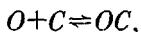


Заметим, что φ_i связаны с константами равновесия [1]. Таким образом, концентрации прореагировавших и непрореагировавших блоков представляют собой убывающую экспоненциальную функцию, начиная с n_2 .

Очевидно, что, зная величины констант равновесия или F_i , можно вычислить распределение по длинам прореагировавших и непрореагировавших блоков в соответствии с уравнениями (2) — (8).

Отметим, что все 10 констант или 4 независимых константы равновесия (K_0, K_1, K_2, K_3) относятся к реакции



где O — текущая концентрация свободных звеньев цепи, C — текущая концентрация низкомолекулярного соединения, а OC — текущая концентрация злокомплексованных звеньев.

При условии, что низкомолекулярный агент образует идеальный раствор, константы равновесия имеют вид: $K_i = K'_i C$, где K'_i — константы равновесия химического процесса.

Анализируя измеряемые параметры (состав, распределение по блокам и т. д.), можно найти K_i (например, минимизируя квадраты отклонений измеряемых величин в расчете).

Очевидно, что все частные случаи «эффекта соседних групп», часть из которых описана в работе [1], могут быть легко получены для равновесных процессов с использованием соответствующих математических соотношений между свободными энергиями.

При этом уравнения (1) — (8) значительно упрощаются.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Вайнштейн, А. А. Берлин, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., Б17, 835, 1975.
2. И. Н. Бронштейн, К. А. Семенджев, Справочник по математике, Гостехиздат, 1959.

УДК 541.64:535

О ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРОВ ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ИХ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Притыкин Л. М.

Адгезия как универсальное поверхностное явление взаимодействия конденсированных фаз должна в наиболее общем случае описываться энергетическими параметрами поверхностей. Так, установлено, что именно с поверхностными энергиями ряда объектов — от полимеров [1] до металлов [2] — практически линейно коррелирует их адгезионная способность. Поэтому проблема определения поверхностных параметров полимеров необычайно актуальна; только за самое последнее время ей посвящено большое число работ.

По сути, в основу этих работ положена связь внутрифазных и межфазных характеристик. Не останавливаясь на этом вопросе, подробно освещенном в литературе, отметим, что выбор когезионных параметров полимеров, способных удовлетворительно коррелировать с адгезионными, связан с принципиальными затруднениями, обусловленными спецификой химической природы и структуры высокомолекулярных соединений, — влиянием молекулярной массы, боковых цепей, характера разветвлений, при-

месей и т. п. Для металлов подобные зависимости могут быть найдены (в ряде случаев они носят линейный характер; такова, например, связь поверхностной энергии и энергии сублимации [2]). По чисто физическим причинам следует предположить, что они должны иметь место и для полимеров.

Мы изучили возможность оценки некоторых поверхностных параметров ряда твердых полимеров по показателям их преломления. Показатель преломления n_D характеризует индукционную поляризацию среды, при которой молекулы приобретают дипольный момент вследствие деформации электронных оболочек в поле волны (в ИК-области — дополнительное и смещение ядер). Известно, что показатель преломления полимеров слабо зависит от молекулярной массы [3], концентраций концевых групп [4] и остаточного мономера [5]. К несомненным достоинствам данного параметра относится и возможность расчета рефракций сополимеров по аддитивности, исходя из рефракций гомополимеров [6].

Эти обстоятельства создают основу для оценки по показателям преломления внутрифазных свойств полимеров [7], а учитывая связь последних с межфазными характеристиками, — и адгезионных, т. е. прежде всего поверхностных свойств.

