

концентрации светостабилизатора в полимере или от толщины пленки. Известно [5], что в тонких пленках в основном преобладает эффект тушения. В толстых пленках (50 мкм) вклад эффекта экранирования значительно увеличивается (таблица).

Экранирующий эффект и эффект тушения возбужденных состояний лежат в основе механизма действия рассматриваемых светостабилизаторов. В основе процесса экранирования и тушения лежит один и тот же механизм — захват энергии и диссипация ее с последующей фотохимической перестройкой молекулы светостабилизатора. Следовательно, чем эффективнее светостабилизатор как фильтр, тем меньше проявляет он свойства как тушитель люминесценции (рис. 2). Мерой эффективности светостабилизатора как тушителя и как экрана в каждом случае служит относительная прочность квазиароматического цикла.

Авторы выражают признательность В. С. Сивохину за помощь при регистрации спектров люминесценции.

Научно-исследовательский институт  
химикатов для полимерных  
материалов

Поступила в редакцию  
16 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Кузина, О. И. Андрющенко, Ж. прикл. спектроскопии, 24, 470, 1976.
2. Л. М. Кузина, О. И. Глушук, Ж. прикл. спектроскопии, 18, 888, 1973.
3. В. Я. Шляпинтох, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 19, 433, 1974.
4. М. Н. Волкогуб, Т. А. Рубцова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., A18, 553, 1976.
5. А. П. Пивоваров, Г. С. Пивоварова, А. Ф. Луковников, Высокомолек. соед., A15, 661, 1973.
6. A. Weller, J. Elektrochem., 60, 1144, 1956.

УДК 541.64:536.58

### О ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СМЕСИ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

Разинская И. Н., Штаркман Б. П.

При смешении в расплаве ПММА с ПВХ (до 50 вес.% последнего) образуется двухфазная система [1], в которой фиксируются две температуры стеклования  $T_c$ . При этом ПММА находится во внешней фазе и составляет матрицу, внутри которой распределен ПВХ [1]. В настоящей работе мы показали, что  $T_c$  ПММА в смесях существенно (на 10—12°) выше  $T_c$  чистого гомополимера. Следует указать, что повышение  $T_c$  матричного полимера при диспергировании в нем второго полимера было обнаружено в работе [2] на примере главным образом ПС. По-видимому, явление это носит общий характер, свидетельствует об изменении свойств матричного полимера и связано, в первую очередь, с его структурными особенностями. Для оценки последних мы использовали измерения плотности.

Объектами исследования служили промышленные образцы ПММА марки ЛСОМ ( $M=107\,200$ ) и ПВХ марки С-65 ( $M=98\,700$ ). Образцы готовили смешением в расплаве на экструзионной приставке пластографа фирмы «Брабендер» при 150—160°.

\* Молекулярную массу определяли вискозиметрически. Для ПММА — в растворе хлороформа по формуле  $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} M^{0,8}$ ; для ПВХ — в циклогексаноле по формуле  $[\eta]=4,62 \cdot 10^{-5} M^{0,9}$ .

Температуру стеклования определяли двумя методами: методом ДТА и из температурной зависимости модуля упругости [3]. Кривые ДТА снимали при скорости нагревания 3 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленную окись алюминия. На рис. 1 приведены для примера кривые ДТА для смесей ПММА и ПВХ. Модуль упругости  $E$  определяли по сжатию на цилиндрических образцах (диаметром 8 и высотой 10 мм). Деформацию сжатия определяли через 100 сек. после приложения нагрузки. На рис. 2 представлены температурные зависимости модуля упругости для ПММА, ПВХ и их смеси.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания с точностью до  $\pm 0,0005 \text{ г/см}^3$ .

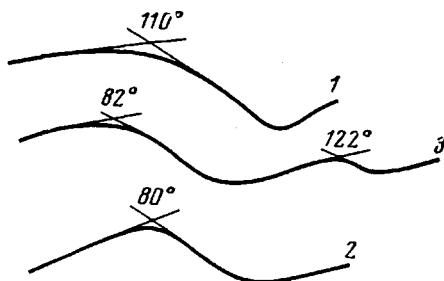


Рис. 1

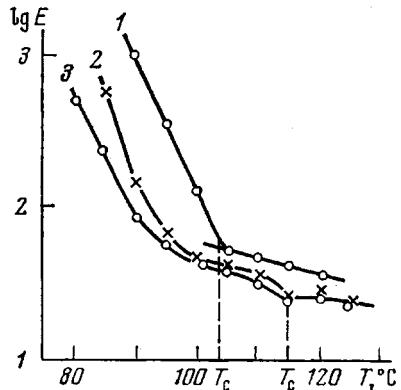


Рис. 2

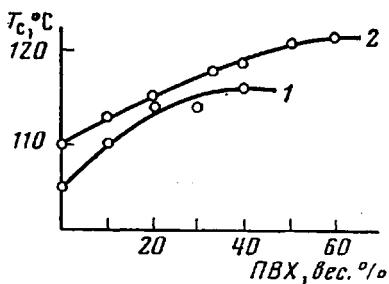


Рис. 3

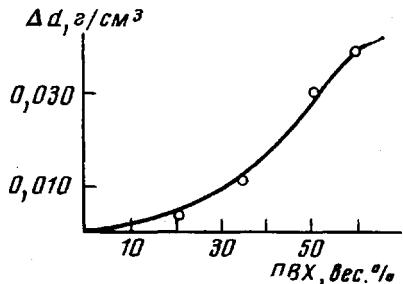


Рис. 4

Рис. 1. Кривые ДТА для ПММА (1), ПВХ (2) и смеси ПММА с 50 вес.% ПВХ (3)

