

УДК 541.64:536.4

**О ВЛИЯНИИ РАЗНОЗВЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ
НА ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

*Коршаков В. В., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л.,
Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковредов А. И.,
Бычков К. А., Антипова Б. А., Шаугужбекова Ж. С.*

Синтезированы новые сополимеры на основе 4-(1'-о-карборанил)-стирола (КС) и ММА, а также КС и изопрена. Проанализировано влияние разноразветвленности, создающейся при сополимеризации, на температуру стеклования и температуру начала интенсивной потери массы. Показано, что в зависимости от химического строения сополимеров разноразветвленность может приводить как к аддитивному изменению термических характеристик с изменением состава (сополимеры КС с ММА), так и к отчетливо выраженному усиливающему или ослабляющему действию (сополимеры КС с изопреном). Это необходимо учитывать при анализе теоретических зависимостей, связывающих свойства полимеров с их химическим строением.

В настоящее время большое внимание уделяется такому вопросу, как разноразветвленность полимеров, и влиянию разноразветвленности на их свойства [1]. При этом разноразветвленность может быть двух типов: 1) естественная разноразветвленность, которая возникает в процессе синтеза гомополимеров и проявляется в образовании аномальных звеньев различного характера; 2) искусственная разноразветвленность, которая достигается направленным синтезом сополимеров различного состава.

В настоящей работе рассмотрено влияние разноразветвленности второго типа на термические характеристики сополимеров — температуру стеклования и температуру начала интенсивной термической деструкции. При анализе влияния разноразветвленности на эти характеристики можно было ожидать как изменения их по правилу аддитивности, так и усиливающего или ослабляющего действия разноразветвленных звеньев, что влечет за собой существенное отклонение от правила аддитивности.

Рассмотрение проведено на примере сополимеров 4-(1'-о-карборанил)-стирола (КС) с различными сомономерами. Ранее была исследована полимеризация 4-(1'-о-карборанил)стирола [2].

КС имел т. пл. 104–106° и следующий элементный состав: найдено, %: С 48,54, 48,61; Н 7,46, 7,72; В 43,97, 43,82. $C_{10}H_{18}B_{10}$. Вычислено, %: С 48,75; Н 7,36; В 43,88.

В ИК-спектре имеются полосы поглощения, характерные для винильной группы (1630, 915 и 985 cm^{-1}) и *n*-замещенного бензольного кольца (840 cm^{-1}), а также для карборанового ядра (2600 cm^{-1}). Последняя полоса сохраняется и в спектрах сополимеров.

В настоящей работе приведены новые данные об условиях сополимеризации КС с некоторыми винильными мономерами и о свойствах сополимеров. Сополимеризацию проводили с ММА и изопреном термически и в присутствии инициаторов радикального типа — ДАК и перекиси дитретичного бутила (ПТБ). Выход 80–90%. Полученные сополимеры перед дальнейшим исследованием выдерживали в вакууме (133–266 Па) при 110° для удаления летучих продуктов. Условия и результаты полимеризации приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сополимеризация карборанилстирола с метилметакрилатом в блоке

Соотношение мономеров в исходной смеси, моли		Инициатор	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	ММ сополимера (эбуллиоскопически в ацетоне)	Содержание в сополимере, % *			Мольное соотношение звеньев MMA : KC в сополимере
MMA	KC					С	Н	В	
0,01	0,01	ДАК (1%)	80	2	3460	51,78	7,57	30,53	1 : 1
						52,00	7,94	31,18	
0,01	0,05	То же	80	2	6990	53,43	7,68	25,63	2 : 1
						54,29	6,83	24,41	
0,04	0,01	»	80	2	7130	55,47	8,01	17,17	4 : 1
						55,70	7,79	16,71	
0,04	—	—	—	—	—	—	—	ПММА	
0,01	0,01	Без инициатора	170–180	1	4300	51,41	7,40	33,34	1 : 1
						52,00	7,94	31,18	
0,02	—	То же	170–180	1	—	—	—	ПММА	
—	0,01	»	170–180	1	1500	—	—	—	Поли-KC

