

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Брюс, С. Бенкович, Механизмы биорганических реакций, «Мир», 1977.
2. N. Ogata, Polymer Preprints, 17, 151, 1976;
3. Н. Огата, Сумитано Караку, 1974, № 1, 1.
4. Н. Огата, Кобунси, 24, 796, 1975.
5. N. Ogata, K. Sanui, K. Okouchi, Polymer J., 1973, № 5, 186.
6. H. Vogel, C. S. Marvell, J. Polymer Sci., 5, 511, 1961.
7. J. K. Stille, Мономеры для поликонденсации, «Мир», 1976, стр. 394.
8. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1954.
9. N. Ogata, K. Shimamura, Polymer J., 7, 72, 1975.
10. Л. М. Литвиненко, Механизмы гетеролитических реакций, «Наука», 1976.

УДК 541.64:539.3

ВЫНУЖДЕННО-ЭЛАСТИЧЕСКАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И РЕЛАКСАЦИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Лодыгина Г. С., Скоробогатова А. Е., Аржаков С. А.

Исследования релаксации вынужденно-эластической деформации полимерных стекол [1–3] показали, что некоторая часть такой деформации релаксирует ниже температуры стеклования, а остальная проявляется в области стеклования. Эта особенность поведения аморфных полимеров была объяснена наличием в них различных уровней структурной неоднородности.

Известно также, что для объяснения влияния некоторых пластифицирующих добавок на механические свойства были привлечены представления о возможной неоднородности распределения пластификатора в объеме полимера, связанной с наличием надмолекулярных образований [4–9].

Мы полагали, что исследование релаксации вынужденно-эластической деформации аморфных полимеров, пластифицированных низкомолекулярными веществами, способными различным образом распределяться в объеме полимера, даст возможность показать влияние характера распределения пластификатора на механизм вынужденно-эластического деформирования.

Объектами для изучения служили пластифицированные полиметилметакрилатные стекла, полученные блочной полимеризацией, и поливинилхлоридные образцы, полученные вальце-прессовым методом. В качестве пластифицирующих добавок были выбраны для ПММА – дибутилфталат (ДБФ), для ПВХ – диоктилфталат (ДОФ) и глицерин. Образцы диаметром 8 и 10 мм и высотой 16 и 20 мм для пластифицированных ПВХ и ПММА соответственно готовили механической обработкой. Деформирование и восстановление проводили в условиях, описанных в [3]. По результатам измерений строили полиграфмы восстановления.

Не приводя полиграфмы восстановления пластифицированного ПММА, отметим только, что их ход подобен релаксационным кривым для непластифицированного ПММА [3]. При малых деформациях релаксация заканчивается ниже температуры стеклования, а температура полного восстановления зависит от степени сжатия. При деформациях выше предела вынужденной эластичности на полиграфмах восстановления четко разделяются два участка релаксации.

Если из полиграфм восстановления пластифицированного полимера выделить составляющие вынужденно-эластической деформации ε_1 и ε_2 и сравнить их с кривыми одноосного сжатия (рис. 1), то можно заметить, что для пластифицированных систем при сжатии до предела вынужденной эластичности релаксация протекает в температурном интервале

стеклообразного состояния. Пластификация приводит к снижению деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, и уменьшению доли первой составляющей в общей релаксации образца.

Полученные данные нетрудно понять, если принять во внимание тот факт, что пластификация несомненно влияет на межмолекулярное взаимодействие в полимере. Согласно работе [10], на начальной стадии (до предела вынужденной эластичности) деформирование происходит главным образом за счет распрямления проходных цепей в междоменных областях,

