

Действительно, в то время как каучук, полученный из смеси двух фракций ПТГФД, имеет характерный для гомополимеров один минимум на кривой эластичности, занимающий промежуточное положение между минимумами соответствующих каучуков, полученных на каждой из этих фракций, то на кривых эластичности для механической смеси каучуков появляются характерные для блочных полимеров две переходные области, отвечающие α -переходам входящих в эту смесь исходных каучуков.

Установленные выше закономерности по влиянию полидисперсности ПТГФД на эластические свойства уретанового каучука хорошо коррелируют с влиянием этого фактора на физико-механические свойства его серных вулканизатов.

Как следует из данных табл. 2, вулканизаты, полученные на ПТГФД с \bar{M}_w/\bar{M}_n выше 1,69, имеют значительно более низкие прочностные показатели вследствие увеличивающейся с ростом полидисперсности ПТГФД нерегулярности «физических узлов» и химических поперечных связей, существенно ослабляющей каркас пространственной сетки. Наблюдаемый в этом случае рост модуля и падение относительного удлинения является результатом развития кристаллизации.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность С. А. Поддубной и В. Б. Овчинниковой за предоставление образцов ПТГФД и Р. А. Шляхтер за помощь в работе.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, А. А. Венкстерн, С. Д. Богман, Т. А. Усатова, В. А. Морозов, Высокомолек. соед., А12, 2768, 1970.
2. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
3. Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Высокомолек. соед., 7, 1117, 1965.
4. М. М. Резниковский, А. И. Лукомская, Механические испытания каучука и резины, «Химия», 1968, стр. 204.
5. А. И. Марей, Н. П. Апухтина, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер, Н. М. Ершова, Высокомолек. соед., Б10, 619, 1968.
6. Б. Е. Мюллер, Т. Ф. Иванова, Н. Е. Лукина, Н. П. Апухтина, Е. А. Сидорович, А. И. Марей, Сб. Уретановые эластомеры, «Химия», 1971, стр. 36.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., Б10, 147, 1968.

УДК 541.64:547.462

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СИСТЕМЫ МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД — 4-НИТРИЛЦИКЛОГЕКСЕН — СТИРОЛ

З. М. Раев, С. И. Садых-заде, Л. В. Брыксина

Ранее [1–4] было сообщено о результатах исследования закономерностей радикальной сополимеризации с участием КПЗ малеинового ангидрида (МА) и металлоорганических мономеров.

Цель данного исследования — выяснение некоторых особенностей радикальной полимеризации трехкомпонентной системы: МА — 4-нитрилциклогексен (НЦГ) — стирол (Ст), обусловленных способностью исходных мономеров образовывать КПЗ.

Исследованием электронных спектров исходных мономеров и их смесей, составляющих акцепторно-донорные системы МА (акцептор) — НЦГ или Ст (доноры), зафиксировано образование КПЗ. На рис. 1 представлены УФ-спектры МА, НЦГ и их смеси (МА \llcorner НЦГ). Наблюдаемую полосу

поглощения, сдвинутую в длинноволновую область спектра ($\lambda=295 \text{ нм}$), можно отнести к поглощению КПЗ. Как следует из данных зависимости оптической плотности на разных длинах волн от соотношения исходных мономеров (рис. 2), КПЗ имеет эквимольный состав.

Обнаруженные изменения в электронных спектрах систем МА—Ст и МА—НЦГ позволили определить константы комплексообразования K и коэффициенты экстинкции ε с использованием известного уравнения Бенеши — Гильдебранда [5] (рис. 3).

Рис. 1. УФ-спектры растворов МА (1), НЦГ (2), смеси МА и НЦГ (3) и комплекса (4) в бензоле. $[\text{МА}] = 1,68 \cdot 10^{-3}$, $[\text{НЦГ}] = 0,04 \text{ моль/л}$

Рис. 2. Зависимость оптической плотности от соотношения МА и НЦГ в исходной смеси при $\lambda=280$ (1), 290 (2) и 310 нм (3). Растворитель — бензол, концентрация мономеров 0,05 моль/л, 20°

Рис. 3. Графический метод определения констант комплексообразования и коэффициентов экстинкции для систем МА—Ст (1) и МА—НЦГ (2) (отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1/\varepsilon$, $\text{tg } \alpha = 1/K\varepsilon$; D — концентрация доноров)

