

дификаторов в композициях с жесткими полимерами ПВХ и ПММА в весовых соотношениях 100 : 10—35\*.

Из табл. 2 видно, что ударная вязкость ПВХ-композиции с 10 частями сополимера МБС повышается в 4—5 раз. При этом прозрачность ее не ухудшается. При введении привитого сополимера МБС в ПММА ударная вязкость последнего увеличивается незначительно, а материал оказывается непрозрачным. Однако добавка 15—35 частей сополимера БА — стирол — ММА увеличивает в 2—3 раза ударную вязкость ПММА при сохранении им прозрачности.

Авторы выражают глубокую признательность В. А. Кабанову, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакееву, С. А. Аржакову и В. П. Зубову за формулирование теоретических предпосылок и постановку работы, консультации в ходе ее выполнения и обсуждение результатов.

Поступила в редакцию  
3 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Танака, М. Уса, Японск. пат., 18621, 1974.
2. К. Абэ, Е. Морита, Японск. пат., 29295, 1974.
3. Е. Н. Еремина, И. П. Кишинер, А. Б. Зайцева, Н. Ф. Усманова, Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон, 9, 61, 1969.
4. А. Е. Куликова, Л. М. Шевчук, А. Б. Зайцева, Н. В. Кучерова, А. П. Савельев, А. М. Шаргородский, Т. Б. Заварова, В. М. Григоров, Авт. свид. 544661, 1976, Бюлл. изобретений, 1977, № 4.
5. Н. А. Окладнов, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 1190, 1966.
6. K. Kato, Polymer Letters, 4, 35, 1966.
7. C. Kanig, H. Neff, Colloid Polymer Sci., 255, 29, 1975.
8. Г. Багтерд, Д. У. Трегер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970, стр. 178.

УДК 541.64:539.3

#### ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕЩЕСТВА НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИС-ПОЛИИЗОПРЕНА В ОБЛАСТИ $\alpha$ -ПЕРЕХОДА

Борисова Т. И., Межиковский С. М., Гладченко С. В.,  
Васильченко Е. И., Рубинштейн Е. Л., Эрлих И. М.,  
Берлин А. А.

Введение в полимер малых количеств низкомолекулярных веществ может явиться причиной значительного изменения их физических свойств [1—3]. Высказывались предположения о связи этого явления с изменением свободного объема или надмолекулярной структуры полимеров под влиянием введенного вещества. И свободный объем, и надмолекулярная структура являются факторами, активно воздействующими на молекулярную подвижность. Поэтому представляло интерес рассмотреть влияние малых добавок низкомолекулярных соединений на температуру релаксационных переходов, связанных с внутримолекулярной подвижностью макроцепей, в частности на температуру перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое. С этой целью диэлектрическим и механическим методами были изучены процессы, протекающие вблизи температуры стеклования  $T_c$  цис-полизопрена и его смесей с микродобавками олигомеров.

Исследованы температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и реальной части модуля сжатия  $\operatorname{lg} E'$ . Измерения  $\operatorname{tg} \delta$  проведены при частотах от 1 Гц до 100 кГц с помощью мостов проводимости и емкости. Температурные

\* Испытания сополимеров МАС и МБС в композициях ПММА и ПВХ проведены И. Н. Разинской и Т. Б. Заваровой.

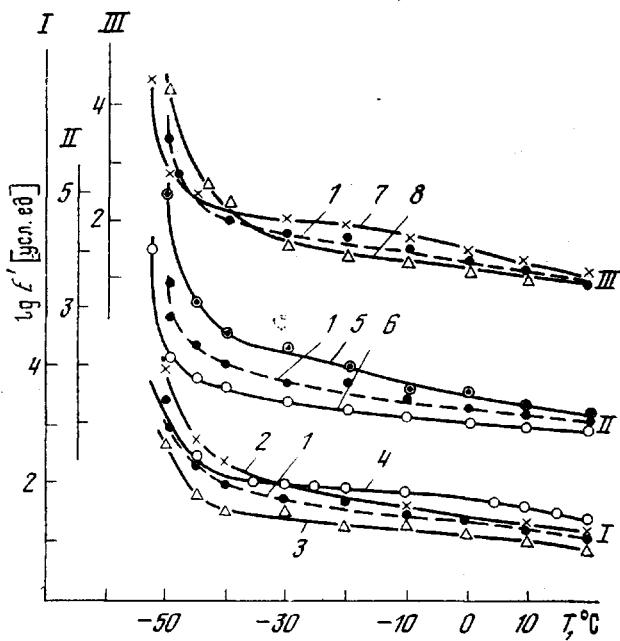


Рис. 1. Температурные зависимости  $\lg E'$  образцов цис-полиизопрена (1) и его композиций, содержащих 0,1 (2) и 3,0 вес.% ОДМ-1 (3); 0,5% ОДМ-3 (4); 0,1 (5) и 0,3 вес.% ОДМ-13 (6); 0,1 (7) и 0,3 вес.% ФДМ (8)

зависимости модуля получены при измерениях в статическом режиме спустя минуту после приложения нагрузки.

