

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Родионов, А. А. Баулин, А. Л. Гольденберг, Ю. М. Завьялов, И. Н. Андреева, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
2. Л. А. Новокшонова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1967.
3. В. А. Ключников, Н. Н. Северова, К. И. Косматых, Н. М. Домарева, Н. А. Домничев, И. Н. Андреева, А. И. Баркова, З. В. Архипова, Л. Ф. Шалаева, Пласт. массы, 1969, № 1, 7.
4. А. А. Баулин, Кандидатская диссертация, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1974.
5. M. Finegan, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
6. Н. Н. Северова, А. Л. Гольденберг, И. Н. Андреева, Б. В. Ерофеев, Изв. АН БССР, серия химич. наук, 1975, № 3, 5.
7. Н. М. Чирков, П. Е. Матковский, Сополимеризация на комплексных катализаторах, «Наука», 1974.
8. И. Н. Мешкова, Г. М. Бакова, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 3, 1516, 1961.
9. А. А. Баулин, Е. И. Новикова, Г. Я. Малькова, В. Л. Максимов, Л. И. Вышинская, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A22, 181, 1980.
10. Ю. И. Вольф, Л. С. Павликова, В. Н. Маликов, Б. А. Кренцель, В. И. Клейнер, Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов, сб. VI, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 90.
11. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
12. G. Natta, J. Pasquon, Advances in Catalysis, 11, 1, 1959.

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПЕРЕХОД СИСТЕМ ПОЛИСТИРОЛ — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

Серебренникова Т. А., Маклаков А. И.

Переход полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние обычно связывают с возникновением определенной подвижности сегментов и возможностью изменения конформаций макромолекул. При введении некоторых низкомолекулярных веществ (НМВ) в полимер температура этого перехода понижается тем эффективнее, чем большей подвижностью обладают малые молекулы в полимерной среде [1].

ЯМР является одним из немногих методов, который в ряде случаев позволяет наблюдать отдельно за подвижностью сегментов макромолекул и молекул НМВ в сложных полимерных системах и проследить за взаимным влиянием компонентов.

Цель настоящей работы — изучение подвижности малых молекул при переходе систем неполярный полимер — неполярный растворитель в высокоэластическое состояние импульсным методом ЯМР.

Исследовали растворы ПС с различными растворителями: бензолом, толуолом, циклогексаном, обладающими примерно одинаковой трансляционной подвижностью в чистом состоянии [2, 3]. ПС — промышленный эмульсионный с $\bar{M}=110\,000$ (по $[\eta]$), бензол и циклогексан марки х.ч., толуол — марки ч.д.а. Концентрация НМВ в образцах Φ_1 изменялась от 0,21 до 0,79 об. долей. Методика приготовления образцов описана ранее [4]. Изучали лишь те образцы, в которых не наблюдалось расслоения в исследованной области температур [4].

Измеряемыми параметрами были времена поперечной ядерной магнитной релаксации T_2 в системах и коэффициенты самодиффузии D молекул НМВ, введенного в полимер, в интервале температур от -80 до $+80^\circ$, определяемые в работах [4, 5].

За температуру стеклования T_c' принята, как в работе [5], температура, при которой начинается сегментальное движение с временем корреляции $\tau_c \sim 10^{-5}$ с [6], которая обычно превышает T_c , определенную классическими (например, дилатометрическими) методами [7] на $\sim 40^\circ$.

Поперечная ядерная релаксация в системах во всей исследованной области температур описывается двумя временами: более длинным T_{2a} ,

ответственным за релаксацию протонов молекул НМВ, и коротким T_{2b} , характеризующим релаксацию протонов только полимера [4]. В этом проявляется существенное отличие наших неполярных систем от полярных, например ПВХ — фталаты [5], в которых при температурах, близких к T_c' , часть протонов фталата релаксирует с временем T_{2b} . Такое отличие связано с разным характером взаимодействия между макромолекулами и молекулами НМВ в неполярных и полярных системах, а следовательно, и с разными причинами ограничения подвижности молекул НМВ, введенного в полимер, о чем свидетельствует уменьшение значений T_{2a} по сравнению с временами поперечной релаксации в чистых жидкостях [4, 5]. В изученных неполярных системах ПС — растворители основным фактором, ограничивающим подвижность молекул НМВ, яв-

Некоторые характеристики систем ПС — НМВ

Концентрация НМВ в образцах (φ_i) об. доли	T_c' , К	E_D , ккал/моль	$-\lg D'_c$, см 2 /с	A
0,23 Т	321	11,5	7,1	1,8
0,46 Т	254	5,5	6,9	2,2
0,66 Т	175	2,8	6,7	2,1
0,79 Т	160	2,3	6,8	2,3
0,25 ЦГ	323	14,2	7,4	2,5
0,40 ЦГ	286	8,1	6,9	2,4
0,21 Б	326	10,8	6,5 *	1,6
0,41 Б	269	6,5	6,6 *	2,0

* Данные взяты из работы [2].

