12. *А. М. Шур, А. П. Доня,* Изв. АН СССР, серия биологич. и химич. н., 1968, № 6, 51.
13. *А. П. Доня, А. М. Шур,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *15*, 584, 1970.
14. *А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов,* Изв. вузов, химия и химич. технол., *14*, 1411, 1971.
15. *А. П. Доня, А. М. Шур, М. К. Пактер, А. Ф. Щербаков, А. А. Антонов,* Изв. вузов химия и химич. технол., *16*, 1306, 1973.

УДК 541.64 : 536.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СМЕСИ ПОЛИБУТАДИЕНА И ПОЛИИЗОПРЕНА

О. Л. Мельникова, В. Н. Кулезнев, В. А. Аулов, В. Д. Клыкова

В литературе нет единого мнения относительно фазового состава смеси полибутадиена (ПБ) и полиизопрена (ПИ). Так, Марей и Сидорович [1] показали, что температурная зависимость эластичности по отскоку смеси изопренового и бутадиенового каучуков имеет два минимума, каждый из которых соответствует области механической релаксации входящих в смесь полимеров, на основании чего был сделан вывод о несовместимости этих каучуков. В работе Бартенева и Конгарова [2] эта смесь рассматривалась как «совместимая», т. е. однофазная, и с ее совместимостью связывалась аддитивная зависимость вязкости от состава смеси. Ясно, что для правильного решения вопроса о фазовом составе смеси ПБ — ПИ необходимы дальнейшие исследования с применением различных методов. В нашей работе для этой цели использованы методы радиотермолюминесценции (РТЛ), термомеханический и электронная микроскопия. Метод РТЛ ранее был использован для исследования фазового состава смесей полимеров [3, 4].

В работе исследовали ПБ и ПИ с узким ММР, полученные анионной полимеризацией с использованием в качестве катализатора вторичного бутиллития. Смеси полимеров получали различными способами: обычным испарением растворителя из раствора смеси в бензоле, совместным осаждением при добавлении нерастворителя (метанола) к 3%-ному раствору смеси в бензоле или смешением на вальцах при температуре валков 20–30° в течение 20 мин. Образцы в виде пленок толщиной приблизительно 300 *мкм* помещали в ампулу, вакуумировали и в течение 2 час. охлаждали в вакууме до температуры жидкого азота. Затем ампулу вскрывали, образцы переносили непосредственно в жидкий азот и облучали на γ-источнике Co^{60} до получения дозы 0,3 *Мрад*. Нагрев облученных образцов проводили со скоростью 15–20 *град/мин*, свечение регистрировали фотоумножителем ФЭУ-27.

Известно, что кривая РТЛ имеет максимум в области стеклования исследуемых полимеров [5]. При всех исследованных составах (вплоть до 1 % каждого из полимеров) смесь ПБ и ПИ характеризуется кривой РТЛ с двумя максимумами свечения, расположенными при известных T_c ПБ 190° К и ПИ 220° К (рис. 1). Дополнительного максимума в промежутке между T_c отдельных полимеров не появляется. Наличие двух максимумов при указанных температурах сохраняется независимо от способа приготовления смесей, поэтому все дальнейшие исследования были проведены на образцах, полученных испарением растворителя из раствора смеси полимеров. Изменение состава смеси приводит лишь к изменению соотношения между интенсивностями соответствующих максимумов. Макси-

мум при 220° К появляется уже при содержании 1% ПИ в смеси. Исходя из этого можно сделать вывод о несовместимости ПБ и ПИ, что подтверждается также результатами электронно-микроскопических и термомеханических исследований.

На микрофотографиях (здесь не приводятся) четко видна гетерогенная дисперсная структура смеси, причем для смеси с содержанием ПБ 25 %

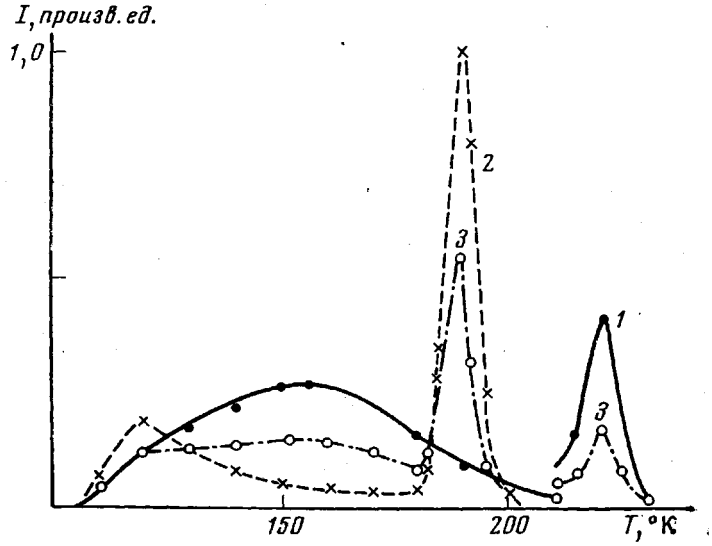

Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения I от температуры для ПИ (*1*), ПБ (*2*) и их смеси (1 : 1) (*3*) (интенсивность кривых *1* и *3* в высокотемпературном максимуме увеличена в 4 раза)

