считать, что температура стеклования смеси пропорциональна объемной концентрации полимера [3], то можно прийти к выводу, что третья фаза является истинным раствором ПС и СКС-85 приблизительно в равных соотношениях.

Для того чтобы определить, за счет чего в смеси образуется истинный раствор полимеров, определяли взаимную растворимость полимеров. Растворимость СКС-85 в ПС по методу светорассеяния составляет 6 %. Однако исследование растворимости методом электронной микроскопии, показало, что пленка ПС, содержащая 6 % СКС-85, является гетерогенной (рис. 1, б). На микрофотографии отчетливо видно, что пленка состоит из двух фаз — из непрерывной фазы ПС и частиц СКС-85 диаметром до 0,25 мк. При уменьшении концентрации СКС-85 размер частиц уменьшается, и при 3 % пленка смеси при наблюдении в электронном микроскопе выглядит такой же гомогенной как и пленка чистого ПС. Поэтому можно считать, что растворимость СКС-85 в ПС составляет не более 3 %. Растворимость ПС в СКС-85, определенная методом электронной микроскопии, также составляет не более 3 %.

Таким образом, истинная взаимная растворимость ПС и СКС-85 составляет небольшую, но вполне определенную величину. Поэтому остается предположить, что третья фаза с температурой стеклования 53° представ-

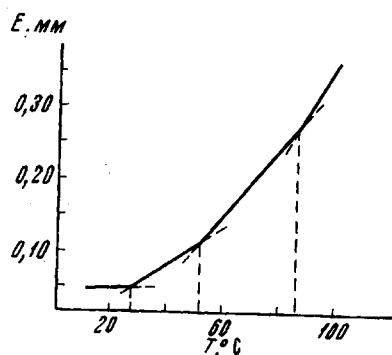


Рис. 2. Кривая линейного расширения пленки смеси ПС и СКС-85 (1 : 1), полученной из раствора, в зависимости от температуры

* Авторы выражают свою признательность Ю. Г. Оганесову за проведение ДТА.

ляет собой суммарный объем переходного слоя между фазами, образованный за счет взаимной локальной диффузии участков макромолекул обоих полимеров. Равновесная толщина этого слоя для данной пары полимеров составляет около 800 Å [4]. Если учесть небольшой размер частиц в смеси (рис. 1, а), то переходный слой может составлять значительную часть объема всей смеси [1]. Измерение плотности смесей, полученных из раствора, показало, что эта плотность ниже аддитивной. Это можно объяснить

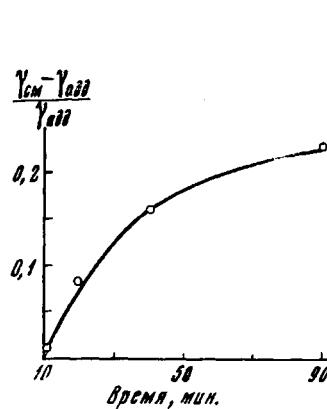


Рис. 3

Рис. 3. Кривая изменения плотности смеси ПС и СКС-85 (1:1), полученной смешением на вальцах, от продолжительности прессования

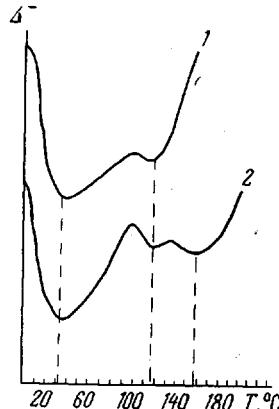


Рис. 4

Рис. 4. Термограммы смеси ПС и СКС-85 (1:1), полученной смешением на вальцах; время прессования 10 мин. (1) и 90 мин. (2)

тем, что переходный слой в этом случае имеет меньшую плотность упаковки макромолекул по сравнению с чистыми полимерами.

Смесь ПС — СКС-85 (1:5), полученная смешением на вальцах с последующим прессованием, также имела гетерогенную структуру. На рис. 1, в приведена электронная микрофотография ультратонкого среза смеси, прессованной 10 мин., на которой видны частицы полистирола в непрерывной фазе СКС-85; граница между полимерами довольно резкая. С увеличением времени прессования на межфазной границе наблюдается образование темной полосы (рис. 1, г), представляющей, очевидно, слой с повышенной плотностью упаковки полимерных цепей. Образование аналогичного переходного слоя на границе контакта совместимых и несовместимых полимеров наблюдалось нами неоднократно [1] и было объяснено односторонней диффузией. В данном случае переходный слой также образуется за счет односторонней диффузии СКС-85 в ПС [4], так как подвижность сегментов СКС-85 при температуре прессования выше, чем ПС. Рост толщины переходного слоя имел место при увеличении времени прессования до 90 мин., после чего толщина переходного слоя не изменялась, очевидно, вследствие того, что глубина диффузии достигала равновесного значения. Приближенные измерения плотности переходного слоя на микрофотографиях [4] показали, что увеличение плотности может составлять до 20%. С увеличением продолжительности прессования наблюдается также рост плотности смеси полимеров по сравнению с аддитивной величиной (рис. 3).

Образование в смеси слоя с повышенной плотностью упаковки подтверждается также методом ДТА. На рис. 4 приведены термограммы смесей, прессованных 10 мин. (кривая 1) и 90 мин. (кривая 2). Кривая 1 имеет два эндотермических пика при температурах около 36 и 115°, соответствующих расстекловыванию частиц СКС-85 и ПС. Это подтверждает гетерогенность смеси. На кривой 2, кроме пиков, отвечающих исходным полимерам, появляется еще один эндотермический пик при температуре 160°, что

говорит о наличии в смеси третьей фазы, имеющей более высокую температуру стеклования, чем исходные полимеры. По-видимому, этой фазой является переходный слой, который имеет более высокую температуру стеклования за счет повышенной плотности упаковки сегментов макромолекул.

Выводы

1. Проведено исследование структуры смесей полистирола с бутадиен-стирольным сополимером СКС-85.

2. Показано, что смесь состоит из трех фаз — чистых полимеров (или их растворов друг в друге) и переходного слоя, структура которого зависит от способа получения смеси.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
18 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., **7**, 696, 1965; **A11**, 402, 1969.
 2. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., **30**, 255, 1968.
 3. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский. Докл. АН СССР, **73**, 967, 1950.
 4. А. Н. Каменский, Диссертация, 1969.

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ АЛКИЛФЕНИЛСИЛСЕКВИОКСАНОВ РЕАКЦИЕЙ ДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИИ

К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, Е. А. Астапов

В последнее время полифенилсилесквиоксаны лестничного строения привлекают большое внимание [1–3].

В работе [4] было показано, что реакция дегидроконденсации в присутствии гидроокиси калия сопровождается взаимодействием групп Si—H и Si—OH с образованием силоксановых связей.

В настоящей работе сделана попытка использовать эту реакцию для синтеза алкилфенилсилесквиоксанов. В качестве исходных реагентов были взяты *цис*-1, 3, 5, 7-тетрагидрокси-1, 3, 5, 7-тетрафенилциклотетраси-локсан (I) и тетраметилициклотетрасилюксан (II).

Реакцию проводили по схеме