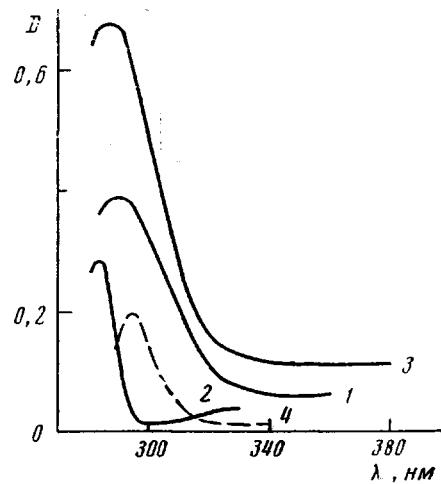


Рис. 1

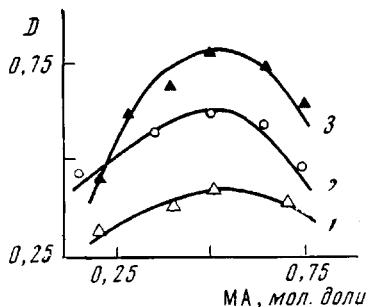


Рис. 2

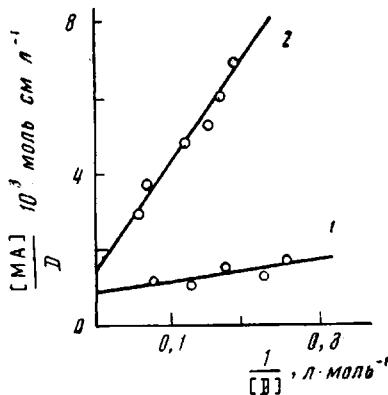


Рис. 3

Для МА—Ст $K_1 = 0,292 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\varepsilon_1 = 1200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$, для МА—НЦГ $K_2 = 0,051 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\varepsilon_2 = 680 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Значение K_1 для МА—Ст, приведенное в работе [6], найдено на основании смещения протонных сигналов в ЯМР-спектрах ($K_1 = 0,31$).

Полученные величины K хорошо согласуются с данными по двойной сополимеризации указанных мономеров. Известно [7], что при величине K порядка 0,01—0,1 происходит альтернативная сополимеризация в присутствии радикальных инициаторов, а при $K=0,1\text{--}1,0$ — спонтанная альтернативная сополимеризация. Действительно, реакция МА со Ст в отсутствие перекиси бензоила, как было показано ранее [8], приводит к образованию чередующихся сополимеров, а МА с НЦГ в присутствии этого инициатора дает аналогичный результат (табл. 1).

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что состав образующихся сополимеров почти не зависит от состава исходной мономерной смеси и наибольшая начальная скорость сополимеризации соответствует соотношению исходных мономеров 1:1.

Константы сополимеризации для пар мономеров в системе МА—НЦГ—Ст определяли хроматографическим методом [4]. Величины Q и e для НЦГ и комплексмеров МА—НЦГ и МА—Ст рассчитывали по схеме Алфрея—Прайса.

Таблица 1
Сополимеризация МА (M_1) и НЦГ (M_2)
(Растворитель — бензол, инициатор — перекись бензоила (1%), 70°,
продолжительность 45 час.)

Исходная смесь, мол. %		Выход, %	Состав сополимера, мол. %		$w_{II} \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹
M_1	M_2		m_1	m_2	
90	10	16,5	52,40	47,60	0,4
75	25	32,0	53,02	46,98	1,2
50	50	48,5	49,65	50,35	2,3
25	75	29,0	52,05	47,95	1,5
10	90	11,5	47,70	52,30	0,5

Таблица 2
Хроматографическое определение r_1 и r_2 и величин Q и e для пар мономеров и комплексмеров системы МА — НЦГ — Ст
(Растворитель — бензол, внутренний стандарт — толуол, инициатор — перекись бензоила (1%), 60°)

Пары мономеров и комплексмеров	Исходная смесь, мол. %		Мономерная смесь после реакции к моменту времени t , мол. %		$\frac{r_2}{r_1}$	Выход, %	r_1	r_2	Q_2	e_2
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$	$[M_1]_t$	$[M_2]_t$						
МА — НЦГ	83,3	16,7	98,45	1,55	30,7	0,070	0,388	0,046	0,353	—
	10	90	9,75	90,25	8,5					
Ст — НЦГ	80	20	79,8	20,2	9,0	1,06	0,31	—	—	—
	20	80	18,4	81,6	6,7					
НЦГ — (МА — Ст)	80	20	82,7	17,3	9,4	0,107	1,39	0,259	—1,029	—
	20	80	20,7	79,3	3,2					
(МА — Ст) — (МА — НЦГ)	80	20	71,5	28,5	20,1	1,73	0,01	0,019	0,988	—
	20	80	16,1	83,9	10,4					

Из табл. 2 видно, что реакционноспособности комплексмеров МА—Ст и МА—НЦГ в радикальной сополимеризации изменяются согласно отмеченному выше различию в значениях K_1 и K_2 . Этот факт обусловлен влиянием комплексообразования на основные параметры сополимеризации, причем вклад его оказывается зависящим от значения констант равновесия образования комплексов.