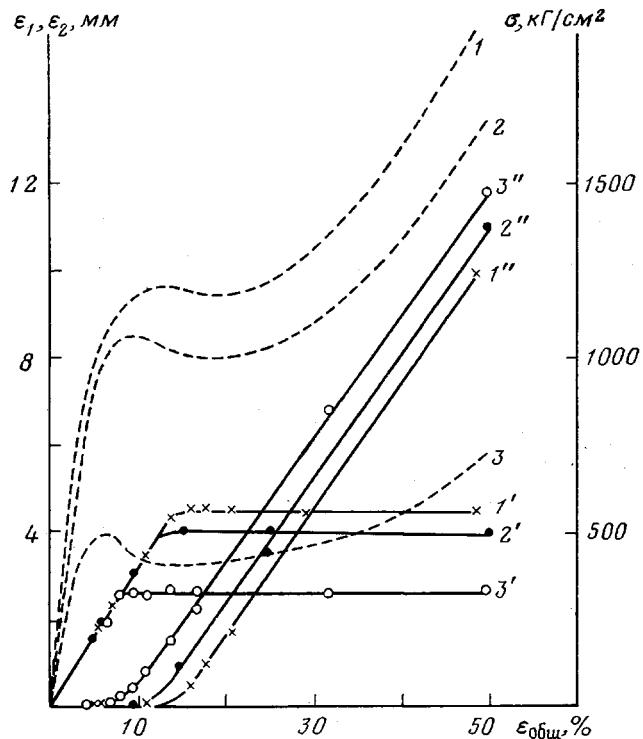


Рис. 1. Изотермы сжатия при 20° (1-3) и величины ε_1 (1'-3') и ε_2 (1''-3'') в зависимости от $\varepsilon_{\text{общ}}$ ПММА, пластифицированного 0 (1, 1', 1''), 5 (2, 2', 2'') и 20 вес.% ДБФ (3, 3', 3'')

а с перестройкой доменов и их «щеплением» связана вторая составляющая вынужденно-эластической деформации, т. е. речь идет о двух механизмах вынужденно-эластического деформирования. Если пластификатор распределяется в полимере таким образом, что меняется взаимодействие как между структурными элементами, так и между отдельными макромолекулами, иными словами, если пластификатор проникает не только в междоменные области, но и внутрь структурных элементов, увеличивается подвижность доменов и отдельных цепей макромолекул. Это облегчает возможность перемещения структурных единиц и вытягивания макромолекул в междоменные области. Результатом является снижение предела вынужденной эластичности при одновременном уменьшении соответствующей ему деформации. Следовательно, внутриструктурный пластификатор, каким является ДБФ, вполне закономерно влияет на релаксацию вынужденно-эластической деформации ПММА, увеличивая молекулярную подвижность.

Росту молекулярной подвижности, как известно, способствует не только пластификация, но и повышение температуры деформирования. Так, ход кривых восстановления полиметилметакрилатных образцов существенно зависит от температуры, при которой проводилось сжатие, а составляющие релаксации вынужденно-эластической деформации, приведенные па-

рис. 2, свидетельствуют о том, что с увеличением температуры деформирования уменьшается величина первой составляющей. Характер изменения соотношения величин ε_1 и ε_2 при пластификации и при повышении температуры деформирования подобен. Это можно показать нагляднее, если провести сжатие пластифицированного и непластифицированного полимера при соответственных температурах, т. е. в равной степени удаленных от температуры стеклования.

Действительно, величины составляющих релаксации для непластифицированного ПММА, сжатого при 70° , и пластифицированного 20% ДБФ, подвергнутого деформированию при 20° , практически одинаковы (рис. 3).

