

не выполняются. Это подтверждает сделанное нами предположение о том, что условия (2) и (3) не характерны для всех случаев сополимеризации.

Приведенные в табл. 2 значения констант сополимеризации, рассчитанных с учетом влияния предпоследнего звена, свидетельствуют о том, что предпоследнее звено оказывает незначительное влияние на активность макрорадикала, содержащего в конечном звене ВСИ, в то время как активность макрорадикала с конечным звеном ОЭМА сильно зависит от строения предпоследнего звена: наличие в предпоследнем звене ВСИ снижает его активность при взаимодействии с мономером ОЭМА почти в 2 раза, а наличие ОЭМА повышает ее.

Величины  $\hat{r}_{1A}$ ,  $\hat{r}_{1B}$ ,  $\hat{r}_{2A}$ ,  $\hat{r}_{2B}$ , определенные при различных начальных значениях, отличаются друг от друга на величину, не превышающую погреш-

Таблица 2  
Константы сополимеризации ВСИ с ОЭМА с учетом влияния предпоследнего звена растущей макроцепи

Начальные значения			Расчетные значения			
$r_1$	$r_2$	метод расчета	$\hat{r}_{1A}$	$\hat{r}_{1B}$	$\hat{r}_{2A}$	$\hat{r}_{2B}$
0,12	6,60	[6]	0,05	0,18	3,53	10,38
0,10	6,56	[7]	0,06	0,15	3,94	9,99
0,09	7,36	[8]	0,06	0,11	3,16	9,16

ность определения констант сополимеризации с учетом влияния конечного звена, что является подтверждением их достоверности и возможности использования предлагаемого метода для расчета констант сополимеризации с учетом влияния предпоследнего звена.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
13 II 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

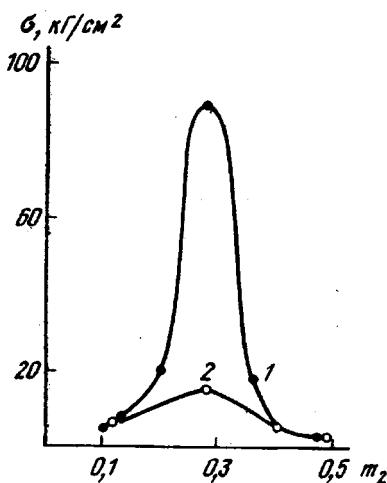
- Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
- E. Merz, T. Alfrey, G. Goldfinger. J. Polymer Sci., I, 75, 1946.
- J. Banasiewicz, K. Plochocka, Polymery, 18, 561, 1973.
- A. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
- O. Wichterle, R. Chromecek, J. Polymer Sci., C 16, 4677, 1969.
- M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
- P. W. Tidwell, G. A. Mortimer, J. Macromolec. Sci., C4, 281, 1970.
- А. И. Езриев, Э. Л. Брохина, Е. С. Рокин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.

УДК 541.64:539.2

#### К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КОМПОЗИЦИОННОЙ ОДНОРОДНОСТИ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ

Славницкая Н. Н., Семчиков Ю. Д., Рябов С. А.

Можно ожидать, что отличие в механических свойствах композиционно-однородных и композиционно-неоднородных сополимеров будет наиболее заметным для сополимеров полярных мономеров с неполярными, свойства которых в значительной степени определяются плотностью слабых межмолекулярных связей. К подобным системам относится сополимер бутилакрилата (БА) с метакриловой кислотой (МАК). При сополимеризации в ДМФ найдено  $r_1=0,5$  и  $r_2=1,43$  ( $M_2$ -МАК), что предопределяет



Зависимость разрушающего напряжения от содержания МАК в сополимере: 1 — композиционно-однородные, 2 — композиционно-неоднородные образцы; скорость растяжения 20 мм/мин, 20°

максимальных значений разрывной прочности, на приборе Шведова измерены значения реологических параметров — вязкости течения  $\eta_{\text{тек}}$ , вязкости эластичности  $\eta_{\text{эл}}$ , модуля эластичности  $E_{\text{эл}}$ , — значения которых для композиционно-однородного сополимера в несколько раз выше, чем для композиционно-неоднородных.

Реологические параметры	$[\eta]$	$\eta_{\text{эл}} \cdot 10^{-3}$	$\eta_{\text{тек}} \cdot 10^{-3}$	$E_{\text{эл}}$
Композиционно-однородные образцы	0,8	4,95	5,7	82,0
Композиционно-неоднородные образцы	0,8	0,61	0,6	22,8

Конверсионная композиционная неоднородность сополимеров охарактеризована зависимостью мгновенного состава  $m_2$  от  $q$ , отражающей фракционный состав сополимера. Данные расчета, согласно [2], для сополимера, полученного из смеси МАК : БА (0,25 : 0,75) до  $q=0,8$ , приведены ниже.