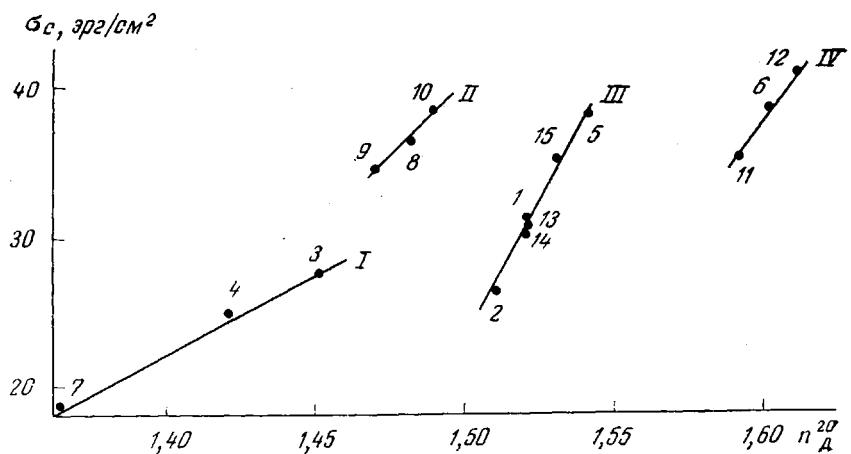


Рис. 1. Зависимость критического поверхностного натяжения от показателя преломления ПЭ (1), ПИБ (2), ПВФ (3), ПВДФ (4), ПВХ (5), ПВДХ (6), ПТФЭ (7), ПВА (8), ПЭА (9), ПММА (10), ПС (11), ПХС (12), ПБ (13), ПИ (14) и ГХК (15)

Данное сообщение посвящено выявлению и анализу характера связи параметров поверхности с показателем преломления ряда твердых полимеров (для жидких, как установлено [8], корреляция осложнена учетом молекулярной массы, концентрации концевых групп и т. п.), для которых наиболее изучены оптические свойства, с одной стороны [9], и поверхностная энергия [10–13] и критическое натяжение [14] — с другой.

На рис. 1 приведены данные о связи критического поверхностного натяжения [14] с рядом полимеров с величинами показателей их преломления [9]. Прежде всего, обращает на себя внимание факт отсутствия общей для всех исследованных полимеров зависимости n_D^{20} от σ_c . Для каждой группы рассмотренных продуктов выявлена собственная зависимость, носящая линейный характер.

Отдельной зависимости подчиняются фторсодержащие полимеры, «аномалии» адгезионных свойств которых достаточно известны. Более интересен факт закономерного выделения в самостоятельные группы полиэтилакрилата (ПЭА), ПММА и ПВА (рис. 1, прямая II), ПИБ, ПЭ, ПВХ, полибутидиена (ПБ), полизопрена (ПИ) и гидрохлорида каучука (ГХК) (рис. 1, прямая III), поливинилиденхлорида (ПВДХ), ПС и поли-*o*-хлор-

стирола (ПХС) (рис. 1, прямая IV). Анализ полученных зависимостей показывает, что показатель преломления и критическое поверхностное натяжение линейно связаны в ряду не только фторсодержащих полимеров (рис. 1, прямая I), но и полимеров с боковыми эфирными группами (рис. 1, прямая II). Равное влияние на характер этой связи оказывают диеновая и полиметиленовая группировки, в том числеmonoхлорзамещенная цепь (рис. 1, прямая III). Следовательно, вклад данных фрагментов в изменение оптических и поверхностных свойств полимеров практически одинаков. Аналогичный вывод может быть сделан из прямой IV рис. 1 в

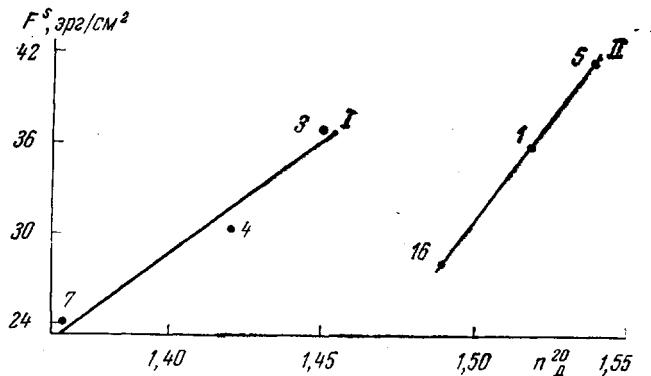


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии от показателя преломления полимеров; обозначения см. рис. 1; 16 – ПП