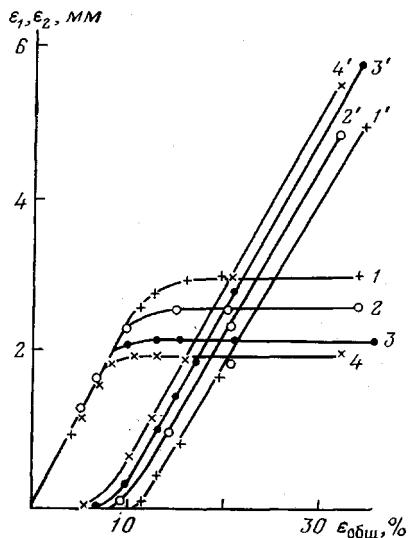


Рис. 2

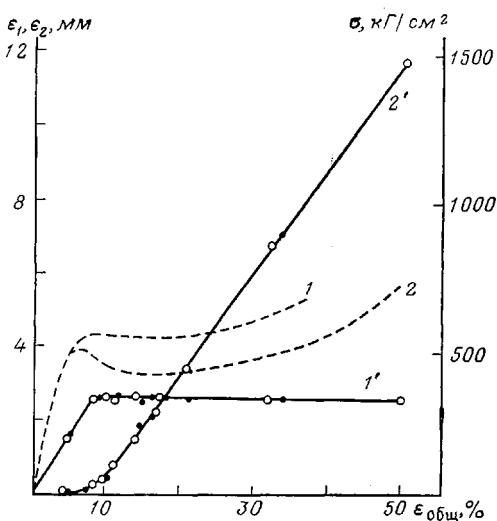


Рис. 3

Рис. 2. Величины составляющих вынужденно-эластической деформации ε_1 (1–4) и ε_2 (1'–4') в зависимости от $\varepsilon_{\text{общ}}$ образцов ПММА, сжатых при температурах: 45 (1); 60 (2); 70 (3) и 80° (4)

Рис. 3. Изотермы сжатия ПММА при 70° (1) и ПММА, пластифицированного 20% ДБФ (2), при 20° и величины ε_1 (1') и ε_2 (2') этих полимеров в зависимости от $\varepsilon_{\text{общ}}$ (черные точки – ПММА, белые – ПММА, пластифицированный 20% ДБФ)

Этот факт с достаточной убедительностью показывает роль молекулярной подвижности и межмолекулярного взаимодействия в деформировании стеклообразных полимеров и последующей релаксации вынужденно-эластической деформации.

Политермы восстановления непластифицированного ПВХ (рис. 4) подобны релаксационным кривым ПММА [3]. Такой же ход кривых восстановления наблюдается для пластифицированного ПВХ (рис. 5). Однако, если пластификатор способен распределяться на молекулярном уровне, соотношение между составляющими вынужденно-эластической деформации и релаксации меняется более сложно, чем у пластифицированного ПММА (рис. 6). Так, при содержании ДОФ 4,6% низкотемпературная составляющая уменьшается, а с увеличением концентрации пластификатора – увеличивается. Это соответствует изменению величины деформации, при которой наблюдается предел вынужденной эластичности на изотермах сжатия.

Об аномальном поведении ПВХ при небольших содержаниях ДОФ известно из работ [7, 8], в которых было отмечено увеличение модуля упругости, прочности при растяжении и уменьшение относительного удлинения. Объяснение этому явлению связывают с особенностями взаимодействия

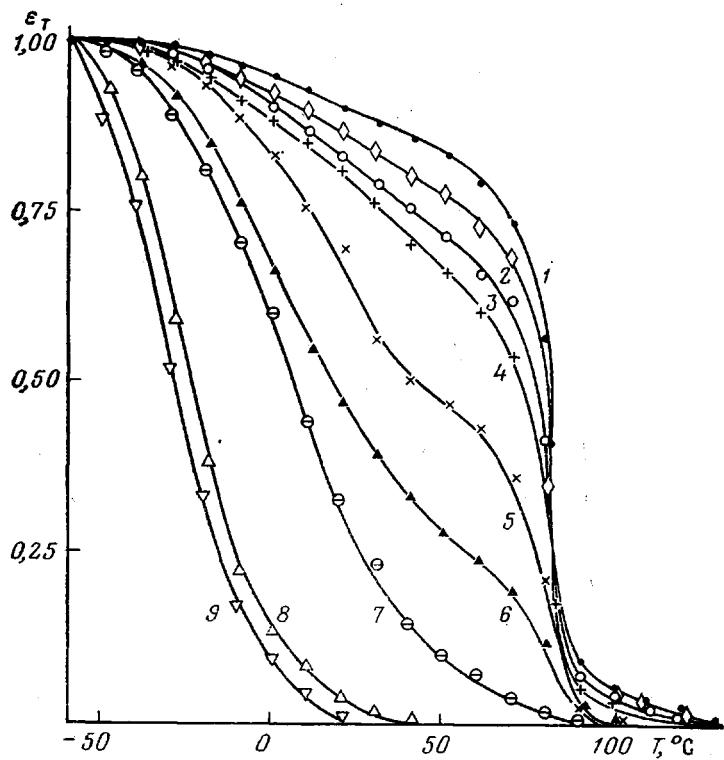


Рис. 4. Политермы восстановления ПВХ при степени сжатия 50,9 (1); 40,4 (2), 31,2 (3); 21,4 (4); 15,8 (5); 11,2 (6); 8,1 (7); 6,6 (8) и 4,1% (9)