ляется, по-видимому, стерический, в то время как в полярных системах уменьшение подвижности малых молекул происходит за счет образования сольватов в результате ориентационного взаимодействия с макромолекулами.

Значения T_c' , определенные из зависимостей $\lg T_{2b} = f(1/T)$ приведены в таблице. Температурные зависимости T_{2a} и T_{2b} для изученных систем представлены на рис. 1 в виде $\lg T_{2a, b} = f(T - T_c')$, откуда видно, что при температурах, равноудаленных от T_c' , значения T_{2a} и T_{2b} не зависят от природы и количества введенного в ПС растворителя. Этот факт позволяет высказать определенные суждения о подвижности молекул НМВ в области T_c' , а именно при $T = T_c'$ величина T_{2a} должна быть $\sim 10^{3,4}$ мкс вне зависимости от природы и количества введенного в полимер НМВ.

Однако времена T_{2a} определяются как вращательными, так и поступательными модами молекулярного движения, и разделение этих вкладов для сложных полимерных систем затруднительно. С целью изучения отдельно поступательного движения НМВ были измерены коэффициенты самодиффузии D малых молекул в растворах ПС.

Температурные зависимости D в изученном интервале температур удовлетворительно описываются уравнением типа Аррениуса с энергией активации самодиффузии E_D , значения которой для образцов приведены в таблице. В ней же даны значения логарифмов коэффициентов самодиффузии D'_c при температуре T_c' .

В грубом приближении можно считать, что при температурах стеклования изученных систем, коэффициент самодиффузии малых молекул одинаков и равен $\sim 10^{-7}$ см 2 /с вне зависимости от природы и количества введенного НМВ (бензол, толуол, циклогексан). Таким образом, переход исследованных методом ЯМР систем из стеклообразного в высокоэластическое состояние наблюдается при температуре, при которой молекулы НМВ характеризуются временем ядерной релаксации $T_{2a} \sim 10^{3,4}$ мкс, а $D'_c \sim 10^{-7}$ см 2 /с.

Температурная зависимость D позволяет связать характеристику поступательного движения малых молекул E_D с температурой T_c' полимерной системы. Действительно, если записать уравнения Аррениуса для D при двух температурах T и T_c' и объединить их, то получим

$$\lg \frac{D}{D_c'} = \frac{E_D}{T_c'} \cdot \frac{\lg e}{R} \left(\frac{T - T_c'}{T} \right), \quad (1)$$

где R — газовая постоянная. Из уравнения (1) следует, что зависимости $\lg \frac{D}{D_c'} = f \left(\frac{T - T_c'}{T} \right)$ должны быть линейны, что и наблюдается для

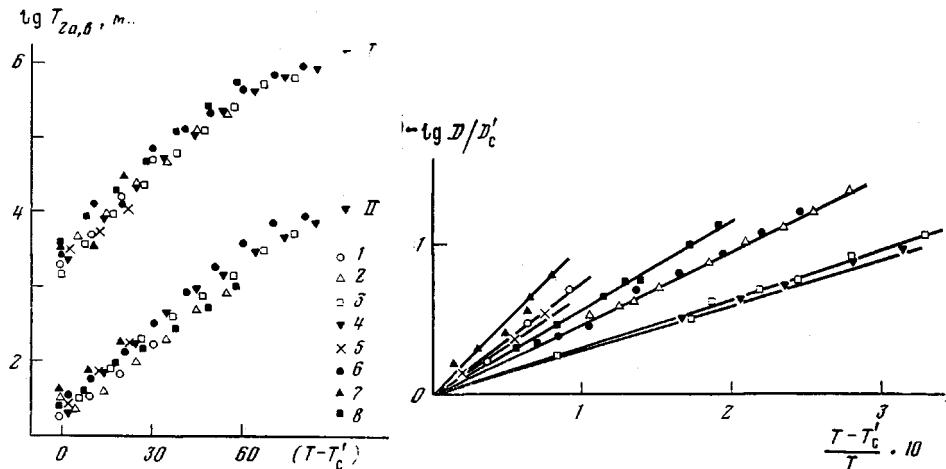


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времен T_{2a} (I) и T_{2b} (II) от $(T - T_c')$ для образцов ПС, содержащих: 1 — 0,23 Т, 2 — 0,46 Т, 3 — 0,66 Т, 4 — 0,79 Т, 5 — 0,21 Б, 6 — 0,41 Б, 7 — 0,25 ЦГ, 8 — 0,40 ЦГ

