

10. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, Высокомолек. соед., A18, 2418, 1976.
 11. Дж. Ку, Сб. Фторполимеры, «Мир», 1975, стр. 487.
 12. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.
 13. Р. Л. Фогельсон, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
 14. А. В. Савицкий, Б. Я. Левин, В. П. Демичева, Высокомолек. соед., A15, 1286, 1973.
 15. Г. Д. Литовченко, А. Н. Бараш, М. П. Зверев, Т. Ф. Костина. Ж. прикл. спектроскопии, 21, 936, 1974.
 16. М. П. Зверев, Л. А. Половихина, А. Н. Бараш, Л. П. Милькова, Г. Д. Литовченко, Высокомолек. соед., A16, 1813, 1974.
-

УДК 541.64:536.7

О СОВМЕСТИМОСТИ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ БЛИЗКОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

**Бакеев Н. Ф., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М.,
Изюмников А. Л.**

Как известно, большинство полимеров обладают ограниченной взаимной совместимостью, и их смеси представляют собой двухфазные системы [1]. Основным фактором, определяющим совместимость полимеров, является их химическая природа. Удобными объектами для выяснения влияния химической природы на совместимость служат сополимеры, так как можно непрерывно изменять их состав.

Характеристика образцов

Полимер	Молекулярная масса
Полибутидиеновый каучук СКДЛ	260 000 *
Сополимеры бутадиена со стиролом:	
СКС-10 ***	— *
СКС-40	— *
СКС-90	150 000 **
СКС-92	18 750 *
СКС-93	400 000 **
СКС-94	500 000 **
СКС-96	37 580 *
ИС	200 000

* Синтезированы в Воронежском филиале ВНИИСИС: СКС-92, СКС-96 — на барийорганических, СКДЛ — на литийорганических катализаторах.

** Синтезированы в НИФХИ им. Л. Я. Карпова на барийорганических катализаторах [6, 7].

*** Цифра означает содержание стирольных звеньев (вес. %) в сополимере.

Показано [3], что сополимеры бутадиена с акрилонитрилом совместимы, если их составы различаются не более чем на 3%; для стирол-акрилонитрильных сополимеров эта величина составляет 3,5–4,5% [4]. На основании термодинамических расчетов Скотт [2] установил, что смеси сополимеров образуют однофазную систему, если различие в их параметрах растворимости $\Delta\delta \leq 0,055$ (при $T=300^\circ\text{K}$, плотности $\rho=1 \text{ г}/\text{см}^3$, $M_w=100 000$), и что для сополимеров бутадиена со стиролом это условие выполняется при разнице в их составе, не превышающей 7%.

В данной работе проведено электронно-микроскопическое исследование смесей статистических бутадиен-стирольных сополимеров с целью определения критического для их совместимости различия составов. Для