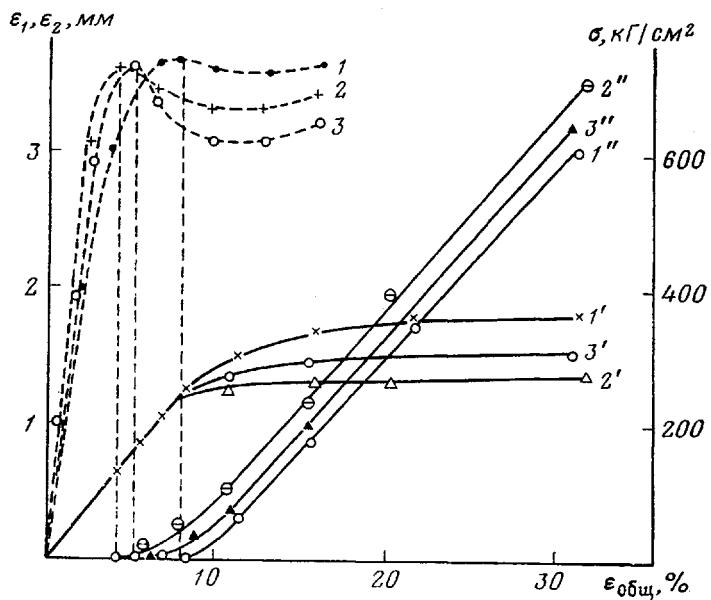


Рис. 5. Изотермы сжатия при 20° (1-3) и величины ϵ_1 (1'-3') и ϵ_2 (1''-3'') в зависимости от $\epsilon_{общ}$ ПВХ, пластифицированного 0 (1, 1', 1''); 4,6 (2, 2', 2''); 8,7 вес. % ДОФ (3, 3', 3'')

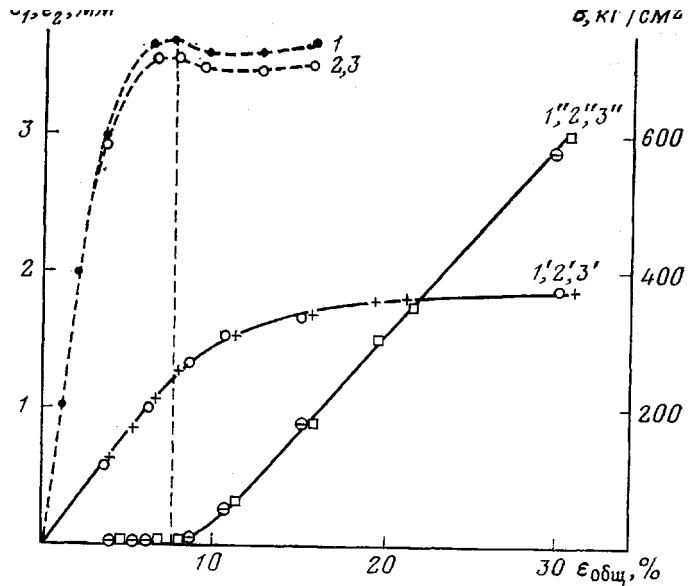


Рис. 6. Изотермы сжатия при 20° (1–3) и величины ϵ_1 (1'–3') и ϵ_2 (1''–3'') в зависимости от $\epsilon_{общ}$ ПВХ, пластифицированного 0 (1, 1', 1''); 4,6 (2, 2', 2'') и 8,7 вес.% глицерина (3, 3', 3'')

вия некоторых пластификаторов с полимерами, приводящего к увеличению жесткости цепи.