Рис. 2. Зависимость $-\lg \frac{D}{D_c'}$ от $\frac{T - T_c'}{T}$ для растворов ПС с толуолом, бензолом и циклогексаном (обозначения см. на рис. 1)

наших систем (рис. 2). Тангенс угла наклона этих прямых к оси абсцисс равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{E_D}{T_c'} \frac{\lg e}{R} \quad (2)$$

и зависит, как следует из рис. 2, от объемной доли растворителя, увеличиваясь с уменьшением его содержания. Однако произведение

$$\varphi_1 \operatorname{tg} \alpha = A \quad (3)$$

можно считать (с точностью $\pm 15\%$) не зависящим от природы и содержания НМВ (таблица).

Тогда при подстановке уравнения (3) в (2) получается соотношение

$$T_c' = \frac{\lg e}{RA} \cdot E_D \cdot \varphi_1 \quad (4)$$

Так как в изученных системах (см. данные таблицы и работы [2])

$$E_D = E_0 \exp(-\beta \varphi_1), \quad (5)$$

где β — константа, зависящая от природы полимера и НМВ, то с учетом уравнения (5) из уравнения (4) в хорошем приближении можно полу-

чить, что понижение температуры стеклования $\Delta T_c'$ при увеличении содержания НМВ в образце от φ_1 до $\varphi_1 + \Delta\varphi_1$ есть

$$\Delta T_c' \approx B \cdot \Delta\varphi_1 \cdot \exp(-\beta\varphi_1)$$

Здесь B — константа. Полученное соотношение справедливо для изученных систем, в которых φ_1 изменялась от 0,2 до ~0,8.

Таким образом, измерения ЯМР позволяют не только оценить подвижность малых молекул при переходе неполярных полимерных систем ПС — НМВ из стеклообразного в высокоэластическое состояние, но и сформулировать условие этого перехода.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
20.II.1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 130.
2. K. Goffloo, R. Kosfeld, *Angev. Makromolec. Chem.*, 37, 105, 1974.
3. D. E. O'Reilly, E. M. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 31, 1164, 1959.
4. Т. А. Серебренникова, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., B21, 265, 1979.
5. А. И. Маклаков, А. А. Маклаков, А. Н. Темников, Б. Ф. Теплов, Высокомолек. соед., A20, 1325, 1978.
6. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 393.
7. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 406.

УДК 541(64+459)

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ДИПЕРОКСИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТРОЙНЫЕ СВЯЗИ

Похмурская М. В., Виленская М. Р., Петровская Г. А.

Дипероксидные соединения являются перспективными для инициирования радикально-цепных процессов в реакциях синтеза, а также структурирования и модификации полимеров [1—3].

В качестве инициаторов полимеризации ранее нами изучены алкиларильные дипероксиды [4], алкилдигидропероксиды [5], а также гидропероксипероксиды [6]. Однако ненасыщенные дипероксиды, содержащие тройные связи, изучены недостаточно. Цель настоящей работы — изучение инициирующей активности дипероксидов, содержащих в молекуле одну и более связей $-\text{C}\equiv\text{C}-$; *n*-бис-(диметилэтинилметилпероксиизопропил)фенилен (I), *n*-бис-(диметилфенилэтинилметилпероксиизопропил)фенилен (II), *n*-бис-(кумилпероксиизопропил)ацетилен (III), *n*-бис-(диметилфенилэтинилметилпероксиизопропил)ацетилен (IV) в сравнении с *n*-трет-бутилпероксиизопропилфенилизопропилпероксиизопропилбензолом (V).

Синтез исследуемых соединений проведен методом алкилирования ацетиленовых моно- или дигидропероксидов соответствующими третичными диолами или третичными спиртами [7]. Содержание активного кислорода, определенного иодометрически, составляло 8,9; 6,7; 7,8; 7,0% для пероксидов I—IV соответственно и совпадало с расчетным.

Инициирующую активность изучали дилатометрически при блочной полимеризации свежеперегнанного стирола в атмосфере аргона при температуре 80, 90, 100° и различных концентрациях дипероксидов. ММ полимеров определяли вискозиметрически в растворе в бензole при 25°.

Результаты экспериментов показали, что в начальной стадии полимеризации кривые накопления ПС во времени имеют прямолинейный характер (рис. 1). Исходя из этого и используя основные уравнения для ра-