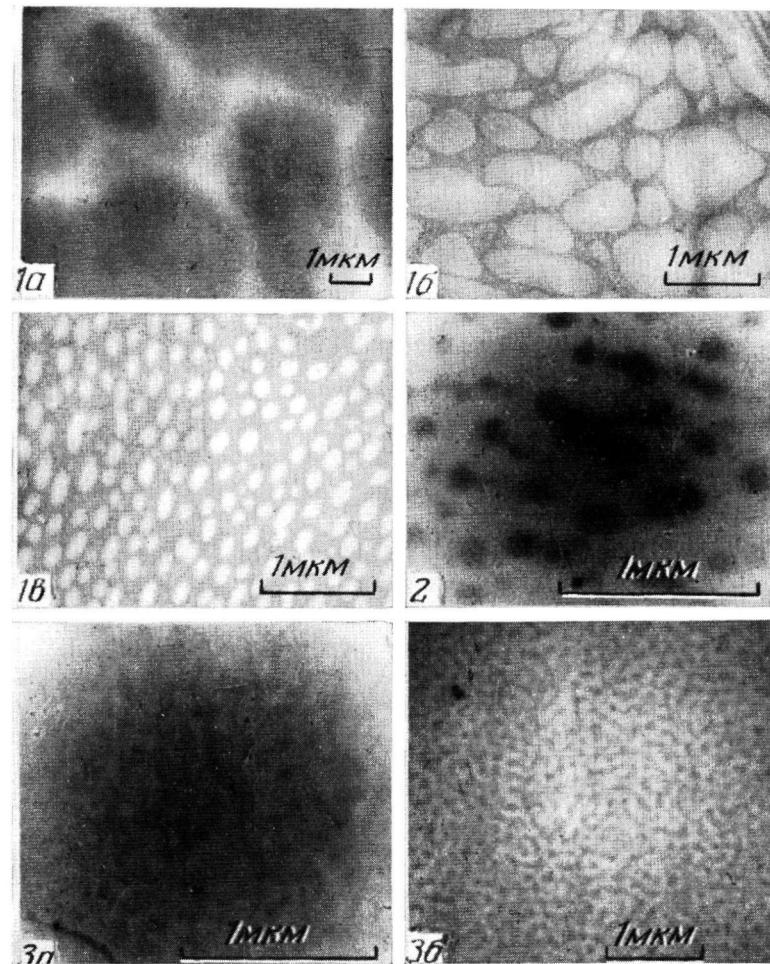


Рис. 1. Микрофотографии смеси ПС с полибутадиеном (а), с СКС-10 (б) и СКС-40 (в) в соотношении 1 : 1

Рис. 2. Микрофотография смеси СКС-92 с ПС (1 : 5); пленка получена способом II

Рис. 3. Микрофотографии смеси ПС с СКС-94; пленка получена способом III (а) и с СКС-93 (1 : 1) после прогрева при 150° С в течение 3 час. (б) в соотношении 1 : 1

выяснения характера изменения энтропийного члена в изобарно-изотермическом потенциале мы оценили (с использованием метода светорассеяния) гибкость цепей двух сополимеров — несовместимого и совместимого с ПС.

Характеристика исследованных полимеров приведена в таблице.

В работе использованы сополимеры, синтезированные на барийорганических катализаторах; сополимеры, синтезированные на литийорганических катализаторах, как показали электронно-микроскопические исследования, гетерогенны и для наших целей непригодны.

Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили в виде тонких пленок на поверхности глицерина из 1%-ных растворов в общем растворителе — толуоле. Испарение растворителя при получении пленок проводили с различной скоростью, что осуществляли следующим образом: испарение на поверхности глицерина в чашке Петри с открытой крышкой (способ I); то же, но с закрытой крышкой (способ II), и пленку получали на поверхности глицерина в эксикаторе в парах толуола (способ III). Препараты контрастировали четырехокисью осмия.

Светорассеяние растворов сополимеров в циклогексане измеряли на нефелометре «Fica» (Франция) при длинах волн света $\lambda=436$ и 546 нм в интервалах температур $20\text{--}37^\circ$. Прибор калиброван по светорассеянию бензола, принимая $R_{VV}=68 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=436 \text{ нм}$) и $23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ ($\lambda=546 \text{ нм}$) при 25°C . Перед измерениями растворы различных концентраций обесцвечивали центрифугированием при $20\,000 \text{ g}$ в течение 1 часа. Инкремент показателя преломления растворов сополимеров определяли на дифференциальном рефрактометре. Значения характеристической вязкости растворов $[\eta]$ измеряли с помощью вискозиметра типа Бишофа. По температурной зависимости значений второго вириального коэффициента A_2 , рассчитанного из концентрационных зависимостей данных светорассеяния, найдены θ -температуры, при которых $A_2=0$. При этих температурах были измерены характеристические вязкости растворов сополимеров $[\eta]_0=0,22$ (СКС-96) и $0,26 \text{ дL/g}$ (СКС-92).

На основании полученных данных произведена оценка приведенных невозмущенных размеров клубков сополимеров \bar{h}_θ^2/M по соотношению Флори — Фокса $[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{1/2}}{M}$, принимая $\Phi_0=2,6 \cdot 10^{21}$.

Известно, что ПС несовместим с полибутидиеном [1]. Действительно, как видно из рис. 1, а, смесь этих полимеров двухфазна. Введение уже 10% стирола в сополимер приводит к увеличению степени дисперсности смеси (рис. 1, б). Дальнейшее повышение содержания стирола способствует еще большему уменьшению размера ПС-частиц (на снимке — белые) (рис. 1, в).