В целом кинетика релаксации вынужденно-эластической деформации в ПВХ, пластифицированном низкомолекулярным соединением, способным к внутриструктурному распределению, аналогична релаксационным процессам, описанным для пластифицированного ПММА, но в значительной степени осложнена антипластифицирующим действием ДОФ. Возможно, при небольшом содержании последний распределяется прежде всего в менее плотных (междоменных) областях, что способствует переупаковке проходных цепей с увеличением общей упорядоченности в укладке полимерных молекул. При этом дополнительные узлы будут увеличивать сопротивление деформированию на начальном участке кривой сжатия, а так как конформационный набор проходных цепей существенно обедняется, то величина деформации, соответствующая пределу вынужденной эластичности, должна уменьшиться. Увеличение содержания ДОФ сопровождается, вероятно, более равномерным его распределением в полимере, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и облегчению вынужденно-эластической деформации и релаксации.

Другим возможным случаем пластификации является межструктурная пластификация, когда пластификатор располагается в основном между структурными элементами. Таким пластификатором для ПВХ является глицерин [7]. ПВХ, пластифицированный глицерином, не обнаруживает различия при деформировании по сравнению с непластифицированным полимером. Заметно лишь незначительное снижение предела вынужденной эластичности (рис. 6), соотношение между составляющими вынужденно-эластической деформации сохраняется таким же, как у непластифицированного полимера.

Таким образом, изучение кинетики релаксации пластифицированных ПММА и ПВХ, подвергнутых одноосной деформации, показало, что соотношение между низкотемпературной и высокотемпературной составляющими релаксации, свидетельствующими о двух механизмах вынужденно-эластической деформации, зависит от типа происходящей пластификации.

Это соотношение существенно меняется, если пластификация происходит на молекулярном уровне, и остается постоянным, если пластификатор располагается между структурными элементами.

Поступила в редакцию
11 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *B13*, 315, 1971.
2. Т. Е. Brady, G. S. Y. Jeh, J. Polymer Sci., *B10*, 731, 1972; Polymer Phys. Ed., 243, 1973.
3. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, *211*, 151, 1973.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. П. Игнатьева, Докл. АН СССР, *185*, 357, 1960.
5. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, *148*, 886, 1963.
6. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., *5*, 1850, 1963.
7. И. Н. Разинская, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1964.
8. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., *6*, 516, 1964.
9. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., *A13*, 266, 1971.
10. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.

УДК 541(64+127):547(315+254.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТРОНЦИЙОРГАНИЧЕСКОГО ИНИЦИATORA В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ

Басова Р.В., Ковалева Л.Н., Арест-Якубович А.А.

Кинетика полимеризации углеводородных мономеров под действием инициаторов на основе щелочноземельных металлов в отличие от щелочных металлов пока сравнительно мало исследована. После первых работ, выполненных с соединениями кальция [1, 2], наибольшее внимание привлекли инициаторы на основе бария, что связано как с открывшимися новыми возможностями регулирования структуры и составов полимеров, так и с большей разработанностью методов синтеза барийорганических соединений [3]. Кинетика процессов, инициированных соединениями стронция, ранее не изучалась.

Ранее нами была обнаружена активность в полимеризации углеводородных мономеров стронциевой соли димерного диамиона дифенилэтилена [4], однако из-за низкой концентрации получаемого инициатора использование его в систематических кинетических исследованиях было затруднено.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики полимеризации бутадиена в ТГФ под действием нового инициатора — дигензилстронция.

Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом. Мономеры и растворители очищали по стандартным для анионной полимеризации методикам [5]. Инициатор — дигензилстронций — получали реакцией металлического стронция с дигензилпротилем в среде ТГФ при 0° [6]. Отфильтрованный раствор инициатора хранили при -78° для предотвращения термического разложения, припаивая к установке за 5–6 час. до начала опыта. Во всех опытах действующую концентрацию активных центров уточняли по данным о молекулярных массах полученных полимеров с использованием известного соотношения для живущих полимеров [5].

При полимеризации бутадиена под действием дигензилстронция в ТГФ при температурах 30–70° реакция инициирования протекает быстро; как