* Здесь и в табл. 2: в числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

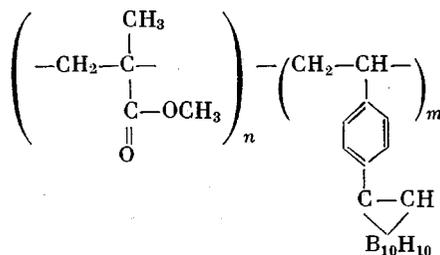
Таблица 2

Сополимеризация изопрена с карборанилстиролом в блоке

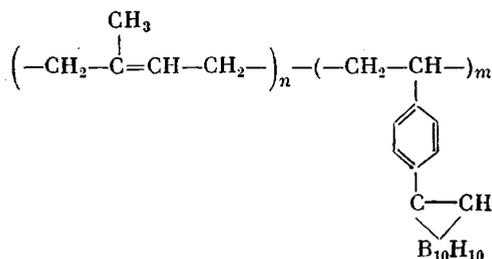
Соотношение мономеров в исходной смеси, моли		ММ сополимера (эбуллиоскопически в бензоле)	Содержание в сополимере, %			Мольное соотношение звеньев изопрен : KC в сополимере
изопрен	KC		С	Н	В	
0,05	0,005	3550	75,92	10,18	7,52	10 : 1
			78,04	10,26	11,70	
0,02	0,005	— *	60,45	8,56	26,48	5 : 2
			65,51	8,31	26,18	
0,01	0,01	27800	57,16	8,25	30,86	1 : 1
			58,05	7,15	34,8	
0,05	—	— *	—	—	—	Полиизопрен

* Полимер растворим не полностью.

На основании данных элементного анализа и ИК-спектров строение сополимера KC с MMA может быть представлено следующей формулой:



Аналогично для сополимера КС с изопреном



Ряд свойств полученных сополимеров менялся в зависимости от мольного соотношения мономеров и условий полимеризации.

Сополимеризацию КС с изопреном проводили также в ампулах в атмосфере аргона в присутствии ПТВ (1–2 вес. %) при 150° в течение 1 ч. Данные по синтезу этих сополимеров приведены в табл. 2.

Для гомо- и сополимеров на основе КС и ММА была измерена плотность при 22°. Измерения проводили в смеси жидкости Туле с водой. Полученные данные представлены в виде зависимости удельного объема от состава сополимера (рис. 1). Видно, что удельный объем изменяется с составом неаддитивно.

Полученные полимеры и сополимеры были испытаны термомеханическим методом и методом релаксации напряжения в сканирующем режиме (неизотермический режим). Термомеханические кривые определяли в условиях пенетрации при нагрузке 100 г на пуансон диаметром 4 мм и при скорости роста температуры 1,5 град/мин.

Термомеханические кривые для образцов сополимеров КС с ММА, полученных радикальной и термической сополимеризацией, представлены на рис. 2. Хорошо видно, что образцы, полученные радикальной полимеризацией, не обнаруживают плато высокоэластичности, а температура их размягчения закономерно возрастает с увеличением содержания КС. Для образцов, полученных термической полимеризацией, наблюдается та же закономерность. На рис. 3 показаны зависимости температуры стеклования от состава полученных сополимеров.

Релаксационные измерения проводили на приборе для микромеханических испытаний материалов системы Регеля — Дубова [3] на призматических образцах размером 3×3×4,5 мм. Образцы для испытаний получали горячим прессованием при температуре размягчения каждого образца и при давлении 4,0 МПа.

Испытания на релаксацию напряжения проводили по методике, описанной в работах [4, 5]. Согласно этой методике, определяется семейство кривых релаксации напряжения в условиях одноосного сжатия при непрерывно возрастающей температуре (в нашем случае скорость роста температуры составляла 4 град/мин). Каждая кривая этого семейства соответствует определенной начальной деформации и имеет максимум. Геометрическое место максимумов совместно с осями координат ограничивает область напряжений и температур, в которой полимер не разруша-

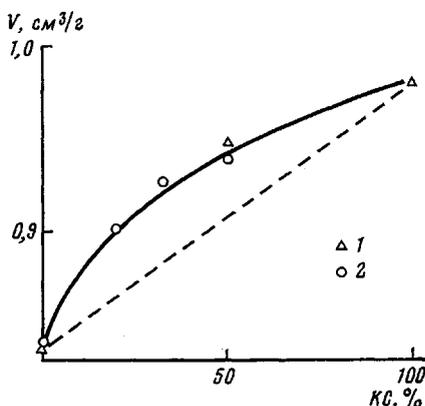


Рис. 1. Зависимость удельного объема от состава сополимеров КС и ММА, полученных термической (1) и радикальной сополимеризацией (2)

ется. В качестве примера на рис. 4 показана область механической работоспособности образца сополимера с мольным отношением КС:ММА = 1:4. Аналогичные данные были получены нами для всех других сополимеров. Точка, в которой сходятся ветви релаксационных кривых на оси температур, характеризует температуру стеклования T_c монолитного образца (эта точка показана стрелкой на рис. 4). Температуры стеклования, определенные таким методом, близки к температурам стеклования, определенным термомеханическим способом, хотя они имеют несколько меньшие значения.