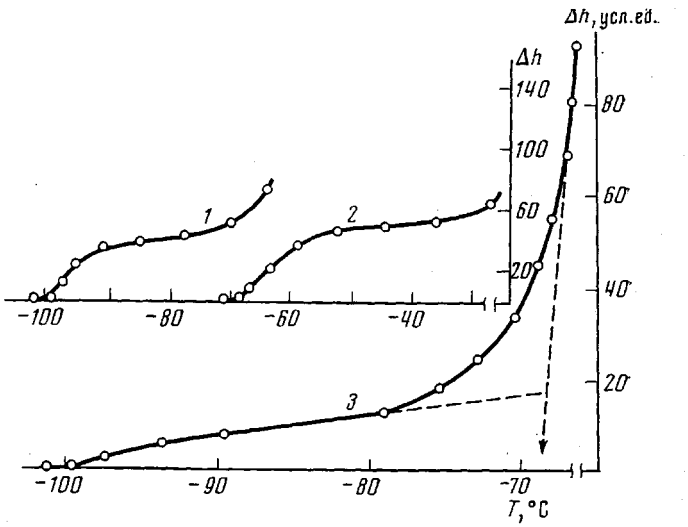

Рис. 2. Термомеханические кривые ПБ (*1*), ПИ (*2*) и их смеси (1 : 1) (*3*)

более темные частицы ПБ распределены в среде ПИ (светлый фон), а для смеси с 75 % ПБ картина обратная. Размер частиц дисперсной фазы в этих случаях составляет примерно 0,3 *мкм*. Из рис. 2, где приведены термомеханические кривые гомополимеров и их смесей, видно, что смесь имеет

две T_c, соответствующие T_c полимеров (как и по данным РТЛ), что однозначно указывает на двухфазную структуру смеси.

Более детальное исследование зависимости интенсивности максимумов РТЛ от состава смеси показало, что, несмотря на очевидную двухфазную структуру, форма кривой РТЛ зависит от состава смеси. Так, интенсивность максимума ПИ при 220° К (I_{220}) на кривой РТЛ смеси при малом содержании ПИ ниже значения, рассчитанного по правилу аддитивности (рис. 3). Как видно из рисунка, эта зависимость носит в целом нелинейный характер, хотя при малом содержании ПИ (до 5 %) экспериментально полученные значения укладываются на прямую, проходящую через начало координат. Наибольшее отличие экспериментальных и рассчитанных значений интенсивности наблюдается при малом содержании ПИ. В дальнейшем, по мере увеличения доли ПИ в смеси, экспериментальные значения все меньше отличаются от расчетных. Следует обратить внимание, что уменьшение интенсивности максимума наблюдается для полимера с более высокой T_c, в то время как интенсивность максимума при 190° К на кривой РТЛ смеси всегда выше расчетного значения. Таким образом, происходит перераспределение интенсивностей максимумов РТЛ, причем тем большее, чем меньше содержание ПИ в смеси.

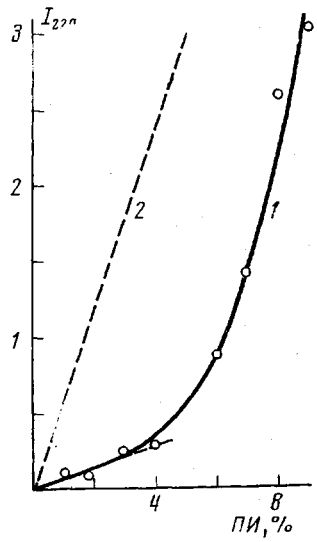

Рис. 3. Зависимость интенсивности максимумов РТЛ от состава смеси ПБ–ПИ:
1 — экспериментальная зависимость; *2* — зависимость, рассчитанная по правилу аддитивности

Досрочная гибель зарядов, стабилизированных в ПИ, может происходить несколькими способами. Нам представляются заслуживающими внимания два из них. Размораживание молекулярной подвижности в ПБ при T_c приводит к резкому увеличению подвижности зарядов — начинается их интенсивная диффузия и рекомбинация. Часть из них может проникать через границу раздела фаз и рекомбинировать с зарядами, стабилизированными в ПИ вблизи границы раздела фаз, увеличивая тем самым интенсивность максимума при 190° К и уменьшая максимум при 220° К.

