

чен в полимерную цепь лишь в виде одиночных звеньев. Между тем ХГМВП образует последовательности значительной величины. С повышением содержания ВА в мономерной смеси состав сополимера меняется в основном за счет увеличения числа одиночных звеньев ВА.

При сополимеризации ВА с ХГМВП в присутствии ТАМ удалось получить сополимеры различного состава, содержащие до 30 мол. % ВА.

Выводы

1. Изучение сополимеризации винилацетата (ВА) с хлоргидратом 2-метил-5-винилипирива (ХГМВП) в присутствии триацетилацетоната марганца (ТАМ) показало, что процесс протекает с большой скоростью уже при температурах 0–25°. Энергия активации реакции 16 ккал/моль.

2. Вычисленные константы сополимеризации r_1 и r_2 , хотя и свидетельствуют о значительном изменении активности ВА за счет комплексообразования с ТАМ и метилвинилипирива с HCl, но все же определяют преимущественное включение в цепь сополимера многих звеньев ХГМВП и содержание лишь одиночных звеньев ВА.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
31 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Lewis, I. Lang, J. Polymer Sci., 54, 411, 1962.
2. В. Г. Каркозов, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., А10, 835, 1968.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, И. И. Дувакина, Высокомолек. соед., А10, 1806, 1968.
4. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1967, стр. 138.
5. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., Б11, 794, 1969.
6. Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя, А. Ф. Николаев, Ж. прикл. химии, 44, 2056, 1971.

УДК 541.64:536.58

О ВЛИЯНИИ СОСТАВА СМЕСЕЙ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРУ ХРУПКОСТИ

В. В. Казанцева, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский

Ранее [1] на примере полиэтилентерефталата и поликарбоната нами было показано, что температура хрупкости аморфно-кристаллического полимера закономерно возрастает с увеличением степени кристалличности.

Таким образом было показано, что хрупкость аморфно-кристаллического полимера не обязательно появляется при его температуре стеклования, как это следовало из работ [2, 3].

Представляло интерес проверить справедливость выводов, сделанных в работе [1] не на полимере одного и того же химического строения (по разной степени кристалличности), а на смесях двух полимеров, находящихся в разных фазовых состояниях. Иными словами, интересно было проследить, как меняется температура хрупкости T_{cr} образцов с разным содержанием аморфной и кристаллической фаз.

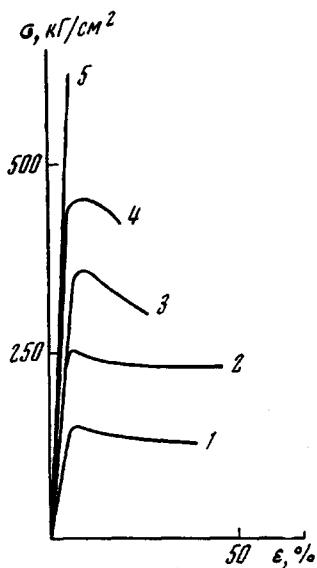


Рис. 1

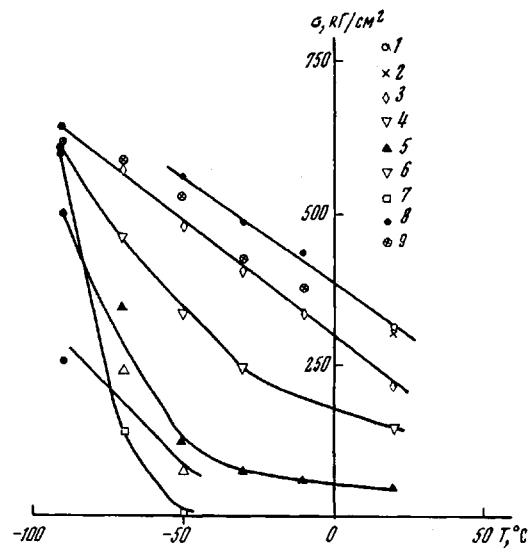


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения образцов смеси состава 25 % ПИБ + 75 % ПЭ при 20 (1); -30 (2); -50 (3); -70 (4) и -90° (5). Скорость растяжения 0,0674 мм/сек