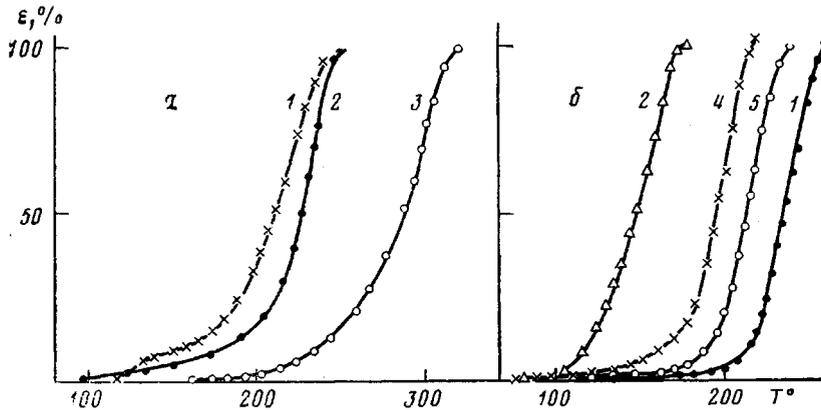


Рис. 2. Термомеханические кривые сополимеров КС и ММА, полученных термической (а) и радикальной полимеризацией (б). Мольное отношение КС:ММА=1:1 (1), 0:1 (2), 1:0 (3), 1:4 (4) и 1:2 (5)

На рис. 5 совмещены кривые, ограничивающие область работоспособности, для всех исследованных сополимеров КС с ММА; зависимость температур стеклования, определенных по данным релаксационных испытаний, от состава показана на рис. 3. Из рис. 5 видно, что при увеличении содержания КС в сополимере, полученном по радикальному механизму, кривые, ограничивающие область работоспособности, сначала резко, а затем довольно слабо смещаются в сторону высоких температур. В случае термической полимеризации кривые, ограничивающие область работоспособности, резко смещаются в сторону высоких температур. Следовательно, термическая полимеризация позволяет получать более термостойкие полимеры.

Термомеханические кривые для сополимеров изопрена и КС показаны на рис. 6. При увеличении содержания КС в сополимере температура стеклования закономерно растет, что хорошо видно из рис. 3.

Для анализа зависимости температур стеклования T_c сополимеров от состава использовали расчетную схему, развитую в работе [6]. Согласно этой схеме, T_c определяется из соотношения

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_i b_i \right)}, \quad (1)$$

где ΔV_i — инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов, входящих в повторяющееся звено; a_i и b_i — параметры, учитывающие вклад в температуру стеклования слабого ван-дер-ваальсового взаимодействия и сильных межмолекулярных взаимодействий соответственно. В случае сополимера уравнение (1) приобретает вид

$$T_c = \frac{n_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - n_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{n_1 \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_1 + n_1 \left(\sum_i b_i \right)_1 + (1 - n_1) \left(\sum_i a_i \Delta V_i \right)_2 + (1 - n_1) \left(\sum_i b_i \right)_2} \quad (2)$$

где n_1 и $(1-n_1)$ – мольные доли компонентов 1 и 2 соответственно; $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2$ – ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев 1 и 2 соответственно.