$m_2$	0,36	0,35	0,34	0,32	0,30	0,28	0,26	0,24	0,21	0,18	0,14
$q$	0,05	0,08	0,16	0,24	0,32	0,40	0,48	0,56	0,64	0,72	0,80

Критерием, свидетельствующим о том, что результаты расчета отражают действительное изменение состава мгновенного сополимера, является практическое совпадение средних составов сополимеров, отвечающих  $q=0,8$  — расчетного, согласно работе [2],  $m_2=0,29$  и найденного  $-0,29 \pm 0,01$ . Более высокие значения прочностных характеристик и реологических параметров композиционно-однородных образцов обусловлены, по-видимому, большей плотностью межмолекулярных водородных связей в этих образцах вследствие более высокой однородности химического строения макромолекул.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

существенную конверсионную композиционную неоднородность образцов глубокой конверсии. Композиционно-однородные образцы получены сополимеризацией БА с МАК до степени превращения  $q$  ( $q=1-[M]/[M_0]$ ), равной 0,05, композиционно-неоднородные — до  $q=0,8$ . Для первых образцов вязкость в ацетоне  $1,0 > [\eta] > 0,6$ , для вторых  $0,8 > [\eta] > 0,6$ .

На рис. 1 приведены значения разрушающего напряжения для пленок, полученных методом полива. Из рисунка следует, что прочность на разрыв композиционно-однородных образцов существенно выше. Экстремальный характер кривых, как и зависимость других свойств сополимеров МАК от состава, объясняется переходом межмолекулярных водородных связей во внутримолекулярные и глобулизацией макромолекул при увеличении содержания МАК в сополимере [1]. Для 50%-ных растворов в ацетоне образцов, содержащих 29% МАК, т. е. отвечающих области

Поступила в редакцию  
13 II 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Л. Н. Емельянов, В. З. Погорелко, Ю. Л. Семчиков, Э. И. Семененко,  
Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 1, 1967, стр. 139.
  2. R. L. Kruse, J. Polymer Sci., B5, 437, 1967.
- 

УДК 541.64:532(77+72)

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ И ДИФФУЗИИ ВЕЩЕСТВ С ВЫСОКОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ В ЭЛАСТОМЕРАХ

Туморский И. А., Юровская И. С., Гришин Б. С.

Как известно, диффузионные параметры, скорость растворения и растворимость твердых ингредиентов в каучуках влияют на формирование структуры вулканизата [1]. Некоторые твердые вещества обладают необычно высокой растворимостью в полимерах [2, 3]. Изучение кинетики растворения этих ингредиентов требует совершенствования методов определения параметров диффузии и растворения в полимерах твердых низкомолекулярных веществ, разработанных нами ранее [4].

Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей растворения хорошо растворимого в эластомерах вещества — гексахлор-*n*-ксилола (ГХК) — и совершенствование методов определения диффузионных параметров веществ с высокой растворимостью в полимерах.

Изучали растворимость ГХК в полизопрене марки IR-305 (ПИ), полибутиадиене марки СКДЛ (ПБ), бутилкаучуке марки Polysarbutyl 600 (БК). ГХК очищали перекристаллизацией из этанола, каучуки — экстракцией горячим ацетоном.

Кинетику растворения ГХК исследовали методом, разработанным для определения значений коэффициентов диффузии и равновесной растворимости  $C_0$  твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах [4]. Метод основан на определении размера сферической гранулы низкомолекулярного вещества, запрессованной в каучук и уменьшающейся по мере растворения. В каждом опыте одновременно снимали кинетику растворения четырех — восьми гранул ГХК различного размера и определяли время, за которое сферическая частица приведенного размера ( $R_0=0,025 \text{ см}$ ) растворится на 10% ( $t_{0,9}$ ). Значение  $t_{0,9}^{-1}$  принимали за константу скорости растворения ГХК в данном полимере при данной температуре. Ошибка определения  $t_{0,9}$  составляет  $\pm 5\%$ . В табл. 1 приведены значения скорости растворения ГХК в различных эластомерах и для сравнения — данные по скорости растворения исследованного ранее твердого низкомолекулярного вещества — серы в ПБ, ПИ, БК.

Следует признать, что скорость растворения ГХК в исследованных каучуках превышает все известные нам значения скорости растворения твердых низкомолекулярных веществ в эластомерах.

Предварительная оценка равновесной растворимости ГХК в ПБ, ПИ и БК была проведена нами по уравнению Джи [5, 6], выведеному на основании теории растворов Флори — Хаггинса

$$\beta V_0 (1-v_0)^2 = RT \left[ \ln \frac{1}{v_0} + 2,5 \ln \frac{1,5+v_0}{25} \right], \quad (1)$$

где  $V_0=198 \text{ см}^3$  — мольный объем ГХК,  $v_0$  — объемная доля ГХК в смеси,  $\beta=(\delta_1-\delta_2)^2$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  — параметры растворимости полимера и ГХК.