

Возникновение структурных изменений в поверхностных слоях резин под действием разряда было подтверждено исследованиями их ИК-спектров с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Спектры снимали на спектрофотометре «Perkin — Elmer» модель 580. Эта методика успешно применялась для изучения различного рода структурных изменений, происходящих на поверхности полимерных материалов [7]. Для исследования каучуков и резин она является в большинстве случаев единственной, дающей возможность получить ИК-спектры пропускания. В качестве элемента многократного нарушенного полного внутреннего отражения применяли КРС-5 и КРС-6 с углом падения 45° и числом отражений светового пучка равным 25. На рис. 4 представлены ИК-спектры резины СКН-26 до (кривая 1) и после обработки в плазме тлеющего разряда в атмосфере воздуха в течение 30 мин. (кривая 2). В спектре модифицированной резины появляются полосы поглощения 1150 и  $3300\text{ cm}^{-1}$ , которые можно отнести к деформационным и валентным колебаниям связей С—О спиртовых групп. Не исключено, что наблюдаемые изменения в области  $1100$ — $1300\text{ cm}^{-1}$ , которые были обнаружены и при изучении ИК-спектров резин СКЭП и НК, могут быть связаны и с образованием простых эфирных связей С—О—С. Предположение об образовании таких связей было высказано ранее в работе [8] при изучении окисления ПЭ. По-видимому, можно считать, что за обнаруженные изменения смачиваемости ответственны простые эфирные группы, которые легко подвергаются омылению влагой воздуха с образованием спиртовых групп.

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

Поступила в редакцию  
1 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Колотыркин, В. Т. Козлов, А. А. Хан, А. Б. Гильман, Н. Н. Туницкий, Высокомолек. соед., *B14*, 742, 1972.
2. В. Т. Козлов, А. А. Хан, А. Б. Гильман, В. А. Орлов, Каучук и резина, 1973, № 1, 44.
3. В. М. Колотыркин, В. Т. Козлов, А. А. Хан, А. Б. Гильман, В. А. Орлов, Н. Н. Туницкий, Высокомолек. соед., *A17*, 1319, 1975.
4. H. Yasuda, J. Macromol. Sci., *A10*, 383, 1976.
5. B. Leclercq, M. Sotton, A. Baszkin, L. Ter-Minassian-Saraga, *Polymer*, *18*, 675, 1977.
6. М. Ф. Бухина, Кристаллизация каучуков и резин, «Химия», 1973.
7. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
8. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия, «Химия», 1976, стр. 207.

---

УДК 541.64:536.7

#### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

*Колупаев Б. С.*

В ряде случаев результаты исследований наполненных линейных полимеров достаточно хорошо согласуются с представлением о существовании межфазных слоев, в которых полимер изменяет свои свойства под влиянием границы раздела с твердой фазой [1]. Однако вопрос о структуре межфазных слоев, его свойствах, а также влиянии его на свойства полимерных композиций в настоящее время еще далек от окончательного решения.

Из опытов известно, что процесс перехода полимерной матрицы в состояние межфазного слоя под действием наполнителя не является линейной функцией содержания ингредиентов в гетерогенной системе, а имеет тенденцию к насыщению [1]. Используя физико-химические аспекты механизма взаимодействия полимера с наполнителем, предложенные в работе [2], и рассматривая частицы дисперсного наполнителя как центры образования межфазных слоев полимера, предположим, что до введения наполнителя масса полимерной матрицы равна  $M$ . Тогда при введении, например,  $N$  частиц наполнителя появляется межфазный слой массой  $m_1$  и остается в объеме полимерное связующее массой  $m_2$ . По мере увеличения  $N$  происходит возрастание массы полимерной матрицы, перешедшей в межфазный слой, и одновременно уменьшается масса полимерного связующего с неизменными свойствами. Энергетическое взаимодействие полимера с наполнителем является некоторой функцией расстояния, что обуславливает неравномерность свойств межфазного слоя по мере удаления от поверхности ингредиентов, а также их концентрации в системе. Однако в случае бесконечно малого увеличения содержания наполнителя в системе, например на величину  $dn$ , происходит некоторое уменьшение количества полимера в объеме на величину  $dm$ , пропорциональную массе полимера  $m$ , еще не участвующего в энергетическом взаимодействии с наполнителем. Аналитически данную функциональную зависимость можно представить в виде

$$dm = -\alpha m dn \quad (1)$$

Учитывая, что число частиц наполнителя возрастает от 0 до  $N$ , а масса полимерного связующего в объеме при этом уменьшается соответственно от  $M$  до  $m_2$ , разделим переменные и проинтегрируем данное выражение

$$\int_{m_2}^M \frac{dm}{m} = - \int_0^N \alpha dn$$

После интегрирования находим, что  $m_2 = M e^{-\alpha N}$ . Тогда масса межфазного слоя в расчете на полимер будет равна

$$m_1 = M(1 - e^{-\alpha N}), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности. Его физический смысл легко установить, например, из соотношения  $\alpha = 1/N \ln M/m_2$ .