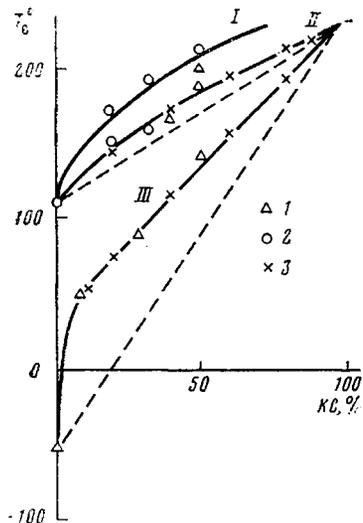


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от состава сополимеров КС и ММА (I, II) и КС и изопрена (III). I, III – по термомеханическим данным для порошкообразных образцов, II – по данным неизотермической релаксации напряжения для блочных образцов. 1 – образцы получены термической полимеризацией, 2 – радикальной, 3 – расчетные значения

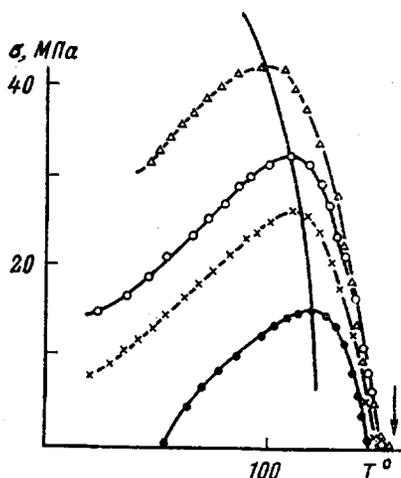


Рис. 4

Рис. 4. Область работоспособности сополимера КС с ММА при мольном соотношении 1:4. Стрелкой показана температура стеклования сополимера

Если температуру стеклования сополимера необходимо выразить через температуру стеклования соответствующих гомополимеров, т. е. T_{c1} и T_{c2} , то, учитывая, что

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum b_i\right)_1 = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1}{T_{c1}}$$

и

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum b_i\right)_2 = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{T_{c2}},$$

уравнение (2) можно записать в виде

$$T_c = \frac{n_1 \left(\sum_i \Delta V_i\right)_1 + (1-n_1) \left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{n_1 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_1}{T_{c1}} + (1-n_1) \frac{\left(\sum_i \Delta V_i\right)_2}{T_{c2}}} \quad (3)$$

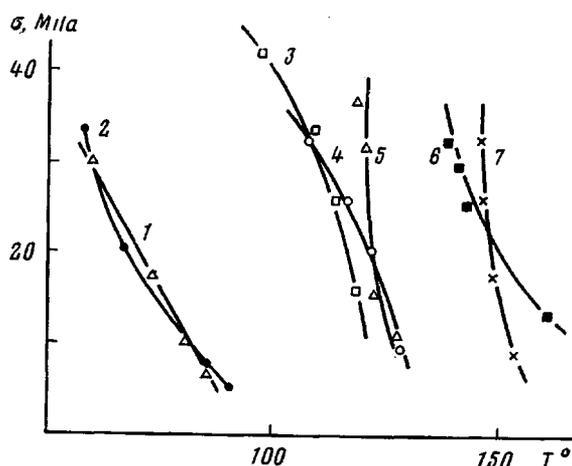


Рис. 5. Кривые, ограничивающие области работоспособности сополимеров КС с ММА при мольном соотношении 0:1 (1, 2); 1:4 (3); 1:2 (4); 1:1 (5, 6) и 1:0 (7). 1, 3-5 - сополимеры получены радикальной полимеризацией, 2, 6, 7 - термической

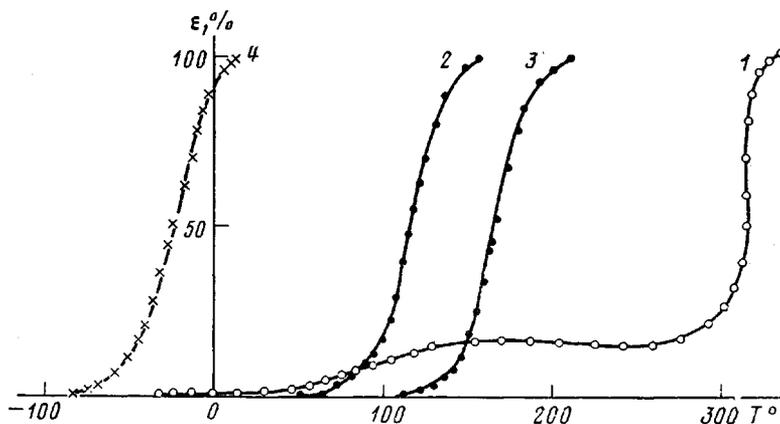


Рис. 6. Термомеханические кривые сополимеров КС с изопреном при мольном соотношении 1:10 (1), 1:2,5 (2); 1:1 (3) и 0:1 (4)

