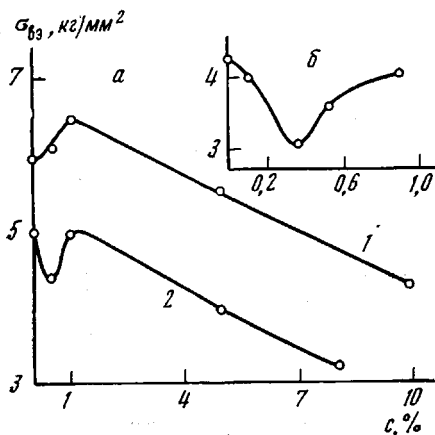


фикатора в системе, что находится в соответствии с хорошо известными закономерностями пластификации. Однако при небольших количествах пластификатора (до 1 вес.%) в области температур 60–110° для полиметилметакрилата и 50–70° для хлорированного поливинилхлорида ход концентрационной зависимости предела вынужденной эластичности становится экстремальным: $\sigma_{вз}$ проходит сначала через минимум, а затем через



a – Зависимость $\sigma_{вз}$ полиметилметакрилата от концентрации дибutilфталата: 1–40, 2–60°; *б* – зависимость $\sigma_{вз}$ хлорированного поливинилхлорида от концентрации хлорированного дифенила при 60°

максимум. Вопреки ожиданию, при более низких температурах мы не наблюдали минимума на концентрационной зависимости предела вынужденной эластичности в области 0,2–0,5% пластификатора при сохранении максимума, характерного для антипластификации.

Такой необычный характер изменения предела вынужденной эластичности аморфных полимеров при пластификации, по-видимому, связан с неравномерным распределением низкомолекулярной добавки в полимере, обусловленным его структурной неоднородностью.

А. В. Ефимов, Э. С. Белоконь, Н. Я. Грибкова

Поступило в редакцию
5 VIII 1974

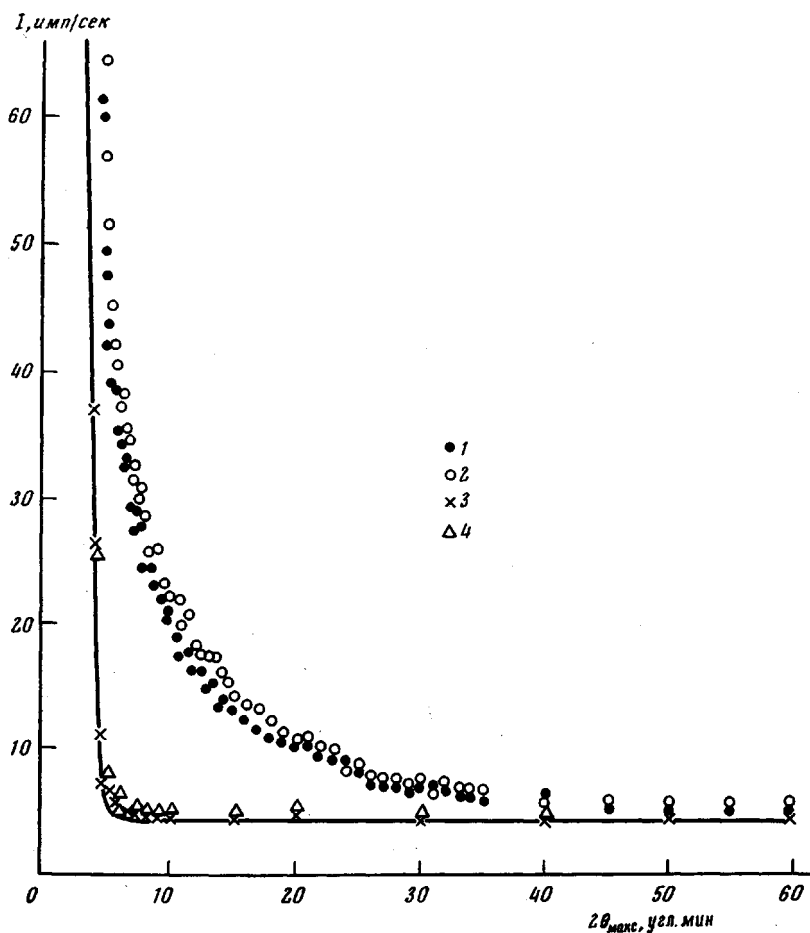
УДК 541.64:539.26

МАЛОУГЛОВОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПАРАФИНОВ

В результате проведенного малоуглового рентгеновского исследования установлено, что в отличие от парафинов расплав ПЭ характеризуется интенсивным диффузным рассеянием, свидетельствующим о гетерогенности структуры расплава полимера.

С целью изучения структуры расплава полиэтилена (ПЭ) нами было проведено сравнительное исследование малоуглового рассеяния от расплавов ПЭ и его низкомолекулярных аналогов – парафинов. На основании ранее проведенных работ [1] было установлено, что и ПЭ и парафины характеризуются хорошо выраженным ближним порядком. Представляло интерес установить, какие особенности вносит полимерное состояние в структуру парафинов, иными словами, в чем отличие жидкого состояния парафинов и ПЭ. В данном сообщении не обсуждаются отличия между ПЭ и его низкомолекулярными аналогами, которые имеются в картине рассеяния в больших углах. Нас интересовали лишь отличия в микроструктуре объектов.

