

Таблица 6

Энергии активации роста и обрыва цепи ($\pm 1,0 \text{ ккал/моль}$), при полимеризации метакриловых эфиров бензилового ряда в растворе

[M], моль/л	E_p	E_o	[M], моль/л	E_p	E_o
Б М А – бензол					
2,87	7,4	2,7	3,12	7,4	5,9
1,43	6,4	5,8	1,56	8,0	3,8
Б М А – гексафторбензол					
2,87	8,7	3,0	2,15	6,3	3,4
1,43	7,7	5,0	1,07	8,5	3,9
Ф Б М – бензол					
3,12	7,0	5,6	2,15	5,6	3,0
1,56	6,9	3,4	1,07	5,6	4,5
Ф Б М – гексафторбензол					

объяснение как результат постепенного разрушения ассоциатов по мере разбавления мономера инертным растворителем. Однако экспериментальных данных проведенного исследования недостаточно, чтобы однозначно подтвердить предполагаемый механизм.

В табл. 6 приведены значения энергии активации реакций роста E_p и обрыва цепи E_o при полимеризации в растворах. Энергия активации реакции роста цепи при разбавлении системы растворителем, как правило, несколько уменьшается. Исключение составляют ТМБМ в бензоле и ФБМ в гексафторбензоле. В отличие от этого энергия активации обрыва цепи, как правило, при разбавлении возрастает, за исключением систем ФМБ в бензоле и гексафторбензоле, где E_o с разбавлением системы убывает.

Известно, что реакция обрыва цепи лимитируется диффузией. В связи с этим повышенная чувствительность k_o к температуре обусловлена, по-видимому, увеличением проницаемости полимерного клубка в бинарном растворителе бензол – мономер при повышении температуры.

Институт химии Уральского научного центра АН СССР

Поступила в редакцию
25 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, К. А. Чарушников, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 46, 2684, 1972.
- K. Yokota, M. Kani, V. Ishii, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1325, 1968.
- K. Yokota, A. Kondo, Makromolek. Chem., 171, 113, 1973.
- М. А. Булатов, Л. Г. Суровцев, ВИНТИИ, Деп. № 55-78, 1978.
- Л. Г. Суровцев, М. А. Булатов, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.
- M. A. Bulatov, L. G. Surovtsev, Preprints Intern. Symp. Macromolec., v. 1, Madrid, p. 19.
- В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
- А. А. Берлин, Н. М. Творогов, Г. В. Королев, Докл. АН СССР, 170, 1073, 1966.
- М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., A14, 600, 1972.

УДК 541.64:532.77

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМУЕМЫХ ИЗ РАСТВОРА

Нежаенко Е. А., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.,
Генин Я. В.

Известно, что качество растворителя оказывает большое влияние на деформационно-прочностные свойства, долговечность, пористость и структуру полученных из раствора пленок полимеров [1–3]. Мы использовали это обстоятельство для регулирования структуры и свойств пленок блок-

сополимера полиарилатдиметилсиликсана (ПА/ПДМС) [4], причем помимо обычного изменения состава раствора, из которого формуется пленка, применили другой прием. Раствор полимера в хорошем растворителе помещали в атмосферу насыщенных паров нерастворителя или смеси нерастворителей, по мере конденсации которых в раствор, а также испарения исходного растворителя происходит регулируемое изменение состава раствора. Об изменении структуры и свойств пленок, полученных из этих растворов, можно судить по таблице.

Механические свойства и структура пленок блок-сополимера ПА : ПДМС, полученных непосредственно из раствора и после нахождения раствора в атмосфере насыщенных паров растворителей
(Соотношение чисел звеньев в блоках ПА и ПДМС указано дробью)

Пленка, №	Условия получения пленки	Прочность σ , кГ/см ²	Разрывная деформация ε , %	Расстояние между доменами * d , Å
1	10/100; из 5%-ного раствора в хлороформе	130	160	220–230
2	То же; из 5%-ного раствора в смеси хлороформ – гексан (60 : 40)	95	280	190
3	То же; 5%-ный раствор в хлороформе в атмосфере насыщенных паров смеси этанол – гексан (50 : 50)	25	320	135–140
4	То же; насыщенные пары хлороформ – гексан (50 : 50)	105	375	175
5	То же; насыщенные пары хлороформ – гексан (25 : 75)	15	395	150
6	То же; из горячего 4%-ного раствора в <i>m</i> -ксилоле	95	270	160
7	То же; из геля, полученного охлаждением того же раствора	40	175	145
8	10/70; из 5%-ного раствора в хлороформе	250	120	185
9	То же; 5%-ный раствор в хлороформе в атмосфере насыщенных паров <i>m</i> -ксилола	105	200	165
10	То же; 4%-ный гель в <i>m</i> -ксилоле в атмосфере насыщенных паров хлороформа	55	115	185