После некоторых преобразований получаем

$$T_c = \frac{n_1 \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{n_1 \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{c1}} - \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{c2}} \right] + \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{c2}}} \quad (4)$$

или

$$T_c = \frac{n_1 A + B}{n_1 C + D}, \quad (5)$$

где

$$A = \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right];$$

$$C = \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{c_1}} - \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{c_2}} \right];$$

$$B = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2; \quad D = \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 / T_{c_2}.$$

Для расчета температуры стеклования по уравнению (5) необходимо знать ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев гомополимеров; в случае сополимеров КС с ММА необходимо определить величины ван-дер-ваальсовых объемов повторяющихся звеньев для полимеров на основе

КС и ММА. Эти объемы мы обозначим соответственно $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$

и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$. Для ПММА $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 = 0,0970 \text{ нм}^3$ [5].

Для полимера на основе КС необходимо вычислить величину $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$.

Поскольку табулированные значения величин ΔV_i для атомов бора и связанных с ними атомов углерода отсутствуют, необходимо провести соответствующие расчеты.

Расчет ван-дер-ваальсового объема проводили по формуле [7]

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i), \quad (6)$$

где R — ван-дер-ваальсовый радиус рассматриваемого атома; h_i — высота сегмента, определяемая из соотношения

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}, \quad (7)$$

где R_i — ван-дер-ваальсовый радиус атома, валентно-связанного с рассматриваемым атомом; d_i — длина химической связи между ними.

В структуре карборанового ядра величины d_i для связей С—В имеют несколько различное значение, но поскольку различия невелики, для упрощения расчетов можно пользоваться средним значением 0,173 нм [8]. Величина d_i для связей В—В составляет 0,177 нм, для связей В—Н 0,108 нм и для С—С в карборановом ядре 0,173 нм. Ван-дер-ваальсовый радиус бора составляет 0,165 нм. Величины радиуса для С и Н даны в работе [5]. В карборановом ядре содержатся атомы углерода, бора и водорода, химически связанные с различными атомами и имеющие разный ван-дер-ваальсовый объем, приведенный в табл. 3. На основании этих данных легко рассчитать

величину $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$

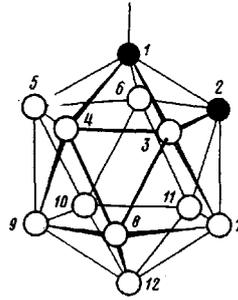
$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 = (17,1 + 10,9 + 8,4 + 14,7 \cdot 4 + 7,4 + 3,1 + 2,0 +$$

$$+ 3,8 \cdot 6 + 4,9 \cdot 4 + 3,0 \cdot 10) \cdot 10^{-3} = 0,1885 \text{ нм}^3$$

Тогда величина A в уравнении (5) составляет $0,09145 \text{ нм}^3$, $C = 0,1214 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{град}$, $B = 0,0970 \text{ нм}^3$, $D = 0,2533 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{град}$.

Температуры стеклования, рассчитанные по уравнению (5) с использованием параметров A , C , B и D , приобретают значения, отложенные на рис. 3. Как видно из этого рисунка, расчетные и экспериментальные значения T_c хорошо совпадают во всей области составов сополимера. Следует заметить, что этот расчет проведен при условии аддитивности вклада каждого звена в разноразмерном полимере в температуру стеклования, т. е. в предположении, что появление разноразмерности не приводит к дополни-

Значения ван-дер-ваальсовых объемов ряда атомов



Номер атома в формуле звена	Атом	$\Delta V_i \cdot 10^8$, нм ³	Номер атома в формуле звена	Атом	$\Delta V_i \cdot 10^8$, нм ³
1		3,1	3, 4 5, 6, 7, 11		3,8
2		7,4	8, 9, 10, 12		4,9
		3,0			

тельному усилению или ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Интересно, что даже в этом случае зависимость T_c от состава не имеет вид прямой, соединяющей температуру стеклования двух гомополимеров, а является кривой, расположенной несколько выше линейной зависимости. Все это справедливо для сополимеров КС с ММА.

Иная картина наблюдается для сополимеров КС с изопреном. В этом случае зависимость T_c от состава расположена существенно выше прямой, соединяющей точки стеклования гомополимеров (рис. 3). Для описания этой зависимости естественно предположить, что в данном случае появление разноразности приводит к усилению межмолекулярного взаимодей-

вия соседних звеньев. Это можно учесть, записав, что величина $\left(\sum_i b_i\right)_2$,

определяемая вкладом сильных межмолекулярных взаимодействий, не является постоянной, а зависит от доли второго компонента в сополимере.

