

Проведенное обсуждение показывает, что теоретические оценки приводят к значениям параметров обмена, согласующимся с экспериментом. При использовании результатов измерений спин-решеточной релаксации для изучения фазового состава аморфно-кристаллических полимеров, полимерных смесей или сополимеров возникает необходимость оценки степени искажений, вносимых спиновой диффузией в определенные величины населенностей фаз и их времен релаксации перед выполнением дальнейшего анализа. Можно ожидать, что расчет этих отклонений на основе реалистических предположений о характеристиках структурных элементов вещества с использованием полученных в настоящей работе соотношений облегчит решение этой проблемы. В то же время при наличии сильного обмена приведенные соотношения позволят решить и обратную задачу получения информации о некоторых параметрах структурных элементов, в частности, о размерах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Douglass D. C., McBrierty V. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 9, p. 4085.
2. McBrierty V. J. Polymer, 1974, v. 15, № 8, p. 503.
3. Кадиевский Г. М., Федотов В. Д., Гафиятуллин Р. Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, № 1, с. 140.
4. Федотов В. Д., Кадиевский Г. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 7, с. 1565.
5. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, с. 268.
6. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1976, с. 198.

Чувашский государственный
университет им. И. Н. Ульянова

Поступила в редакцию
25.III.1984

УДК 541.64:547.538.141

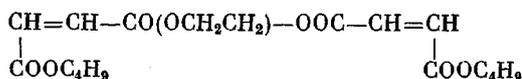
ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО ОЛИГОМЕРА α, ω -ДИБУТИЛ-бис-МАЛЕИНАТТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ СО СТИРОЛОМ НА РАННИХ СТАДИЯХ

Болъбит Н. М.

При сополимеризации дималеината со стиролом вначале образуется только растворимый сополимер, содержащий в среднем 3,5 молекулы стирола на 1 молекулу дималеината, причем вторая двойная связь в реакцию не вступает. По мере увеличения концентрации сополимера в растворе мономерной смеси между сополимерными макромолекулами, выросшими в квазистационарных условиях, образуются редкие сшивки, приводящие к увеличению средней ММ полимера и появлению высокомолекулярного «хвоста» на кривых распределения по коэффициентам седиментаций. По достижении некоторой критической степени конверсии, зависящей от скорости иницирования и, следовательно, скорости процесса, растворимый сополимер трансформируется в трехмерный гель. Этот эффект объясняется расслаиванием системы на микроуровне.

Включение в композицию с винильным мономером бифункционального сшивателя приводит к образованию трехмерной сетки. Однако можно создать такие условия, когда наряду с макрогелем в сополимеризующейся системе будет одновременно образовываться растворимый сополимер или только растворимый сополимер [1, 2]. Остается неясной роль этого компонента в процессе гелеобразования.

Изучали сополимеризацию α,ω -дибутил-бис-малеинаттриэтиленгликоля (дималеинат) со стиролом. Дималеинат, синтезированный в нашей лаборатории, с хорошей точностью можно считать индивидуальным веществом с химической формулой



Сополимеризацию проводили в вакуумированных ампулах при 30°. Весовое содержание стирола в исходной смеси составляло $x_0=0,30$ (или мольная доля $M_1 \approx 0,65$). В качестве инициатора применяли окислительно-восстановительную пару перекись бензоила и диэтиланилин в мольном соотношении 1:0,3. В опытах количество инициатора брали 1 и 2% от массы сомономерной смеси. Содержимое ампул через контролируемый отрезок времени помещали в растворитель метилэтилкетон (МЭК), отфильтровывали нерастворимый гель, а из фильтрата высаждали метанолом раство-

Свойства растворимых сополимеров стирола с дималеинатом
(Условия синтеза: $M_1=0,654$; инициатор — смесь диэтиланилина с перекисью бензоила; 30°)

[I], вес. %	Конверсия Ψ_p , %	$n=m_1/m_2$	$[\eta]$, дл/г	s_{sw} , ед. Сведберга	$\bar{M}_{sw} \cdot 10^{-4}$
1	2,1	3,40	0,155	4,95	4,4
	4,4	3,57	0,160	4,87	4,2
	8,9	3,63	0,186	7,05	8,2
2	5,9	3,55	0,165	5,14	4,7
	10,7	—	0,166	6,24	6,2
	14,2	—	0,192	6,0	6,3
	18,7	3,45	0,200	7,25	8,6

римый сополимер. Осадок подвергали экстракции в аппарате Сокслета. Последующим взвешиванием определяли отдельно конверсию исходной композиции в растворимый сополимер Ψ_p и макрогель Ψ_r .

