

молекул в структурах, показанных на рис. 3, располагаются, очевидно, в плоскостях, параллельных осям данных структур и перпендикулярных к плоскости подложки, и наклонены к плоскости подложки под некоторым углом.

Таким образом, несмотря на сходство морфологических структур, полученных нами и приведенных в работах [5—7], имеет место различие в направлениях осей молекул относительно направления осей исследуемых структур. Одной из причин такого несовпадения результатов может являться деформация наших структур в процессе испарения растворителя, поскольку условия их получения отличались от условий получения ранее исследованных структур.

Выводы

1. Показано, что при испарении тонких слоев раствора полиэтилена низкого давления в *n*-ксилоле, нанесенного на твердую подложку, образуются структуры типа «шиш-кебаб» или типа сросшихся сферолитов в зависимости от концентрации раствора.

2. Методом электронной дифракции установлено, что оси *b* элементарных ячеек полиэтилена в исследованных структурах располагаются преимущественно перпендикулярно осям данных структур и находятся в плоскости подложки.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1715, 1960.
2. D. A. Blackader, H. M. Schleinitz, Nature, 200, 778, 1963.
3. H. B. van Heijde, Nature, 199, 798, 1963.
4. P. H. Lindenmeyer, SPE Transactions 4, 1, 1964.
5. H. D. Keith, F. J. Padden, R. G. Vadimsky, J. Appl. Phys., 37, 4027, 1966.
6. A. J. Pennings, A. M. Kiel, Kolloid-Z., 205, 160, 1965.
7. P. H. Lindenmeyer, SPE Transactions, 4, 157, 1964.
8. Л. Н. Расповов, И. Н. Мусаэлян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., 7, 1301, 1965.

УДК 678.74:66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА И СТИРОЛА С ГОМОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА

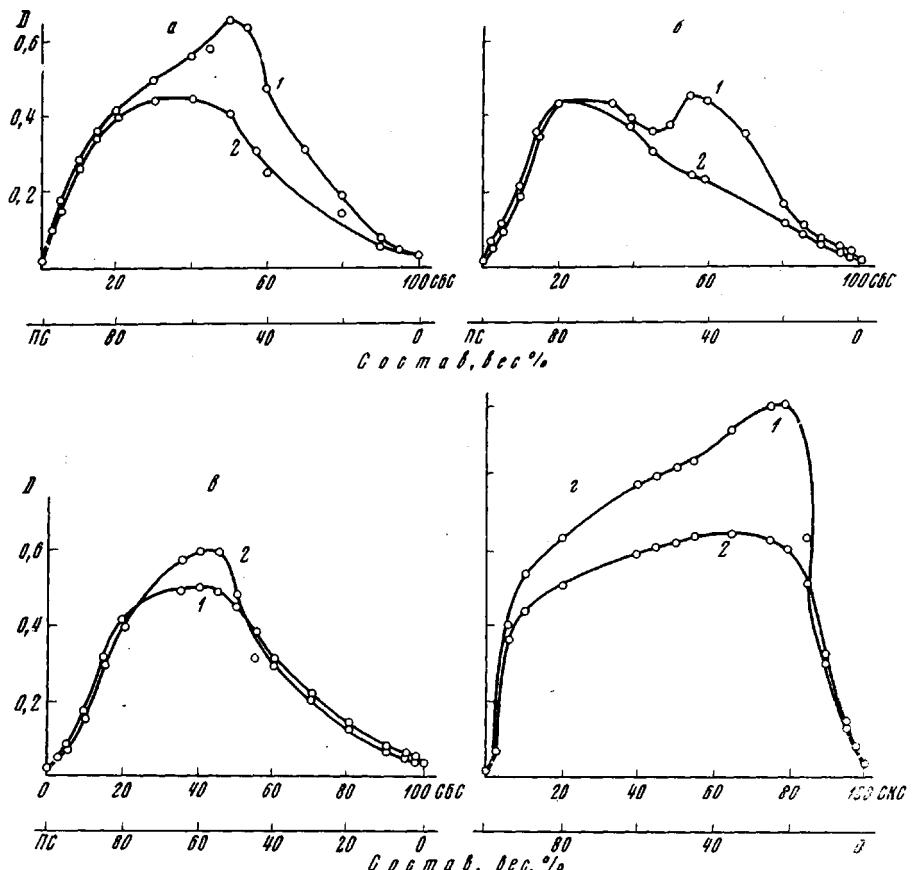
*М. С. Акушин, В. С. Ткачева, Б. В. Андрианов,
М. С. Варданян, В. А. Газин, Г. И. Файдель,
Д. О. Зисман, Г. Г. Завьялова*

Для двух полимеров с различной химической структурой характерна несовместимость как в растворе [1—3], так и в твердом состоянии [4—6], что затрудняет получение полимерных смесей, обладающих ценными свойствами.