Как показали приведенные нами расчеты, эту зависимость удобно аппроксимировать степенной функцией

$$\left(\sum_i b_i\right)_2 = \left(\sum_i b_i\right)_2 - \alpha n_1^m, \quad (8)$$

где α и m — параметры, характеризующие интенсивность изменения межмолекулярного взаимодействия при появлении разноразности. При этом величина α может быть как положительной (усиление межмолекулярного взаимодействия), так и отрицательной (ослабление межмолекулярного взаимодействия). Тогда с учетом соотношения (8) уравнение (2) запишется в виде

$$T_c = \frac{n_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1 - n_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i \right) n_1 + n_1 \left(\sum_i b_i \right)_1 + (1 - n_1) \left(\sum_i \Delta V_i a_i \right)_2 + (1 - n_1) \left[\left(\sum_i b_i \right)_2 - \alpha n_1^m \right]} \quad (9)$$

или

$$T_c = \frac{A + B/n_1}{C + D/n_1 + (n_1 - 1) \alpha n_1^{m-1}} \quad (10)$$

После некоторых преобразований соотношения (10) получаем

$$\lg \frac{E}{(n_1 - 1) T_c} = \lg \alpha + (m - 1) \lg n_1, \quad (11)$$

где

$$E = A + \frac{1}{n_1} (B - T_c D) - T_c C.$$

Если предложенное соотношение хорошо описывает экспериментальные данные, то в координатах $\lg \frac{E}{(n_1 - 1) T_c} - \lg n_1$ должна получиться

прямая, наклон которой — $(m - 1)$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат — $\lg \alpha$. Проведенные нами расчеты показали, что это условие выполняется (рис. 7). При этом $\lg \alpha = -4,11$, а величина $m = -0,086$.

Подстановка указанных значений в соотношение (9) приводит к температурам стеклования, показанным на рис. 3 (кривая 3). Наблюдается хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями T_c . Таким образом, влияние разноразности проявляется в том, что в результате усиления межмолекулярного взаимодействия существенно возрастает температура стеклования T_c , отклоняясь от аддитивных значений. Теперь перейдем к рассмотрению влияния разноразности на термостойкость. За меру термостойкости будем, как это сделано в работе [9], принимать температуру T_d , при которой начинается интенсивная потеря массы образца в условиях термогравиметрического анализа. Опыты проводили на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Значения T_d определяли по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой (рис. 8). В случае термической деструкции полимера величина T_d , зависящая от химического строения звена, определялась из соотношения [9]

$$T_d = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i K_i T \Delta V_i}, \quad (12)$$

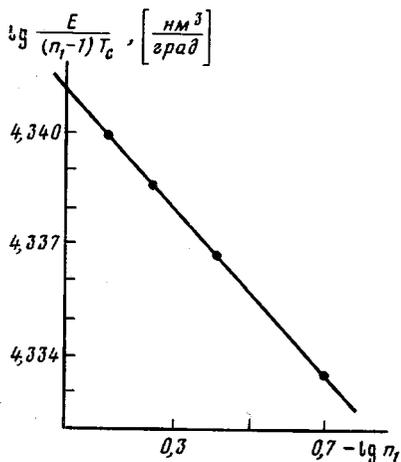


Рис. 7. Зависимость $\lg \frac{E}{(n_1-1)T_c}$ от $\lg n_1$ для сополимеров на основе КС и изопрена

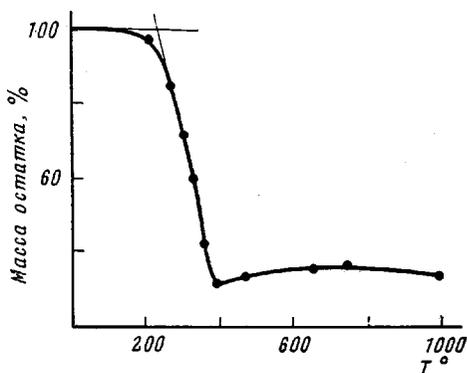


Рис. 8. Термогравиметрическая кривая образца сополимера КС с ММА при мольном соотношении 1:4