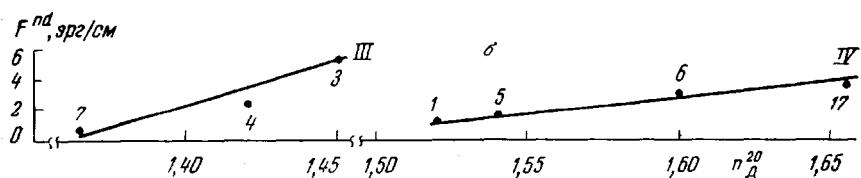
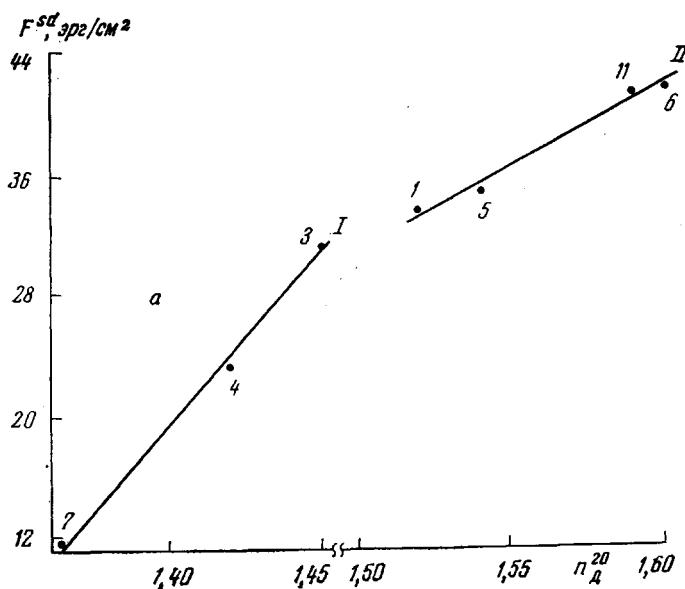


Рис. 3. Зависимость дисперсионной (а) и недисперсионной (б) компонент поверхностной энергии от показателя преломления полимеров; обозначения см. рис. 1; 17 – ПЭТФ

отношении фенильного ядра и двух атомов хлора в полиметиленовой цепи: одной линейной зависимости подчиняются ПС (в том числе хлорзамещенный) и ПВдХ.

Полученные результаты не противоречат данным [15] по рефракциям отдельных атомов и связей. Действительно, инкремент связи С—Cl ($R_{C-Cl}^D=6,51$) близок к инкременту полидиеновой группировки ($R_{C=C}^D+2R_{C-C}^D=4,17+2\cdot1,30=6,77$) и половине инкремента фенильного радикала ($R_{Ph}^D=13,66$).

Таким образом, в пределах отдельных групп полимеров по величинам n_D^{20} можно производить оценку критических поверхностных напряжений. Однако последний параметр представляет собой интегральную характеристику, лишенную для твердых тел глубокого физического смысла. Поэтому значительно более оправданы поиски связи показателя преломления со значениями поверхностных энергий F^s .

Эта связь, построенная по известным значениям F^s для ПЭ [12], поливинилфторида (ПВФ), поливинилиденфторида (ПВдФ) и ПВХ [10], ПТФЭ [11] и ПП [12], изображена на рис. 2. И в этом случае фторсодержащие полимеры 3, 4 и 7 выделяются в отдельную группу (рис. 2, прямая I). Линейная зависимость характеризует свойства группы незамещенных или монохлорзамещенного полиолефинов (рис. 2, прямая II). Следовательно, вклады атома хлора и полиметиленовой цепи и в изменение поверхностной энергии (а не только σ_c) оказываются практически одинаковыми. Поэтому для оценки данного параметра можно в пределах соответствующих групп полимеров исходить из величин показателей преломления.

Представляет интерес рассмотрение связей показателей преломления не только с интегральными значениями поверхностных энергий, но и с ее компонентами. Так, например, в адгезии выявление зависимостей дисперсионной или недисперсионной компонент F^s с прочностью адгезионных соединений позволяет оценить [1, 16, 17] тип и характер реализующегося в системе взаимодействия. На рис. 3, а приведены связи известных данных по дисперсионным составляющим поверхностных энергий ПВФ, ПВдФ [10], ПЭ, ПВХ, ПТФЭ и ПС [13] с величинами показателей их преломления.

И здесь фторсодержащие полимеры составляют отдельную группу, для которой характерен линейный вид зависимости (рис. 3, а, прямая I). Более интересна прямая II рис. 3, а, из которой следует, что n_D^{20} прямо связана с F_{sd}^s самых различных по природе полимеров — и незамещенных, и монохлор-, и дихлор-, и монофенилзамещенных полиолефинов. Из этих данных можно сделать вывод, что дисперсионная компонента поверхностной энергии исследованных полимеров менее чувствительна к изменению показателя преломления, чем интегральные значения F^s . Это обстоятельство обусловлено, вероятно, невозможностью ориентационной поляризации в оптической области спектра вследствие превышения ее частоты частотой изменения электрического поля световой волны.