Рис. 2. Температурные зависимости модуля упругости для ПММА (1), смесей ПММА с 20 (2) и 33 вес.% ПВХ (3)

Рис. 3. Зависимость  $T_c$  ПММА от содержания в смеси ПВХ:

1 —  $T_c$  определена из температурной зависимости модуля упругости; 2 — из данных ДТА

Рис. 4. Зависимость изменения плотности  $\Delta d$  смесей ПММА с ПВХ по сравнению с аддитивным значением от содержания ПВХ ( $\Delta d = d_{\text{изм}} - d_{\text{адд}}$ )

На рис. 3 приведена зависимость  $T_c$  ПММА при добавлении к нему до 50% ПВХ. Хотя абсолютные значения  $T_c$  зависят от способа определения, однако характер зависимости сохраняется:  $T_c$  ПММА увеличивается на 10—12° при добавлении до 50% ПВХ ( $T_c$  ПВХ  $\sim 80^\circ$ ).

Одновременно на тех же образцах проводили измерения плотности. На рис. 4 показана зависимость изменения плотности смесей относительно аддитивных значений при увеличении содержания в них ПВХ. Как видно, плотность смесей выше аддитивных значений, и это отклонение растет по мере добавления ПВХ. По-видимому, уплотняется в основном ПММА, так как  $T_c$  ПВХ остается без изменения, в то время, как известно [4], что у ПВХ  $T_c$  линейно растет с увеличением плотности. В работе [4] было также показано, что для ПММА увеличение плотности на 1,5—2% вызывает рост  $T_c$  на 12—16°.

Таким образом, мы показали, что рост  $T_c$  ПММА при добавлении ПВХ сопровождается одновременным увеличением плотности.

Как указывалось в работе [5], увеличение плотности смесей по сравнению с аддитивными значениями связано с повышением степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии молекул другого полимера. Повышенная же ассоциация полимеров в смесях является экспериментально доказанным фактом [6]. С другой стороны, увеличение  $T_c$  с ростом степени упорядоченности наблюдалось для целого ряда полимеров: для ПММА [7], ПВХ [8, 9], поликарбоната [10], стеклообразных полиарилатов на основе фенолфталеина [11] и др.

В связи с изложенным выше нам представляется логичным связать наблюденный нами рост  $T_c$  ПММА при добавлении к нему ПВХ с увеличением степени упорядоченности ПММА в смеси.

Поступила в редакцию  
22 III 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Батуева, Кандидатская диссертация, Москва, МГУ, 1976.
2. Р. Мураками, Chem. High. Polymer, 27, 878, 1970.
3. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1963, стр. 181; С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1945.
4. Р. Heydemann, H. D. Guicking, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 193, 16, 1963.
5. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Высокомолек. соед., 4, 1858, 1962.
6. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Высокомолек. соед., A15, 906, 1973.
7. Murakami Ichiro, Ishii Toshiko, Yamamura Hitoshi, J. Sci. Hiroshima Univ. A27, 125, 1964.
8. Е. Н. Зильберман, Получение и свойства поливинилхлорида, «Химия», 1968, стр. 219.
9. А. П. Савельев, В. И. Котенков, В. А. Брагинский, Пласт. массы, 1974, № 6, 32.
10. W. Frank, H. Goddar, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., B5, 711, 1967.
11. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. Л. Белавцева, Высокомолек. соед., A9, 402, 1967.

УДК 541.64:547 (315.2+253)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭТИЛЛИТИЙ — АЛКОГОЛЯТ БАРИЯ

Кристалльный Э. В., Арест-Якубович А. А., Колоскова Е. Ф.

В последние годы отмечается интерес к применению в качестве инициаторов полимеризации соединений бария как в индивидуальном виде, так и в виде добавок к другим металлоорганическим соединениям. В частности, описано применение алкоголятов бария в качестве добавок к литий-органическим соединениям с целью получения каталитических систем для синтеза статистических сополимеров бутадиена со стиролом [1, 2]. По аналогии с известными реакциями литийорганических соединений с алкоголятами натрия и калия [3, 4] и с ранее изученной системой алкоголят бария — соединение магния [5] можно было предположить протекание в этой системе обменных реакций с образованием барийорганических соединений.

Нами исследована реакция между алкоголятами бария и литийорганическими соединениями с целью выяснения природы продуктов реакции и их активности и стереоспецифичности в полимеризации бутадиена.