В качестве объектов исследования выбраны цис-полиизопрен СКИ-3 и его композиции с небольшими количествами (0,05–3,0 вес.%) полимеризационноспособных олигомеров – диметакриловых эфиров (олигоэфиракрилатов), отвечающих средней формуле  $n$ -оксистилен- $\alpha,\omega$ -диметакрилата, где  $n=1, 3, 13$  (для ОДМ-1, ОДМ-3 и ОДМ-13 соответственно), а также  $n$ -фенилевдиметакрилата (ФДМ). Каучук промышленного производства был подвергнут дополнительной очистке путем переосаждения из раствора в толуоле метиловым спиртом с последующим вакуумированием при  $10^{-4}$  тор в течение 2 час. Композиции каучука с олигомерами были приготовлены путем перемешивания компонентов на лабораторных вальцах, при комнатной температуре с последующим прессованием образцов заданного размера при  $50^\circ$  и давлении  $100 \text{ кГ/см}^2$ . Все образцы отвечали условию тождества неучтенных факторов, так как были получены из одной и той же партии каучука с использованием одних и тех же режимов очистки и смешения компонентов.

На рис. 1 представлены температурные зависимости модуля сжатия  $E'$  для полизопрена и его композиций с диметакриловыми эфирами в области температур вблизи  $T_c$ . Из этого рисунка следует, что для всех исследованных составов существует определенная концентрация, при которой наблюдается возрастание величины  $\lg E'$ , причем рост значений модуля сжатия композиций в сравнении с исходным каучуком наблюдается и в области температур выше перехода в стеклообразное состояние. Для некоторых олигомеров (ОДМ-3 и ФДМ) проявляется инверсия кривых выше и ниже  $T_c$ . Обнаруженный эффект роста модуля сжатия исчезает при превышении определенной концентрации добавки, которая различна для каждого данного вещества.

Этот экспериментальный факт может быть отнесен к числу явлений, характерных для антипластификации, хотя в отличие от работы [4], где рост  $E'$  наблюдали в стеклообразном полимере, в нашем случае аномальное повышение модуля имеет место также и в высокозластическом состоянии.

Следует отметить, что ранее при температурах вязкотекучего состояния для композиций цис-полиизопрен – олигоэфиракрилаты того же состава наблюдали прохождение вязкости расплава через резкий максимум [5, 6].

Дополнительные сведения о влиянии микроколичеств введенного олигомера на свойства полимеролигомерных композиций и их структуру были получены при анализе количественных параметров диэлектрической релаксации рассматриваемых систем.

На рис. 2, а представлены кривые  $\text{tg } \delta = \varphi(T)$  для композиций *цис*-полиизопрена – ОДМ-3 в области дипольно-сегментальных процессов релаксации ( $\alpha$ -переход). Качественный характер приведенных кривых типичен и для аналогичных зависимостей в композициях с ОДМ-1, ОДМ-13 и ФДМ.

По данным кривых  $\text{tg } \delta = \varphi(T)$  были построены зависимости максимального значения  $\text{tg } \delta$  и температуры, при которой  $\text{tg } \delta$  проходит через максимум в области дипольно-сегментальных потерь ( $T_{\max \alpha}$ ), от концентрации олигоэфиракрилатов в композиции (рис. 2, б и з). Из рис. 2, б следует, что, по крайней мере вплоть до 1,0 вес.% ОДМ-3, имеет место

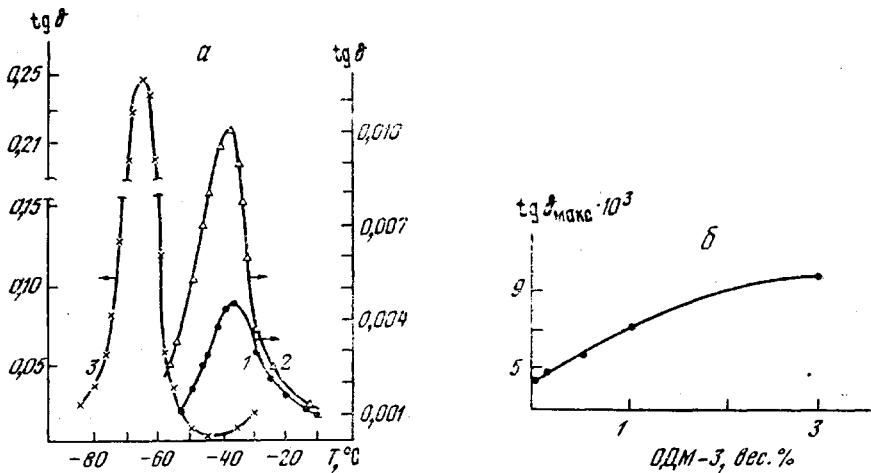


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  *цис*-полиизопрена (1), ОДМ-3 (3) и их композиции при содержании олигомера 3,0 вес.% (2) (а), а также зависимость  $\text{tg } \delta_{\max}$  дипольно-сегментальных потерь композиций *цис*-полиизопрена с олигомером от содержания ОДМ-3 (б); частота 10 кГц