В смеси СКС-92 с ПС, полученной, как и все предыдущие образцы, по способу I, расслоения не наблюдается. Однако при уменьшении скорости испарения (способ II) обнаруживается несовместимость компонентов смеси (рис. 2). Таким образом, гомогенность, наблюдаемая при первом способе получения образцов, носит не термодинамический, а кинетический характер.

Смеси СКС-93 и СКС-94 с ПС однофазны, если они получены как первым, так и вторым способами. Однако еще большее замедление скорости испарения растворителя (способ III) и в этих системах также вызывает расслоение (рис. 3, а). Наконец, пленки смеси СКС-96 с ПС, полученные при любой из применяющихся нами скоростей испарения растворителя, гомогенны. Не приводит к расслоению и прогревание этих образцов при $150\text{--}180^\circ$ в течение 3 час., в то время как прогревание гомогенных, но неравновесных пленок смесей, например СКС-93 с ПС, начиная с температуры 130° (3 час.), вызывает разделение смеси на две фазы (рис. 3, б).

Полученные результаты, не являясь строгими термодинамическими доказательствами, позволяют, однако, предположить, что СКС-96 совмещается с ПС. Следует указать, что этот вывод относится к образцам данной молекулярной массы; для полимеров с другими молекулярными массами граница совместимости может сместиться. Вопрос о том, в каких пределах может меняться молекулярная масса, чтобы полимеры указанных составов еще оставались совместимыми, требует самостоятельного исследования.

Электронно-микроскопическое изучение смесей СКС-90 с СКС-94 и СКС-92 с СКС-96, где различие в составе сополимеров также составляет 4%, показало, что и эти системы однофазны.

Можно отметить, что чем ближе неравновесная система к границе совместимости, тем более затруднено ее расслоение. Так, с увеличением содержания стирола в сополимере для обнаружения двухфазности пленок смесей сополимера с ПС приходилось уменьшать скорость испарения растворителя.

Согласно расчету, проведенному нами по методу, описанному в [5], изменение ΔH смешения при изменении содержания стирола от 90 до 96% незначительно отличается от линейного. Оценка гибкости макромолекул СКС-92 и СКС-96 методом светорассеяния показала, что значения приведенных невозмущенных размеров клубков сополимеров $h_0/M = -0,47$ (СКС-96) и $0,51 \text{ \AA}$ (СКС-92) не существенно превышают величины, рассчитанные по правилу аддитивности для этих сополимеров из соответствующих величин для гомополимеров [8]. Это может свидетельствовать о том, что наблюдавшийся нами при помощи электронного микроскопа постепенный переход от несовместимости к совместимости приближении составов бутадиен-стирольных сополимеров (в области содержания стирола 90–96%) является результатом аддитивных изменений энтропийного и энергетического членов. Критическая разница в составе бутадиен-стирольных сополимеров (по данным электронной микроскопии) лежит в интервале 4–6 вес. %. Смеси сополимеров, различающиеся по составу на 6% и более, разделяются на две фазы, если же различие составляет 4% и меньше, расслоения не наблюдается.

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

Поступила в редакцию
1 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Krause, J. Macromol. Sci., C7, 251, 1972.
2. R. L. Scott, J. Polymer Sci., 9, 423, 1952.
3. V. R. Landi, Rubber Chem. and Technol., 45, 222, 1972.
4. G. E. Molau, J. Polymer Sci., B3, 1007, 1965.
5. B. Schneier, J. Appl. Polymer Sci., 17, 3175, 1973.
6. Р. В. Басова, В. Н. Свиридович, Е. Е. Малкетова, А. А. Арест-Якубович, Докл. АН СССР, 212, 1131, 1973.
7. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Е. Е. Малкетова, Высокомолек. соед., B16, 235, 1974.
8. Справочник по полимерам. «Наукова думка».

УДК 541.64:547.422

ВЛИЯНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА В СОСТАВЕ ПОЛИАЛЮМОКСАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ОКИСЕЙ

Родина Э. И., Силина Н. А., Горин Ю. А.

Характерной особенностью реакции полимеризации циклических окисей под влиянием каталитических систем AlR_3 -донор — вода при мольном отношении $\text{AlR}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$ является зависимость скорости процесса и свойств полимеров от природы и концентрации нуклеофильных соединений, использованных при приготовлении катализатора. Крайними случаями подобного влияния является значительное ускорение или полное