где K_i^T — инкременты, характеризующие вклад химических связей $\sum_i K_i^x$ и сильного межмолекулярного взаимодействия $\sum_i K_i^p$, возникающего за счет наличия полярных групп. При этом

$$\sum_i K_i^T = \sum_i K_i^x + \sum_i K_i^p$$

В случае сополимеров соотношение (12) приобретает вид

$$T_d = \frac{n_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-n_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{n_1 \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_1 + (1-n_1) \left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right)_2} \quad (13)$$

или

$$T_d = \frac{n_1 A + B}{n_1 C + D}, \quad (14)$$

где

$$C = \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{d1}} - \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{d2}} \right] \quad (15)$$

и

$$D = \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{d2}} \quad (16)$$

Формула (14) позволяет определить температуру термодеструкции сополи-

лимера, если известны температуры деструкции $T_{д1}$ и $T_{д2}$ для гомополимеров.

На рис. 9 показана экспериментальная зависимость $T_{д}$ от состава сополимера и расчетная зависимость, полученная по уравнению (14). При этом значение $C^*=0,1024 \cdot 10^{-3}$, а $D^*=0,1819 \cdot 10^{-3}$. Из рисунка видно, что расчетная зависимость, полученная по формуле (14) на основании аддитивности вклада звеньев в термодеструкцию, существенно отличается от экспериментальной (заметим, что расчетная зависимость отличается также от прямой зависимости, соединяющей значения $T_{д1}$ и $T_{д2}$ для гомополимеров и проведенной на рис. 9 штриховой линией).

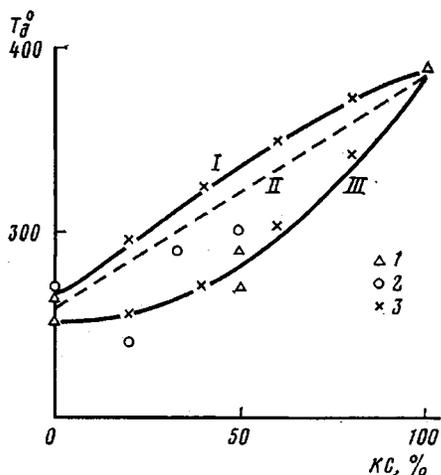


Рис. 9

Рис. 9. Зависимость $T_{д}$ от состава сополимеров КС с ММА: I и III — расчетные зависимости, полученные по уравнениям (14) и (18) соответственно; II — прямая, соединяющая значения $T_{д}$ для гомополимеров. 1 — образец получен термической полимеризацией, 2 — радикальной, 3 — расчетные значения

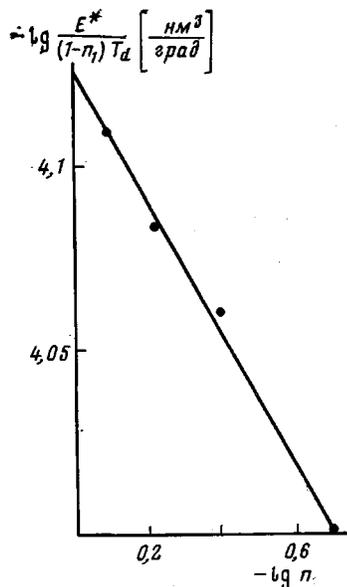


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость $\lg \frac{E^*}{(1-n_1)T_{д}}$ от $\lg n_1$

Причина отклонения экспериментальной зависимости $T_{д}$ от аддитивной заключается, по-видимому, в усилении роли межмолекулярного взаимодействия вследствие разноразности, которое сказывается и на энергии химических связей. Поэтому, так же как и в случае стеклования, примем, что появление разноразности приводит к изменению величины

$\left(\sum_i K_i^n \Delta V_i\right)_2$, учитывающей вклад полярных групп в величину $T_{д}$. Поскольку экспериментальные значения $T_{д}$ лежат ниже аддитивных, запишем

$$\left(\sum_i K_i^n \Delta V_i\right)_2^* = \left(\sum_i K_i^n \Delta V_i\right)_2 + \alpha^* n_1^{m^*} \quad (17)$$

Подставляя выражение (17) в уравнение (14), получаем

$$T_d = \frac{n_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + (1-n_1) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{\left(\sum_i K_i^T \Delta V_i \right) n_1 + (1-n_1) \left[\left(\sum_i K_i^b \Delta V_i \right)_2 + \left(\sum_i K_i^p \Delta V_i \right)_2 + \alpha^* n_1 m^* \right]} \quad (18)$$