линейное повышение значений  $\text{tg } \delta_{\max}$   $\alpha$ -процесса. Возможность объяснения роста  $\text{tg } \delta_{\max}$  наложением дипольных потерь олигомера следует исключить из рассмотрения, так как, согласно нашим данным, область релаксации дипольной поляризации в ОДМ-3 расположена на 30–35° ниже, чем  $\alpha$ -процесс в полизопрене (рис. 2, а, кривая 3). Из этого следует, что, например, при содержании ОДМ-3 до 1,0 вес.% его вклад в величину  $\text{tg } \delta_{\max}$  композиции не может превысить  $2 \cdot 10^{-4}$ , т. е. он более чем на порядок ниже экспериментального значения, найденного для  $\text{tg } \delta_{\max}$ .

Предполагается, что повышение  $\text{tg } \delta_{\max}$  диэлектрических потерь, обусловленных релаксацией поляризации в процессе сегментального движения макроцепей каучука, может быть отнесено за счет сольватации последних полярными молекулами олигоэфира.

Линейность зависимости  $\text{tg } \delta_{\max}$  от концентрации ОДМ-3 служит также указанием на отсутствие значительной гетерогенности во взаимораспределении молекул каучука и олигомера в объеме образца. Молекулярное растворение микродоз олигоэфиров было признано также в работе [3].

Второе заключение на основе результатов диэлектрических измерений исследованных систем связано с температурным положением диэлектрического  $\alpha$ -перехода ( $T_{\max \alpha}$ ).

Известно, что диэлектрический  $\alpha$ -процесс, или дипольно-сегментальная релаксация поляризации, соответствует переходу полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Температура  $T_{\max \alpha}$  под влиянием внутренних и внешних факторов изменяется симбатно температуре стек-

лования полимера. В данном случае оказалось, что  $T_{\max \alpha}$ , а следовательно, и  $T_c$  каучука, содержащего микроликического количества олигоэфира, не подчиняется обычной для пластификации полимеров «падающей» зависимости от концентрации низкомолекулярного вещества. Как видно из рис. 3, для трех из четырех исследованных систем  $T_{\max \alpha}$  при содержании олигомера менее 1,0 вес. % можно считать либо не зависящей от концентрации введенного олигомера (ОДМ-1), либо даже имеющей тенденцию к прохождению через некоторый максимум (ОДМ-13, ФДМ). Эффект роста  $T_{\max \alpha}$  в последних двух случаях невелик, но его воспроизводимость была проверена путем многократных измерений на нескольких образцах.

Каждая из энергия активации  $\Delta U_\alpha$  каучука и рассмотренных композиций с олигоэфиракрилатами составляет от 30 до 40 ккал/моль,

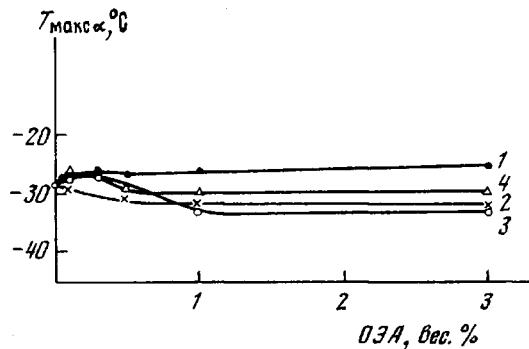


Рис. 3. Концентрационные зависимости  $T_{\max \alpha}$  при 100 Гц для композиций цис-полизопрена с олигоэфиракрилатами (ОЭА) ОДМ-1 (1), ОДМ-3 (2), ОДМ-13 (3) и ФДМ (4)

уменьшаясь при повышении температуры. Изменения  $\Delta U_\alpha$  под влиянием микродобавок олигоэфиракрилатов не превышают 2–6 ккал/моль и имеют тенденцию к такому же экстремуму и при той же концентрации, что и в аналогичных зависимостях  $T_{\max \alpha}$  от концентрации.