Рис. 2. Температурные зависимости предела вынужденной высокоэластичности и хрупкой прочности для образцов смесей ПЭ и ПИБ. Соотношения ПЭ : ПИБ: 1 — чистый ПЭ; 2 — 95 : 5; 3 — 90 : 10; 4 — 75 : 25; 5 — 50 : 50; 6 — 25 : 75 и 7 — чистый ПИБ; 8 — крупкий разрыв для составов смесей 1,3—7; 9 — для 2

В качестве объекта исследований были выбраны аморфный полизобутилен (ПИБ) и кристаллический полистилен (ПЭ), из которых готовили смеси различного состава. Смеси готовили растворением соответствующих количеств того и другого полимера в декалине при нагревании до 130° и последующим быстрым осаждением смеси в ацетон. Полученную смесь сушили на воздухе при 100° в течение 10 час., а затем в вакууме (1 мм) при 80—90° в течение 2 суток. Для получения сравнимых результатов исходные полимеры (ПЭ и ПИБ) также переосаждали из декалина с последующей сушкой на воздухе и в вакууме.

Были приготовлены смеси следующих составов (ПИБ : ПЭ): 75 : 25; 50 : 50; 25 : 75; 90 : 10 и 95 : 5. Из полученных смесей прессовали пленки при 145°, $P = 50 \text{ кг}/\text{см}^2$ при быстром охлаждении расплава (20 град/мин). Полученные пленки испытывали на одноосное растяжение на динамометре типа Поляни в интервале температур 20—-90° при скорости растяжения 0,0674 мм/сек. За температуру хрупкости принимали температуру, при которой образец не проявлял вынужденной высокоэластичности и разрушался при малых деформациях в данных условиях эксперимента.

На рис. 1 в качестве примера приведены диаграммы растяжения пленок, содержащих 3 вес. ч. ПЭ и 1 вес. ч. ПИБ. Видно, что почти во всем исследованном интервале температур разрушению образцов предшествует некоторая частично обратимая и частично вынужденная высокоэластическая деформация. Хрупкое разрушение наступает лишь при -90°. Аналогичные диаграммы растяжения были получены нами и для пленок всех остальных составов. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2 в виде зависимостей предела вынужденной высокоэластичности и предела хрупкой прочности от температуры для всех исследованных составов смесей. Видно, что прочность образцов уменьшается с увеличением содержания аморфного полимера (ПИБ), в то время как T_{xp} практически не зависит от его содержания вплоть до концентрации ПИБ, равной 10%. Это хорошо видно из рис. 3, а, на котором показана зависимость T_{xp} от состава смесей. В очень широком интервале концентраций ПИБ температура хрупкости остается постоянной и равной -90°, при содержании ПИБ

меньше 10% температура хрупкости резко возрастает.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что поведение механической смеси аморфного и кристаллического полимера разного химического строения существенно отличается от поведения аморфно-кристаллического полимера одного и того же химического строения (в последнем T_{xp} при уменьшении глубины кристаллизации убывает монотонно).

Объяснить это можно тем, что в случае аморфно-кристаллического образца при увеличении степени кристалличности возрастает число сегментов макромолекулы, включенных в кристаллические области, а следовательно, уменьшается их подвижность как в целом, так и в аморфных областях.

В случае механической смеси двух взаимно нерастворимых полимеров подвижность макромолекул каждого типа, определяемая их непосредственным окружением, не должна зависеть от содержания компонентов, поскольку они находятся в разделенных микрообъемах (микрогетерогенная несовместимость полимеров) [4–8]. Поэтому, пока в смеси имеется достаточное количество ПИБ (до 10%), деформирование может проявляться за счет деформации микрообластей, содержащих ПИБ, во всем интервале температур, в котором чистый ПИБ не обнаруживает хрупкости.