Известно [2], что наиболее широко используемым и, по-видимому, наиболее информативным методом является метод малоугловой рентгеновской дифракции, который успешно применяется для изучения структуры многофазных систем, а в общем случае, систем, в которых имеется флуктуация плотности.



Кривые малоуглового рассеяния ПЭ с $M=110\ 00$ при 150° (1) и 300° (2); $C_{10}H_{22}$ при 30° (3) и $C_{24}H_{50}$ при 150° (4). Сплошная линия — фон.

Наши измерения были проведены на малоугловом рентгеновском дифрактометре Гейгерфлекс со щелевой коллимацией (излучение CuK_α ; монохроматор — кристалл графита; условия съемки ПЭ и парафинов идентичны). Как видно из рисунка, рассеяние на парафинах $C_{10}H_{22}$ и $C_{24}H_{50}$ в диапазоне $30-150^\circ$ практически отсутствует. В противоположность этому, рассеяние на расплаве ПЭ достаточно интенсивно и измеряется двумя десятками импульсов в секунду при угле $10'$, что соизмеримо с рассеянием от двухфазных кристаллических полимеров. Повышение температуры приводит к некоторому возрастанию рассеяния. Из теории рассеяния известно [2], что в случае, если в системе имеются области повышенного либо пониженного электронного содержания, на картине рассеяния вблизи первичного пучка возникает диффузное рассеяние, интенсивность которого зависит от многих факторов, и, в частности, от разности электронных плотностей матрицы и флуктуаций, их концентрации, размеров флуктуаций, а следовательно, и углов, в которых проводятся измерения.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что ПЭ, в отличие от парафинов, при одинаковом химическом строении с ними, об-

ладает микрогетерогенностью, свойством, которое, по-видимому, является специфичным для полимеров.

Е. М. Антипов, Ю. К. Овчинников,
Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев

Поступило в редакцию
17 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

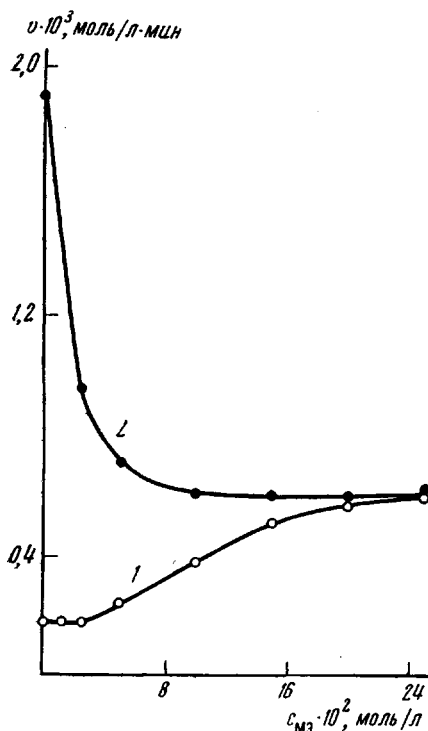
1. G. W. Stewart, Trans. Faraday Soc., 29, 982, 1933; G. W. Stewart, Phys. Rev., 35, 726, 1930; Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 329, 1969.
2. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961.

УДК 541.64:547.391.3

КРИТИЧЕСКАЯ ДЛИНА РАСТУЩЕЙ ЦЕПИ ПРИ МАТРИЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕ

Кооперативное взаимодействие растущей «дочерней» цепи и макромолекулярной матрицы является необходимым условием реализации матричных полиреакций. Такое взаимодействие может иметь место только, если длина (степень полимеризации P) дочерней цепи выше некоторой критической величины $\bar{P}_{кр}$. До того, как длина дочерней цепи в процессе роста достигнет $\bar{P}_{кр}$, эта цепь растет независимо от матрицы; лишь по достижении $\bar{P}_{кр}$ она ассоциирует с матрицей и начинается собственно матричная полимеризация [1, 2].

Мы попытались определить $\bar{P}_{кр}$ при матричной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) в присутствии матрицы — полиэтиленгликоля (ПЭГ) путем введения передатчика цепи, снижающего среднюю длину макромолекул и, следовательно, растущих макрорадикалов. Скорость матричной полимеризации МАК на ПЭГ в воде ниже, чем собственная скорость полимеризации МАК в тех же условиях, примерно в 10 раз [1, 2]. Поэтому надо ожидать, что как только концентрация передатчика станет настолько большой, что средняя длина растущих цепей станет меньше критической, т. е. растущие макрорадикалы утратят способность прикрепляться к матрицам, кинетический эффект ПЭГ окажется нивелированным и скорость полимеризации возрастет. Действительно из рисунка видно, что скорость полимеризации МАК в присутствии ПЭГ в воде при увеличении концентрации передатчика цепи меркаптоэтанола (МЭ) сначала остается постоянной (до концентрации МЭ $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л), а затем



Зависимость скорости полимеризации МАК в присутствии (1) и в отсутствие (2) ПЭГ от концентрации МЭ. Концентрация, моль/л: МАК и ПЭГ — 0,58; ДАК — $6,4 \cdot 10^{-3}$; 50°; молекулярный вес ПЭГ — 20 000

растет, достигая величины, характерной для полимеризации МАК при тех же концентрациях МЭ, но в отсутствие матрицы. Этот кинетический