Если при числе частиц наполнителя  $N = N_0$ ,  $M/m_2 = e$ , то  $\alpha = 1/N_0$ . Таким образом, коэффициент  $\alpha$  численно равен единице, деленной на число частиц наполнителя, которые необходимо ввести в системе, чтобы масса полимера в объеме уменьшилась в  $e$  раз. Следовательно,  $N_0$ , а значит и  $\alpha$  зависят от природы полимера, физико-химических свойств наполнителя и условий получения системы.

Рассмотрим наполнитель в виде сферы радиуса  $r$ , а межфазный слой как шаровой слой эффективной толщины  $\Delta l$  вокруг частицы наполнителя. Тогда объем межфазного слоя  $V_1$  будет равен

$$V_1 = \frac{\rho}{\rho_1} V(1 - e^{-\alpha N}), \quad (3)$$

где  $\rho_1$  – эффективная плотность межфазного слоя;  $\rho$  и  $V$  – соответственно плотность и объем полимерной матрицы. Учитывая, что

$$V_1 = N(\frac{4}{3}\pi \Delta l^3 + 4\pi r \Delta l^2 + 4\pi r^2 \Delta l),$$

получаем

$$\Delta l^3 + 3r\Delta l^2 + 3r^2\Delta l = r^3 \rho_1 / \rho_1 \gamma (1 - e^{-\alpha N}), \quad (4)$$

где  $\rho_1$  и  $m_1$  – соответственно плотность и масса наполнителя;  $\gamma = m_1 / M$ .

Уравнение (4) позволяет определить эффективную толщину межфазного слоя

$$\Delta l = r \left[ \sqrt{1 + \frac{\rho_n}{\rho_1 \gamma} (1 - e^{-\alpha N})} - 1 \right] \quad (5)$$

Анализ данной формулы показывает, что при  $\gamma \rightarrow \infty$ ,  $\Delta l \rightarrow 0$  и, наоборот, при отсутствии наполнителя ( $\gamma = 0$ )  $\Delta l \rightarrow \infty$ , т. е. ограничивается линейными размерами образца.

Таким образом, исходя из уравнения (5), можно утверждать, что эффективная толщина межфазного слоя в случае отсутствия коагуляционных структур из частиц наполнителя зависит от дисперсности наполнителя, его физико-химических характеристик, концентрации ингредиента, природы полимерной матрицы и состояния межфазного слоя.

Рассматривая гетерогенные системы как статистически квазизотропные и предполагая, что даже при малых концентрациях дисперсной фазы  $N$  достаточно велико, а размеры частиц и их распределение в полимерной матрице постоянны в случае критического наполнения полимера [2], получаем

$$r \left[ \sqrt{1 + \frac{\rho_n M}{\rho_1 m_n} (1 - e^{-\alpha N})} - 1 \right] = \frac{M}{\rho N_k S_1}, \quad (6)$$

где  $N_k$  — критическое содержание частиц наполнителя;  $S_1$  — площадь поверхности частицы наполнителя.

С помощью уравнения (6) найдем взаимосвязь между  $\rho_1$  и  $\alpha$ . Так, в случае, если  $M \gg \rho N_k S_1 r$ , получаем

$$\alpha = \frac{1}{N_k} \ln \frac{\rho_1 m_n}{\rho_n} \cdot \frac{M^2}{(\rho N_k S_1 r)^3} \quad (7)$$

Процесс определения  $\alpha$  можно еще более упростить, если в первом приближении принять, что  $\rho \approx \rho_1$ , тогда

$$\alpha \approx \frac{V_{1n}}{V_{nk}} \ln \left( \frac{V}{V_{nk}} \right)^2, \quad (8)$$

где  $V_{1n}$ ,  $V_{nk}$ ,  $V$  — соответственно объем частицы наполнителя, объем наполнителя при критическом заполнении и объем полимера. Анализ уравнения (8) показывает, что для существующих систем  $0 < \alpha < \infty$ . Зная величину  $\alpha$ , можно с помощью рассмотренных формул рассчитать эффективные характеристики межфазного слоя ( $m_1$ ,  $V_1$ ,  $\rho_1$ ,  $\Delta l$ ).