Добавлением блок- и привитых сополимеров к соответствующим гомополимерам можно получить изотропные и гомогенные смеси [7], благодаря чему при смешивании соответствующего блок-сополимера и двух несовместимых гомополимеров достигается совместимость [8, 9].

Экспериментальная часть

Ввиду отсутствия систематического изучения влияния химического состава и структуры на совместимость блок-сополимеров с гомополимерами мы исследовали системы полистирол (ПС) — термопластичный трехблочный сополимер бутадиена и стирола типа СБС [10] с различным содержанием связанного стирола (40, 50, 60%), а также полистирол — статистический бутадиенстирольный каучук (СКС), с содержанием связанного стирола 50%.



Зависимость оптической плотности (D) пленок от состава композиций ПС — СБС (a, b, c) и ПС — СКС (d)

Содержание связанного стирола: a — 40, б — 50, в — 60, г — 50%; 1 — до термообработки,
2 — после термообработки

Совместимость компонентов оценивали по помутнению пленок [9, 11] из полимерной смеси.

В процессе работы использовали блочный полистирол марки Д с молекулярным весом 243 000 и сополимеры бутадиена со стиролом, предварительно очищенные [10] от гомополимера стирола, с характеристической вязкостью в толуоле при 25° $[\eta] = 1,50$.

Пленки толщиной 15 μm получали следующим образом: смесь полимеров взвешивали и растворяли в летучем растворителе (хлороформе), концентрация раствора 2,5%. Тип растворителя не оказывает существенного влияния на внешний вид пленок [8]. Раствор равномерно наносили на оптические стекла со строго горизонтальной поверхностью. Испарение хлороформа в течение 4-х суток проходило при комнатной температуре, нормальному давлении и слабой вентиляции; измеряли оптическую плотность (рисунок, кривые 1).

Для более полного удаления растворителя и достижения фазового равновесия пленки выдерживали в термощкафу при 110° в течение 60 час., и вновь определяли оптическую плотность (рисунок, кривые 2). При дальнейшем термостатировании заметных изменений в пленках не наблюдали.

Оптическую плотность измеряли на фтоэлектрическом калориметре ФЭК-56 (светофильтр № 3).

Обсуждение результатов

Переход от прозрачных пленок к сильно мутным при изменении соотношения компонентов происходит постепенно через область составов, в которой пленки имеют слабую мутность.

Появление мутности указывает на несовместимость ПС и сополимеров бутадиена со стиролом в исследуемом интервале концентрации (от 2,5 до 97,5% каждого из компонентов).

На рисунке, а — г представлены кривые изменения оптической плотности пленок в зависимости от соотношения компонентов для двух систем ПС — СБС и ПС — СКС.

Для всех композиций наблюдается экстремальная зависимость оптической плотности от состава. Все точки кривых расположены выше значений оптической плотности пленок из исходных компонентов.

Для композиций ПС : СБС с содержанием связанного стирола 40% (рисунок, а) оптическая плотность достигает максимального значения (0,66) при соотношении компонентов 50 : 50, после термостатирования пленки становятся более прозрачными. Максимум оптической плотности снижается до 0,45 и смещается в область ПС : СБС — 60 : 40.

Для системы ПС : СБС с содержанием связанного стирола 60% (рисунок, в) наибольшие значения оптической плотности отмечены при соотношении 60 : 40 (0,498).

После достижения фазового равновесия пленки становятся более мутными, особенно при увеличении содержания ПС от 50 до 70%, и оптическая плотность возрастает до 0,6 при том соотношении полимеров, что и на кривой 1.

Для композиции на основе СБС с содержанием связанного стирола 50% (рисунок, б) на кривой оптическая плотность — состав получены три экстремальные точки: два максимума при соотношениях ПС : СБС — 80 : 20 и 45 : 50 (0,435) и один минимум при соотношении 55 : 45 (0,356).

После длительного нагревания пленок максимум (45 : 55) и минимум (55 : 45) на кривой 1 исчезают, а значение максимума (80 : 20) остается неизменным.