* Расстояния между доменами определяли методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Здесь следует отметить, что хлороформ является общим хорошим растворителем для ПА и ПДМС; гексан и *m*-ксилол — селективные растворители для ПДМС и нерастворители для ПА; этанол — общий нерастворитель. Наибольшее изменение свойств и структуры пленки происходит в атмосфере насыщенных паров этанол – гексан, т. е. обогащенных общим нерастворителем для обоих компонентов блок-сополимера.

При высоком содержании нерастворителя в насыщенных парах в результате его конденсации происходит гелеобразование (пленки 3 и 5 в таблице), что приводит к значительному снижению прочности и повышению деформируемости пленки, а также уменьшению расстояния между доменами. Из таблицы также следует, что при весьма близком составе растворов, приготовленных непосредственным смешением хлороформа с гексаном (пленка 2) и нахождением раствора в хлороформе в атмосфере насыщенных паров хлороформа и гексана (пленка 5), структура и свойства пленки заметно различаются.

Особый интерес представляет сопоставление свойств пленок, полученных из хорошего растворителя в насыщенных парах плохого и из плохого растворителя в насыщенных парах хорошего, при условии достижения одинакового содержания обоих растворителей в конечном растворе полимера. Для этого были выбраны хлороформ и *m*-ксилол. Предварительно было определено время, в течение которого взаимное насыщение растворителей парами другого (в отсутствие полимера) приводит к одинаковому

составу смеси. Для этого выдерживали хлороформ в насыщенных парах *m*-ксилола и, наоборот, следя за изменением показателя преломления того растворителя, который помещался в пары другого. Предварительной калибровкой было установлено, что показатель преломления раствора изменяется пропорционально его составу. Оказалось, что через 3 часа показатели преломления смеси растворителей в обоих случаях одинаковы, и их значения соответствовали соотношению хлороформа и *m*-ксилола в смеси, равному 70/30. Поэтому 5%-ный раствор блок-сополимера (в данном случае с соотношением числа звеньев в чередующихся блоках ПА и ПДМС 10/70) в хлороформе выдерживали в течение 3 час. в насыщенных парах *m*-ксилола, а 4%-ный гель того же блок-сополимера в *m*-ксилоле — такое же время в насыщенных парах хлороформа. Из приведенных в таблице данных следует, что комплекс свойств пленки определяется в большей степени тем растворителем, который был исходным для получения раствора.

Таким образом, структура и свойства пленки зависят не только от состава растворителя, из которого она получается, но и от предыстории получения раствора, в ходе которой протекает структурообразование.

Из раствора, содержащего в исходном состоянии 30% хлороформа и 70% *m*-ксилола, пленку получить не удается, поскольку блок-сополимер в растворителе такого состава не растворяется. Следует заметить, что в этом, как и в других случаях, предложенным путем удается получить гель, сильно обогащенный нерастворителем, который непосредственно в раствор в таком количестве ввести нельзя.

Еще раз подчеркнем, что описанные явления обнаружены именно для блок-сополимера, в котором большую роль играет микрорасслаивание, характеризуемое, в частности, расстоянием между образующимися доменами и существенно зависящее от селективности растворителя [5].

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Курбаналиев, А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Механика полимеров, 1968, 358.
2. П. И. Зубов, А. И. Земцов, Л. А. Сухарева, Н. И. Морозова, Коллоидн. ж., 38, 686, 1976.
3. С. А. Рейтлингер, М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1495, 1977.
4. А. С. Рамш, Е. А. Сидорович, В. В. Коршак, С. Б. Долгоплоск, П. М. Валецкий, С. В. Виноградова, Докл. АН СССР, 221, 361, 1975.
5. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 46, 1871, 1977.

УДК 541(64+127):543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ СЕТОК МЕТОДОМ ЯМР

Николаев В. Н., Глебов А. Н., Быкова Г. С.,
Петров В. Г., Бородков А. И.

Вопросам синтеза и изучению свойств, а также термодинамическому обоснованию существования взаимопроникающих сеток посвящен ряд работ [1, 2]. Однако вопросы кинетики и механизма образования взаимопроникающих сеток практически не нашли своего отражения в литературе. Нами проведено исследование кинетических закономерностей образования взаимопроникающих сеток на примере полимера аллилового эфира метакриловой кислоты (ПАМА) и 2,4-толуилендиизоцианата