Состав сополимера и содержание в нем непрореагировавших малеинатных групп определяли методом ИК-спектроскопии. Детали калибровки, получения и обработки спектров изложены в работе [3].

Средние ММ сополимера определяли следующим образом. Снимали седиментационные диаграммы в *n*-хлорбутане (концентрация растворов $c=0,7$ г/л) при 20° и скорости вращения ротора 50 000 об/мин на аналитической ультрацентрифуге MOM 3170 с помощью абсорбционной ультрафиолетовой оптики. Фотографии фотометрировали на двулучевом микрофотометре ИФО-451. Расчет интегральных кривых распределения $W(s)$ по коэффициентам седиментации s проводили с учетом диффузии и в предположении, что $da/ds=0$ (α — состав сополимера). Это необязательное условие приходится вводить, чтобы получить $W(s)$ из диаграмм, снятых с помощью одной оптической системы регистрирующей седиментирующей границы [4]. Сравнительно узкий диапазон изучаемых конверсий (таблица) делает, по-видимому, такое допущение оправданным. Из зависимости $W(s)$ определяли средние коэффициенты седиментации $s_w(c)$. Измеряли характеристическую вязкость $[\eta]$ и парциальный удельный объем \bar{V} в *n*-хлорбутане при 20°, затем рассчитывали среднюю гидродинамическую массу по формуле [5]

$$M_{sw} = \frac{s_0 [\eta]^{1/2} \eta_0 N_A}{2,5 \cdot 10^6 (1 - \bar{V} \rho_0)}$$

где η_0 и ρ_0 — вязкость и плотность растворителя; N_A — число Авогадро; s_0 — коэффициент седиментации при $c=0$. Как показали опыты по измерению вязкости и светорассеяния для этой системы, параметр Хаггинса $\chi \approx 1/2$ и второй вириальный коэффициент $A_2 \approx 0$, так что $s(c) \approx s_0$. \bar{V} всех изученных образцов в *n*-хлорбутане при 20° составляет 0,863 см³/г, $\eta_0=0,448 \cdot 10^3$ Па·с, $\rho_0=0,892$ г/см³.

Применение светорассеяния — абсолютного метода определения ММ полимеров \bar{M}_w в нашем случае наталкивается на принципиальную трудность, связанную с наличием в образцах растворимого сополимера некоторого количества макрогеля. Ланге [6] обнаружил, что результаты светорассеяния от растворов микрогельсодержащего полимера различаются при двух способах обеспыливания растворов: фильтрации через мембранный фильтр и центрифугирования. Мы также наблюдали значительное уменьшение расчетных \bar{M}_w образцов сополимера дималеината со стиролом, изученных в работе [3] и настоящей работе, при переходе от одного способа обеспыливания раствора к другому в следующем ряду: фильтрация через индивидуаль-

ные мембранные фильтры «Sartorius» с диаметром пор 0,45 и 0,15 мкм; фильтрация через их комбинацию в сочетании с тонковолокнистым асбестовым фильтром в виде «сэндвича» и препаративное центрифугирование с последующей фильтрацией через «сэндвич».

Светорассеяние от растворов в МЭК измеряли на нефелометре «Sofica». Инкремент показателя преломления сополимеров в МЭК составлял $0,163 \text{ см}^3/\text{г}$, так что композиционная неоднородность слабо сказывалась на величине \bar{M}_w (ошибка не превышала 3%) [7].

Во всех экспериментах по очистке растворов тщательно контролировали их концентрацию с помощью дифференциальной рефрактометрии. Она оставалась неиз-

Рис. 1. Зависимость от времени степени превращения Ψ исходной композиции стирола с дималеинатом ($M_1=0,654$) в растворимый сополимер (1, 2) и гель (1', 2') при содержании инициатора 1 (1, 1') и 2 вес.% (2, 2')

Рис. 2. Интегральные седиментационные кривые растворимых сополимеров диамалеината со стиролом при степени конверсии $\Psi_p=2,1$ (1); 4,4 (2); 8,9 (3); 5 (4); 10,7 (5); 14,2 (6); 18,7% (7). $[I]=1$ (1-3) и 2 вес.% (4-7)