Следует отметить, что независимо от содержания связанного стирола в блок-сополимере при незначительном увеличении содержания СБС в системах (от 2,5 до 20,0%) показатель оптической плотности резко возрастает, но в отличие от других композиций, после термообработки остается неизменным, что свидетельствует о достижении фазового равновесия двух несовместимых систем сразу же в процессе совмещения.

Таким образом, если принять показатели оптической плотности за меру несовместимости, то по результатам исследований можно сказать, что системы с содержанием СБС от 2,5 до 97,5% независимо от содержания связанного стирола в СБС одинаково несовместимы с гомополимером стирола.

При более низких концентрациях наилучшая совместимость отмечается у ПС с СБС, содержащим 50% связанного стирола, особенно в системах, содержащих от 40 до 60% ПС, представляющих наибольший практический интерес.

Исследования системы ПС — СКС (50% связанного стирола) (рисунок, г) показали, что максимальное значение оптической плотности (0,971) при соотношении ПС : СКС — 20 : 80 (кривая 1) в 1,5—2,0 раза превышает наибольшее значение оптической плотности указанных ранее систем. После термообработки пленки становятся более прозрачными. Однако интервал соотношений компонентов, для которых характерна мутность, близкая к максимальной, значительно шире, а величина оптической плотности выше соответствующих значений всех ранее рассмотренных систем.

Выводы

1. Блок-сополимеры бутадиена со стиролом обладают значительно большей совместимостью с гомополимером стирола по сравнению со статистическим бутадиенстирольным каучуком.

2. По совместимости с полистиролом (ПС) блок-сополимеры СБС в зависимости от содержания связанного стирола можно расположить в ряд:

$$\text{СБС(50\%)} > \text{СБС(40\%)} > \text{СБС(60\%)}$$

3. В системах СБС — ПС с содержанием СБС от 2,5 до 20% фазовое равновесие двух несовместимых систем достигается сразу же в процессе смешения.

4. В композициях СБС (50%) — ПС и СБС (40%) — ПС, содержащих СБС более 20%, наблюдается уплотнение, в то время как в СБС (60%) — ПС наблюдается расслоение компонентов.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Hugues, G. E. Britt, J. Appl. Polymer Sci., 5, 337, 1961.
2. R. I. Kerr, R. I. Slocumbe, J. Polymer Sci., 15, 183, 1955.
3. R. I. Kerr, R. I. Slocumbe, J. Polymer Sci., 21, 19, 1956.
4. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Коллоидн. ж., 17, 3, 1955.
5. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Коллоидн. ж., 18, 257, 1956.
6. A. G. Shvarts, Kolloid-Z, 18, 755, 1956.
7. Анг. пат. 870650, 1963.
8. G. Riess, I. Kohler, C. Tournut, A. Banderet, Makromolek. Chem., 101, 58, 1967.
9. И. Мадленов, G. R. Acad. Bulg. Sci. natur, 14, 615, 1961.
10. Н. Ф. Ковалев, А. А. Коротков, Каучук и резина, 1967, № 12, 6.
11. И. Мадленов, П. Николинский, С. Васильева, G. R. Acad. Bulg. Sci. natur., 16, 837, 1963.

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

B. A. Точин, D. N. Сапожников, B. Г. Никольский

Изменение структуры полимеров в процессе деформации неоднократно привлекало внимание исследователей. В первую очередь это связано с использованием полимерных материалов в условиях значительных механических напряжений. В настоящей работе методом радиотермолюминесценции (РТЛ) [1] исследована температура стеклования полиэтиленовых пленок, ориентированных при разных температурах.

Пленки полиэтилена высокого давления (ПЭВД) толщиной 0,2 мм предварительно прогревали в течение 10 мин. при 365° К. Прогретые пленки помещали в воду или в водный раствор NaCl и вытягивали до стадии образования шейки при фиксированной температуре из интервала 255—365° К. Время вытяжки составляло 15—20 сек. Образцы вырезали из шейки при комнатной температуре, откачивали до 10⁻³ мм и затем исследовали методом РТЛ по обычной процедуре: облучали у-лучами до дозы 1 Mrad при 77° К и нагревали со скоростью 10—12 град/мин. Для регистрации термолюминесценции использовали установку, описанную в работе [1]. Относительная точность определения температуры структурных переходов составляла 0,5°.

На рис. 1 (кривая 1) приведена кривая РТЛ нерастянутого образца ПЭВД. Пик свечения с максимумом при 232° К определяется процессом β-релаксации. Температура максимума этого пика принимается обычно