Другой причиной проявления больших деформаций образцов при небольших концентрациях ПИБ могло бы быть разрыхление упаковки макромолекул при формировании структуры полимерного тела, составленного из макромолекул двух сортов. Для проверки этого предположения рассчитаны коэффициенты упаковки *, которые являются мерой плотности упаковки макромолекул в полимерном теле. При этом, если коэффициент упаковки изменяется аддитивно при изменении концентрации компонентов в смеси, разрыхления или уплотнения упаковки макромолекул не происходит. Отрицательное отклонение от аддитивности соответствует разрыхлению, а положительное – уплотнению упаковки макромолекул.

Проведенные нами эксперименты и расчеты показали (рис. 3, б), что в пределах точности измерений коэффициенты упаковки изменяются аддитивно во всем интервале состава смесей.

Таким образом, хотя данные смеси являются микронесовместимыми, разрыхления упаковки макромолекул не происходит и появление больших деформаций этим объяснено быть не может. Потеря хрупкости связана лишь с возможностью деформирования аморфных микрообластей ПИБ даже при небольшом его содержании.

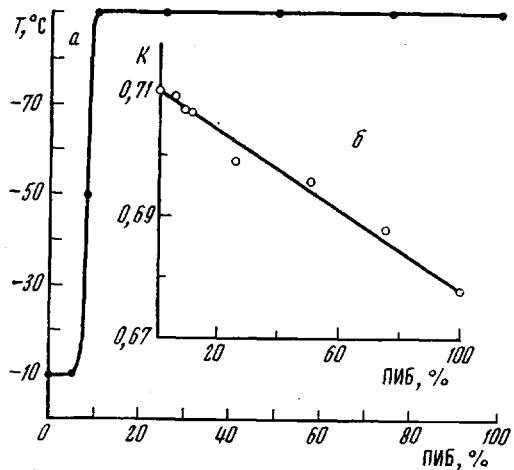


Рис. 3. Зависимость T_{xp} , смесей ПЭ с ПИБ (а) и коэффициентов упаковки макромолекул в смесях (б) от соотношения компонентов

* Коэффициент упаковки K [9] представляет собой отношение собственного объема атомов $\sum \Delta V_i$ к истинному мольному объему $K = \frac{\sum \Delta V_i}{M/d}$, где M – молекулярный вес повторяющегося звена полимера, d – его плотность.

Выходы

1. На примере смесей полиэтилена с полизобутиленом показано, что температура хрупкости смесей кристаллического и аморфного полимеров почти во всем интервале составов не зависит от содержания кристаллического компонента и определяется в основном температурой хрупкости аморфного полимера.

2. Отличие в зависимостях температуры хрупкости от степени кристалличности кристаллического полимера и смеси кристаллического полимера с аморфным обусловлено двухфазностью последней.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., А14, 1149, 1972.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. В. Казанцева, Докл. АН СССР, 185, 375, 1969.
- Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
- Г. В. Строминский, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1541, 1956.
- Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1746, 1956.
- Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 249, 1964.
- В. И. Герасимов, И. Н. Кабалинский, Г. Н. Торопцева, Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., А10, 2465, 1968.
- Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., Б12, 494, 1970.

УДК 541.64:539.407

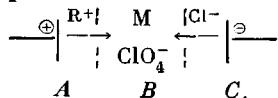
МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

*М. Л. Ерицян, Г. А. Казарян, Ф. С. Дьячковский,
Н. С. Ениколопян*

Важную информацию о полимере и механизме его образования дает анализ функции распределения макромолекул по молекулярным весам, которая целиком определяется совокупностью элементарных реакций, составляющих процесс полимеризации.

Ранее [1, 2] была изучена кинетика и механизм катионной полимеризации стирола в условиях электродиализа. Цель работы — исследование МВР полистирола (ПС), полученного при электродиализе катионных катализитических систем.

В работе [1] было показано, что, используя метод электродиализа, катионную полимеризацию стирола можно провести в условиях псевдо-квадратичного обрыва цепи, т. е. когда $[R^+] \approx [X^-]$, где R^+ — растущая полимерная цепь, X^- — ионный ингибитор. Схему этих опытов можно представить следующим образом:



где A , B и C — камеры электродиализатора.