или

$$T_d = \frac{A+B/n_1}{C^*+D^*/n_1-(1-n_1)\alpha^*n_1^{m^*-1}} \quad (19)$$

После ряда преобразований выражения (19) имеем

$$\lg \frac{E^*}{(1-n_1)T_d} = \lg \alpha^* + (m^*-1) \lg n_1, \quad (20)$$

где $E^* = A + \frac{1}{n_1}(B - T_d D^*) - T_d C^*$. Если уравнение (19) хорошо описывает зависимость T_d от состава, то экспериментальные данные в координатах $\lg \frac{E^*}{(1-n_1)T_d} - \lg n_1$ должны укладываться на прямую.

Расчеты показали, что это условие хорошо выполняется (рис. 10). Определенные по этому графику значения параметров составляют $\lg \alpha^* = -4,12$, $m^* = 0,8215$. Рассчитанная по этим значениям зависимость T_d от состава достаточно хорошо совпадает с экспериментальной (рис. 9).

Таким образом, проведенные нами эксперименты и расчеты показали, что появление разноразности полимеров может различным образом влиять на их термические характеристики — температуру стеклования и температуру начала интенсивной термической деструкции. В одних случаях (сополимеры КС с ММА) специфического влияния не обнаружено, и термические характеристики аддитивно зависят от состава разноразного полимера. В других случаях (сополимеры КС с изопреном) наблюдается отчетливо выраженное явление синергизма, когда появление разноразности оказывает либо усиливающее, либо ослабляющее действие, и тогда термические характеристики зависят от состава сополимера неаддитивно. В первом приближении эти зависимости можно описать с учетом дополнительного вклада в энергию межмолекулярного взаимодействия, который появляется в результате разноразности. Следует также отметить, что в нашем случае разноразность была создана намеренно, путем сополимеризации двух различных мономеров. В дальнейшем представляет интерес изучить изменение термических характеристик, которое возникает вследствие естественной разноразности, появляющейся в процессе синтеза гомополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Разноразность полимеров. М.: Наука, 1977, 301 с.
2. Коршак В. В., Сосин С. Л., Захаркин Л. И., Ковердов А. И., Алексеева В. П., Антипова Б. А., Шагузбекова Ж. С. Изучение полимеризации 4-(1'-о-карборанил)-стирола. — Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 219.
3. Регель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. Новый прибор для микромеханических испытаний и его применение для исследования механических свойств полимеров. — Заводск. лаб., 1959, т. 25, № 1, с. 101.
4. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. Определение параметров температурной зависимости времени релаксации напряжений. — Механика полимеров, 1965, № 1, с. 36.
5. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, 448 с.

6. *Аскадский А. А., Слонимский Г. Л., Матвеев Ю. И., Коршак В. В.* Упаковка макромолекул и температура стеклования полимеров.— *Высокомолек. соед. А*, 1976, т. 18, № 9, с. 2067.
7. *Китайгородский А. И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1954, 559 с.
8. *Михайлов Б. М.* Химия бороводородов. М.: Наука, 1967, 519 с.
9. *Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Журавлева И. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* О влиянии химического строения полимеров на их термостойкость.— *Высокомолек. соед. А*, 1981, т. 23, № 9.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию 9.VII.1980

ON THE INFLUENCE ON THE UNIT TYPE INHOMOGENEITY
OF POLYMERS ON THEIR THERMAL CHARACTERISTICS

*Korshak V. V., Askadskii A. A., Slonimskii G. L.,
Sostn S. L., Zakharktn L. I., Kovredov A. I.,
Bytchko K. A., Antipova B. A., Shaugum'bekova Zh. S.*

Summary

The new copolymers on the basis of 4-(1'-*o*-carboranyl)styrene (CS) and MMA, as well as CS and isoprene have been synthesized. The influence of unit type inhomogeneity arising during the copolymerization on the glass transition temperature and on the temperature of the beginning of intensive degradation is analysed. It is shown that depending on chemical structure of copolymers the unit type inhomogeneity can result in the additive change of thermal characteristics with the change of the composition (copolymers of CS with MMA) or in the evident reinforcing or weakening action (copolymers of CS with isoprene). This fact should be taken into account at the analysis of theoretical dependences between properties of polymers and their chemical structure.
