

гут претерпевать изменения за счет их деформации и заполнять межструктурный свободный объем.

Общая деформация образца, приведенного на рисунке, составляла 7 %. Контрольными опытами установлено, что степень деформирования за счет неплотного прилегания образца к стенкам пресс-формы не могла превышать 0,3 %. Здесь же (кривая 2) приведена политерма восстановления образца ПММА, одноосно сжатого на 7 % в аналогичных условиях проведения эксперимента. Сравнение кинетических кривых свидетельствует о более медленном протекании релаксационных процессов в одноосно деформированном образце.

Следует полагать, что обнаруженное явление есть свойство полимерных стекол в связи с существованием в них областей, существенно различающихся по плотности упаковки макромолекул.

С. А. Аржаков, А. Е. Скоробогатова, В. Г. Журавлев

Поступило в редакцию
18 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., Б13, 318, 1971.

УДК 541.64 : 542.952

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Нами установлено, что между алюминийорганическим соединением с высокомолекулярным радикалом (АСВ) и перекисью бензоила (ПБ) или дициклогексилпероксидикарбонатом (ПК) протекает реакция гомолитического замещения на атоме металла, приводящая к образованию свободных высокомолекулярных радикалов. Взаимодействие происходит при низкой температуре ($-20 - +20^\circ$), и его проведение в среде акрилатов или метакрилатов вызывает полимеризацию; итогом процесса является образование блок-сополимера. В качестве АСВ использовали полистирилалюминий (ПСА), последний получали термической полимеризацией стирола, проводимой в присутствии AlEt_3 как агента передачи цепи [1]. В выбранных условиях синтеза (стирол — 6 моль/л, 120° , 8 суток, толуол) изменение мольного соотношения $[\text{AlEt}_3]$: [стирол] в интервале $1,8 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-3}$ позволяет получить $R_n\text{AlEt}_{3-n}$ с $\bar{P} = 30 - 800$ и $n = 1$ и 2 (R — полистирильный радикал). Использование двухкомпонентной системы АСВ — перекись приводит к сравнительно быстрому исчерпанию процесса. Эффективная полимеризация имеет место лишь при дополнительном введении донора — пиридина.

В таблице приведены данные по условиям проведения полимеризации второго мономера и некоторые характеристики образующихся блок-сополимеров. Известно, что при радикальной полимеризации механизм обрыва цепи обусловлен природой мономера и температурой процесса. В соответствии со способом синтеза блок-сополимеров (инициирующий полистирильный радикал) и рекомбинационным механизмом обрыва цепи, характерным для низкой температуры, в частности для ММА, следовало ожидать образования блок-сополимера структуры АВА (здесь А — стирольный блок и В — блок ПММА). Данные по составу (ИК-спектроскопия) и молекулярной массе блок-сополимера M_{SD} (седиментация и диффузия)

**Полимеризация акрилатов и метакрилатов на системе ПСА — ПБ — пиридин
([Py]/[Al] = 1; растворитель — толуол)**

Моно- мер *	Концент- рация мо- номера, моль/л	ПСА		[ПБ] · 10 ² , моль/л	T, °C	Время, сутки	Выход, %	Характеристика блок-сополимеров		
		\bar{P}	$c \cdot 10^2$, моль/л					[η] в хло- роформе, дл/г	содержа- ние стиро- ла в блок- сополиме- ре, %	$M_{SD} \cdot$ 10^{-4}
ММА	3	30	5	5	0	4	46	—	—	—
ЭГМА	3	30	2	3	0	1	38	—	—	—
МА	6	30	2	3	0	1	76	—	—	—
ММА	6	300	0,5	4	0	9	66	1,85	12	65
»	6	300	0,5	4 **	-20	4	8	—	—	—
»	6	300	0,5	2	20	4	100	—	—	—
БА	4	300	0,7	4	0	19	58	—	—	—
ММА	4	500	0,3	4	0	10	32	2,56	20	45

* ММА — метилметакрилат, ЭГМА — этилгексилметакрилат, МА — метилакрилат, БА — бутилакрилат.

** ПК.

показывают справедливость подобного предположения. Таким образом, предполагаемый способ синтеза позволяет получать блок-сополимеры со структурой, недостижимой как при ионном, так и при радикальном (поли-перекисные инициаторы) пути блок-образования.

E. B. Миловская, Л. В. Замойская

Поступило в редакцию
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Perry, T. Haff, J. Polymer Sci., A1, 1553, 1963.

УДК 541.64 : 539.3

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭПОКСИДОВ, НАПОЛНЕННЫХ КАУЧУКОМ

Известно, что главным препятствием к широкому распространению материалов на основе эпоксидных связующих является их высокая хрупкость [1, 2], поэтому постановка исследовательских работ по методам модификации физико-механических свойств таких материалов является весьма актуальной задачей. Известно также, что для решения этой задачи используется введение в олигоэпоксиды эластомеров [2—4].

Мы исследовали смеси олигоэпоксида (ЭД-20) с карбоксилсодержащим нитрильным каучуком (СКН-26-1). Действительно, пленки, полученные на основе этой смеси, примерно вдвое повышают свои вынужденно-эластические свойства, т. е. повышают свою деформируемость (рисунок, кривые 1, 2). Однако вынужденно-эластические свойства таких пленок могут быть увеличены в 10—30 раз при введении в расплав олигоэпоксида с карбоксилсодержащим нитрильным каучуком и отвердителем 1—2 вес. % поверхности-активных веществ (ПАВ) (рисунок, кривые 3, 4). Механизм действия