Однако возможно и другое объяснение. На границе раздела фаз существует переходный слой, возникающий благодаря сегментальной растворимости полимеров на границе раздела [6]. Размораживание подвижности молекул ПБ в интервале его стеклования приводит к гибели и той части зарядов, которая стабилизирована на молекулах ПИ в этом переходном слое. Тогда уменьшение интенсивности I_{220} по сравнению с аддитивным значением будет характеризовать количество ПИ в переходном слое, которое в свою очередь пропорционально величине поверхности частиц ПИ. Ранее было показано [7], что с уменьшением содержания одного из полимеров в растворе смеси размер частиц второй фазы в получаемых из раствора пленках уменьшается. По-видимому, и в нашем случае при содержании ПИ до 5 % размер частиц особенно мал, а их удельная поверхность и объем переходного слоя велики, что и приводит к значительному уменьшению интенсивности максимума при 220° К. С ростом содержания ПИ в смеси с ПБ выше 5 % расслаивание полимеров при получении пленки происходит быстрее при большем содержании растворителя, и частицы дисперсной фазы получаются более крупными. С ростом размера частиц общая величина межфазного слоя уменьшается и интенсивность свечения каждого компонента все больше приближается к аддитивной величине.

Таким образом, полученные результаты однозначно подтверждают двухфазную структуру смеси стереорегулярных гомополимеров бутадиена

и изопрена, а также подчеркивают влияние высокоразвитых межфазных границ раздела на протекание релаксационных процессов в двухфазных смесях полимеров.

В заключение авторы выражают благодарность проф. Н. Ф. Бакееву за неоднократное участие в обсуждении результатов этой работы.

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

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию 5 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. И. Марей, Е. А. Сидорович,* Механика полимеров, 1965, № 5, 85.
2. *Г. С. Конгаров, Г. М. Бартенев,* Каучук и резина, 1973, № 4, 17.
3. *Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский,* Высокомолек. соед., *А9*, 2275, 1967.
4. *Ю. С. Липатов, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуля, Г. Я. Боярский,* Высокомолек. соед., *Б16*, 838, 1974.
5. *В. Г. Никольский, Н. А. Миронов,* Заводск. лаб., *39*, 1272, 1973.
6. *В. Н. Кулезнев,* Сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Голда, «Химия», 1974.
7. *Н. Ф. Бакеев, З. Я. Берестнева, З. Ф. Жарикова, М. В. Каждан,* Высокомолек. соед., *А15*, 2128, 1973.

УДК 541.(64+127) : 547.391.1

КИНЕТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ РАССТЕКЛОВЫВАНИИ СПИРТОВОЙ МАТРИЦЫ

А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов

Как было показано в [1—3], при полимеризации винильных мономеров в кристаллическом состоянии необходима возможность трансляционных смещений молекул мономера к активному центру растущей полимерной цепи. При этом существенным образом должны сказываться влияние окружающей матрицы и межмолекулярных взаимодействий. Поэтому снижение потенциальных барьеров межмолекулярных взаимодействий должно приводить к тому, что реакцию полимеризации с достаточно большими скоростями можно наблюдать при более низких температурах. Действительно, реакцию полимеризации акриловой кислоты (АК) в стеклообразной спиртовой матрице удалось провести на 70—80° ниже, чем в кристаллической матрице собственного мономера [4]. Это позволило ближе подойти к изучению истинно кинетических параметров взаимодействия мономера с активным центром.

В настоящей работе более детально исследована кинетика низкотемпературной полимеризации АК в стеклообразной спиртовой матрице (этанол, метанол) при изменении концентрации мономера от 1 до 17%.

Для исследования кинетики полимеризации использовали диатермический калориметр [5] и радиоспектрометр ЭПР-2 ИХФ (описание методик см. [2—4]). АК, перегнанную при давлении 10 *тор* и температуре 40±1° С, смешивали с абсолютным спиртом (этанол, метанол) в концентрациях 1—17 вес.%. Образцы дегазировали на вакуумной установке, быстро замораживали (погружением в жидкий азот) и облучали на γ-источнике Co^{60} (до дозы 2 *Мрад*). В калориметрических исследованиях размораживание образцов проводили со скоростью 0,5 *град/мин*. ЭПР-исследования проводили в тонкостенных ампулах из стекла «Луч» с термостатированием образцов непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра в струе паров азота. Выход полимера после разогревания образца определяли гравиметрически.