Таким образом, на основании описанных экспериментальных фактов можно считать, что аномальное поведение концентрационных зависимостей  $E'$ ,  $T_{\max \alpha}$  и  $\Delta U_\alpha$  связано с активным влиянием микродобавок олигомера на заторможенность движения кинетических сегментов молекул каучука. Эта заторможенность может возникнуть либо в результате конформационных изменений в цепях каучука, вызванных предположенной выше сольватацией молекулами олигомеров, либо, как было принято в работе [3], уменьшением свободного объема и уплотнением молекулярной упаковки каучука в присутствии микроликического количества низкомолекулярных веществ.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
4 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975.
2. В. Прокопенко, О. К. Титова, Н. С. Фесин, Ю. М. Малинский, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А19, 95, 1977.
3. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, Е. И. Васильченко, Н. В. Прозоровская, Р. Ш. Френкель, И. И. Тугов, Э. А. Кузьмина, В. Ф. Евстратов, И. К. Чуракова, Высокомолек. соед., А19, 2719, 1977.

4. W. G. Jackson, R. Caldwell, J. Appl. Polymer Sci., 11, 227, 1967.
5. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, Е. И. Васильченко, А. С. Кузьминский, Н. В. Прозоровская, И. И. Тугов, Р. Ш. Френкель, И. К. Чуракова, Материалы XI Менделеевского съезда, т. 2, «Наука», 1975, стр. 207.
6. С. М. Межиковский, А. А. Берлин, И. К. Чуракова, Е. И. Васильченко, Р. Ш. Френкель, Н. В. Прозоровская, Н. Л. Сахновский, В. Ф. Евстратов, Докл. АН СССР, 229, 410, 1976.

УДК 541.64:542.952:547.39

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЭФИРОВ МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОИНИЦИИРОВАННОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Алексеева Т. А., Безуглый В. Д.

Метод электрохимического инициирования полимеризации является перспективным методом синтеза полимеров, возможности которого в настоящее время раскрыты еще incompletely, хотя по данному вопросу опубликовано уже более 250 работ. В литературе [1–7] описаны особенности электроинициированной гомополимеризации метилметакрилата (ММА) в гомогенных аprotонных средах, но отсутствуют сведения о полимеризации в этих условиях других эфиров метакриловой кислоты.

В настоящей работе изучена электроинициированная гомополимеризация метил-, этил- (ЭМА) и бутилметакрилата (БМА) в ДМФ, значения конверсии сопоставлены с полярографическими потенциалами полуволны мономеров.

Опыты по электрохимическому инициированию полимеризации проводили при температуре  $10 \pm 0,5^\circ$  в термостатированных ячейках двух типов: цилиндрической ячейке стаканного типа без диафрагмы и в U-образной ячейке, в которой анодное и катодное пространства разделены пористой диафрагмой (фильтр Шотта № 1). В качестве катода использовали пластину из нержавеющей стали X18H10T размером  $45 \times 25 \times 0,1$  мм. Анодом служила пластина из стеклографита. Рабочая поверхность каждого электрода составляла  $10 \text{ см}^2$ , расстояние между электродами фиксировалось путем закрепления электродов в тефлоновой крышке и составляло 4 см. В системе была предусмотрена продувка раствора аргоном. В качестве источника питания при проведении электролиза применяли УИП-1.

Электролиз в гальваностатическом режиме подвергали системы, состоящие из мономера (60 об. %), ДМФ (40 об. %) и фонового электролита — перхлората тетраэтиламмония (концентрация последнего в системе равна  $\sim 0,07$  моль/л).

Используемые в работе реагенты предварительно очищали по общепринятым методикам. Эфиры метакриловой кислоты промышленного выпуска, ингибираванные дифенилолпропаном, сушили хлористым кальцием и очищали фракционной перегонкой при пониженном давлении в атмосфере аргона. Перхлорат тетраэтиламмония синтезировали добавлением к соответствующей гидроокиси марки ч.д.а. фирмы «Chemapol» в виде 10%-ного водного раствора эквивалентного количества хлорной кислоты марки х.ч. и дважды перекристаллизовывали из водного раствора. Контроль степени чистоты фонового электролита осуществляли полярографически.

ДМФ сушили над прокаленным сульфатом магния и очищали двукратной фракционной перегонкой при пониженном давлении в атмосфере аргона. ММ полимеров определяли вискозиметрическим методом в бензole. Полярограммы регистрировали полярографом Гейровского LP-60 с автоматической записью на ленточной диаграмме (чувствительность  $1 \cdot 10^{-9}$  А/деление шкалы).

В работе использовали ртутный капельный электрод со следующими характеристиками:  $m=1,690 \text{ мг}\cdot\text{сек}^{-1}$ ,  $r=7,0$  сек. при  $H=35 \text{ см}$  и  $E=0$ . Анодом служила донная ртуть. Измерения потенциалов полуволн производили высокомомным потенциометром ППТВ-1. Потенциалы полуволны приведены относительно насыщенного каломельного электрода. Электроинициированную гомополимеризацию проводили по