Аналогичный вывод следует и в отношении недисперсионной компоненты поверхностной энергии, включающей также водородные взаимодействия, из рис. 3, б, на котором изображена связь известных [10] значений F_{nd}^s для ПЭ, ПВФ, ПВдФ, ПВХ, ПВдХ, ПТФЭ и ПЭТФ и показателей их преломления.

Таким образом, основной вывод из полученных результатов заключается в том, что по значениям показателя преломления полимера можно оценить его поверхностные параметры — прежде всего σ_c и F^s , включая F_{sd}^s и F_{nd}^s . Учитывая несложность измерения n_D , подобный подход открывает возможность по меньшей мере качественного прогнозирования направленности и эффективности реализации явлений, в основе которых лежит изменение параметров поверхности. Для этого необходимо учесть вклад отдель-

ных инкрементов в общую рефракцию исследуемых продуктов и, выявив таким образом соединения с симбатно изменяющимися значениями n_D и F^* , построить для них в установленных пределах соответствующую зависимость. Ясно, что аналогичным путем нетрудно оценить и собственные значения поверхностных параметров полимеров. Надежность полученных корреляций подтверждается тем, что они распространяются на большое число различных по природе полимеров, справедливы для основных из используемых на практике параметров поверхности и, наконец, носят явно выраженный линейный характер.

С другой стороны, естественно предположить, что прямая связь поверхностных характеристик полимеров с показателями их преломления создает предпосылки для более детального исследования природы, механизмов проявления и путей регулирования и оптических и поверхностных свойств высокомолекулярных соединений.

Днепропетровский завод химических изделий

Поступила в редакцию
16 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Pritykin, 3rd International Rubber Symposium, Gottwaldov, v. 4, 1971.
2. Л. М. Притыкин, Механика полимеров, 1974, 360.
3. R. B. Beevers, J. Polymer Sci., Polymer Phys., Ed., 12, 1407, 1974.
4. Л. Ф. Шалаева, Пласт. массы, 1968, № 2, 65.
5. В. С. Доладугина, А. М. Нижин, Л. С. Брякова, Оптико-механич. пром-сть, 1971, № 6, 36.
6. K. Ueberreiter, G. Kanig, Kolloid-Z., 129, 132, 1952.
7. A. A. Askadskii, Pure and Appl. Chem., 46, 19, 1976.
8. G. W. Bender, D. G. Le Grand, G. L. Gaines, Macromolecules, 2, 681, 1969.
9. Т. А. Сперанская, Л. И. Тарутина, Оптические свойства полимеров, «Химия», 1976, стр. 131.
10. D. K. Owens, R. C. Wendt, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1741, 1969.
11. R. J. Good, Advances Chemistry, Washington, 1964, ser. 43, ch. 4.
12. Г. М. Бартенев, Л. А. Акопян, Физ.-химич. мех. материалов, 5, 670, 1969.
13. D. J. Lyman, W. M. Muir, I. J. Lee, Сб. Полимеры в медицине, «Мир», 1969, стр. 95.
14. G. L. Crocker, Rubber Chem. and Technol., 42, 35, 1969.
15. Б. В. Иоффе, Рефрактометрические методы химии, «Химия», 1974, стр. 339.
16. Л. М. Притыкин, М. Г. Драновский, Сб. Диффузия, фазовые превращения, механические свойства металлов и сплавов, Изд. Всес. заочн. машиностр. ин-та, 1976, стр. 201.
17. L. M. Pritykin, Proc. 7th International Vacuum Congress and 3rd International Conf. on Solid Surface, Vienna, 1977, v. 1, p. 675.

УДК 541.64:547.538.141

СУСПЕНЗИОННАЯ АНИОНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В АЛИФАТИЧЕСКИХ СРЕДАХ

Поляков Д. К., Балашова Н. И., Жарикова З. Ф.,
Цыбин Ю. С., Глуховский В. С., Полякова Г. Р.,
Бакеев Н. Ф., Долгополов Б. А.

Получение ударопрочного ПС методом анионной полимеризации обладает рядом преимуществ перед существующими сейчас промышленными способами, основанными на применении радикальных инициаторов. Полимеризация с участием живых цепей открывает новые перспективы для производства в условиях непрерывного процесса как ПС, так и различных типов блок-сополимеров бутадиена со стиролом, одно из существенных преимуществ которого высокая скорость и регулируемость процесса, проводимого обычно для снижения вязкости в осадительных средах в присутствии дисперсантов. При полимеризации стирола в алифатических растворителях образующийся ПС выпадает в виде дисперсной фазы и возникает необходимость стабилизации этих частиц дисперсантами – блок-