Данный метод расчета характеристик межфазного слоя применен при исследовании наполненного ПВХ марки С-65, очищенного переосаждением из раствора. Молекулярная масса переосажденного ПВХ равна  $1,4 \cdot 10^5$ . Наполнителями выбраны высокодисперсные порошки вольфрама и меди, которые перед смешиванием с полимером тщательно промывали в  $CCl_4$  и высушивали в вакууме при  $100^\circ$ . Частицы W и Cu имели примерно сферическую форму и размер  $130 \text{ \AA}$ . Образцы прессовали по известной методике [3]. Исходя из результатов исследования температурной и концентрационной зависимостей удельной теплоемкости  $C_p$  ПВХ-систем [3], на основании «скачка»  $C_p$  при стекловании определена величина  $\Delta l$  межфазного слоя [1].

Как следует из данных, представленных в таблице, характеристики межфазного слоя зависят от типа ингредиентов, их физико-химических характеристик. Кроме того, на основании расчета коэффициента  $\alpha$  можно утверждать, что активность высокодисперсного вольфрама для ПВХ больше, чем меди. Значения  $\alpha$  для W и Cu соответственно равны  $6,0 \cdot 10^{-7}$  и  $2,1 \cdot 10^{-7}$ . При этом плотность межфазного слоя можно направленно регулировать, и изменяется она по мере удаления от поверхности раздела фаз

**Результаты оценки эффективных характеристик межфазного слоя ПВХ-систем**

Композиция	$V_H$ , %	$\Delta l$ , Å	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>	Композиция	$V_H$ , %	$\Delta l$ , Å	$\rho_1$ , г/см <sup>3</sup>
ПВХ+Cu	0,5	680	1,354	ПВХ+W	0,2	890	1,375
	1	600	1,356		1	730	1,389
	3	400	1,365		3	420	1,420
	8	200	1,384		8	250	1,444

по экспоненциальному закону. Чем меньше  $\Delta l$  межфазного слоя, тем больше его плотность. Естественно, мы имеем дело также и с другими флуктуациями плотности, которые свойственны межфазному слою [2].

Таким образом, изложенные результаты показывают, что существует функциональная зависимость свойств межфазного слоя от типа, количества и дисперсности введенных добавок в определенную полимерную матрицу.

Ровенский государственный  
педагогический институт им. Д. З. Мануильского

Поступила в редакцию  
7 VIII 1978

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 195.
2. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 304.
3. Б. С. Колупаев, Б. П. Демьянюк, Пласт. массы, 1974, № 5, 43.

УДК 541(64+57)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СВЯЗИ В АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ  
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ  
ГРУППЫ II**

*Арест-Якубович А. А., Басова Р. В., Бирман Е. А.*

Одним из основных факторов, определяющих реакционноспособность и стереоспецифичность активных центров в процессах анионной полимеризации, является степень поляризации связи между концом растущей цепи и противоионом. К сожалению, электронные спектры поглощения самих растущих концов мало чувствительны к таким параметрам, как природа противоиона и среды, оказывающим огромное влияние на полярность связи в активном центре [1, 2]. Значительно более чувствительны к этим факторам спектры металлоорганических соединений 1,1-дифенилалкильного типа, которые по этой причине часто используются как модели для экспериментального исследования полярности связи металл — углерод [2—4]. На примере систем со щелочными металлами установлена корреляция между положением максимума поглощения модельного соединения и характером процесса полимеризации (более коротковолновому максимуму, т. е. меньшей полярности связи, соответствует более высокая доля координационного процесса, приводящего, в частности, к увеличению содержания 1,4-диеновых структур) [2, 5].

Мы исследовали электронные спектры поглощения 1,1-дифенилалкильных производных металлов группы IIА в двух растворителях, существенно различающихся по своей сольватирующей способности — в бензоле и в ТГФ. Модельные соединения получали путем присоединения 1,1-дифенилэтилена (ДФЭ) к олигобутадиенилмагнию (соединение кротильного типа, образующееся при реакции магния с бутадиеном [6]) и к дибензильным производным щелочноземельных металлов в среде ТГФ. Для измерений в среде бензола ТГФ удаляли откачкой в вакууме.

Результаты спектрофотометрических измерений сведены в табл. 1. Продукт присоединения ДФЭ к олигобутадиенилмагнию в среде ТГФ (а так-