Тройная сополимеризация МА, НЦГ и Ст не описывается известным уравнением Алфрея — Голдфингера [9], поэтому по видоизмененным уравнениям двойной сополимеризации, приведенным нами ранее [4], были вычислены модифицированные значения r_1 , r_2 , Q и e с учетом констант комплексообразования K_1 и K_2 .

Для системы НЦГ — (МА — Ст) $r_1 \cdot K_1^{-1} = 0,366$ моль·л⁻¹, $r_2 K_1 = -0,406$ моль⁻¹·л, $Q_2 = 0,754$ и $e_2 = -1,029$, а для (МА — Ст) — (МА — НЦГ) $r_1 \cdot K_1 / K_2 = 9,90$, $r_2 K_2 / K_1 = 0,002$, $Q_2' = 0,056$ и $e_2' = 0,988$.

Результаты, полученные по тройной сополимеризации МА, НЦГ и Ст, подтверждают наше предположение о радикальной гомо- и сополимеризации комплексмеров МА и электронодонорных мономеров.

Экспериментальная часть

Методика сополимеризации описана ранее [2, 4]. НЦГ получен конденсацией акрилонитрила с 1,3-бутадиеном в автоклаве при 150°. После двухкратной перегонки под вакуумом хроматографически чистый продукт имел следующие характеристики: т. кип. 92,5°/22 tor, n_D^{20} 1,4738, d_4^{20} 0,9540.

Состав мономерной смеси до и после сополимеризации рассчитывали из данных хроматографического анализа на приборе Хром-3, неподвижная фаза полизиленгликольадипинат (4%) на поровине, газоноситель — гелий.

Состав сополимеров определяли также методом элементного анализа с учетом того, что МА и Ст или МА и НЦГ входят в состав сополимеров в виде комплекса 1:1. Электронные спектры снимали на приборе Спектромом-202.

Сумгайитский филиал института
нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзерБССР

Поступила в редакцию
3 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. З. М. Рзаев, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969; Хельсинки, 1972; XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969; IX научная сессия Совета по координации научно-исследовательских работ АН АзербССР, Баку, 1971.
2. С. И. Садых-заде, З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, Ф. Я. Каусумов, Высокомолек. соед., Б13, 481, 1971.
3. И. Н. Азербаев, З. М. Рзаев, Д. А. Кочкин, С. Г. Мамедова, Вестник АН КазССР, 1970, № 9, 13.
4. З. М. Рзаев, Л. В. Брыксина, Ш. К. Кязимов, С. И. Садых-заде, Высокомолек. соед., А14, 259, 1972.
5. Н. А. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
6. Е. Tsuchida, M. Tomono, Makromolek. Chem., 141, 265, 1971.
7. Т. Kokubo, S. Iwatsuki, Y. Yamashita, Macromolecules, 1, 482, 1968.
8. Д. А. Кочкин, З. М. Рзаев, Л. А. Сухарева, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А9, 2208, 1967.
9. T. J. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 14, 115, 1946.

УДК 541.(64+515)

ВЛИЯНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Л. Н. Гусева, Д. Я. Топтыгин, О. А. Леднева,
Ю. А. Михеев

Известно, что деструкция полимерных образцов при одновременном действии радиации и механического напряжения не сводится к простому суммированию результатов воздействия [1]. Одно из наиболее распространенных объяснений связывает это явление с радиационно-генерируемыми высокотемпературными вспышками [2]. Согласно другому, возрастание скорости разрывов макромолекул вызвано акцептированием напряженными химическими связями радиационно-генерируемых электронов [3].

Такое же явление неаддитивного возрастания деструкции недавно обнаружено для полиметилметакрилата (ПММА) в условиях, когда действие света приводит только к образованию активных свободных радикалов [4, 5]. Эти результаты позволили предположить иной механизм падения долговечности за счет разрывов макрорадикалов, образующихся при облучении. В данной работе изучено влияние фотогенерируемых активных свободных радикалов — атомов хлора — на долговечность триацетата целлюлозы (ТАЦ), поликарбоната (ПК), полизилентерефталата (ПЭТФ) и поликапропамида (ПК-4А). Радикалоинициированный разрыв макромолекул этих полимеров в иенапряженном состоянии протекает через промежуточное образование срединных макрорадикалов [4–9].