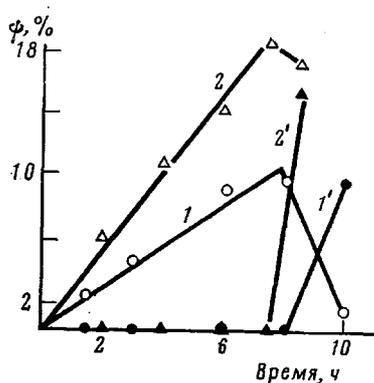


Рис. 1

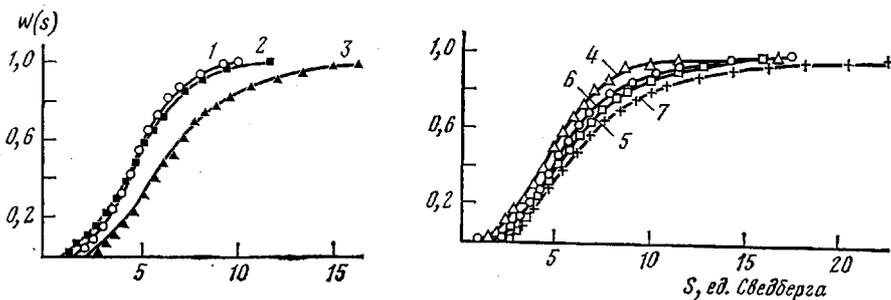


Рис. 2

менной в пределах ошибки (<5%). Контрольные эксперименты показали, что \bar{M}_w образца ПММА, не содержащего микрогель, не зависит от способа обеспыливания его раствора в МЭК. Существенно также то, что асимметрия рассеяния z образцов диамалеината со стиролом с $M \sim 10^4$ оставалась на очень низком уровне ($z=1,1-1,2$) независимо от метода фильтрации, что характерно для рассеяния на частицах, малых по сравнению с длиной волны света ($\lambda=546 \text{ нм}$), а \bar{M}_w изменялось в $\sim 1,5$ раза. Следовательно, прошедшие через комбинированный фильтр частички микрогеля имеют размер $\sim 0,05 \text{ мкм}$. Весь комплекс данных можно объяснить тем, что незначительное количество микрогеля (<5%) в разной мере удаляется из исходного раствора при различных методах обеспыливания, что может изменить расчетную величину \bar{M}_w даже в несколько раз.

Это обстоятельство и заставило нас определять гидродинамическую среднюю молекулярную массу \bar{M}_{sv} .

В таблице приведены молекулярные характеристики сополимеров вместе с условиями их синтеза. На рис. 1 представлены кинетические кривые, а на рис. 2 интегральные кривые $W(s)$ образцов разной степени конверсии при двух скоростях иницирования.

ИК-анализ показывает, что содержание стирола в сополимере $m_1=0,78$, т. е. звено сополимера образовано в среднем в результате соедине-

ния 3,5 молекул стирола с одной молекулой дималеината, одна двойная связь которого остается непрореагировавшей, как и в случае радиационной сополимеризации этой же композиции сомономеров [3]. Зная молярное соотношение звеньев в сополимере $n = m_1/m_2$ при малых Ψ и исходное молярное отношение компонентов $N_0 = M_1^0/M_2^0$, можно оценить активность стирола r_1 в реакции сополимеризации с дималеинатом. При этом принимаем, что константа радикальной гомополимеризации эфиров малеиновой и фумаровой кислот близка к нулю [8], т. е. $r_2 \approx 0$. Тогда $n = r_1 N_0 + 1$ [9]. $n = 3,5$, $N_0 = 1,89$, $r_1 = 1,35$, как и в работе [3]. Средний состав растворимого сополимера и, следовательно, активности сомономеров остаются постоянными в изученной области конверсий (таблица), как это и следует из расчета по формулам бинарной сополимеризации, проведенного в работе [3] при этих же значениях N_0 , r_1 и r_2 .

Из рис. 1 видно, что данная сополимеризующаяся система имеет критическую конверсию гелеобразования $\Psi_{кр}$, ниже которой образуется только растворимый сополимер, а выше в узком интервале $\Delta\Psi$ почти весь растворимый продукт трансформируется в трехмерный гель. Характерно, что значение $\Psi_{кр}$ зависит от скорости процесса ν : чем больше ν , тем больше $\Psi_{кр}$. На самых ранних стадиях ($\Psi < 5\%$) в системе в квазистационарных условиях образуется растворимый сополимер со средней молекулярной массой $\sim 4,5 \cdot 10^4$, причем одна из двух двойных связей дималеината в нем не «задействована». В дальнейшем по мере накопления сополимера в реакционном объеме постепенно увеличивается вероятность редких сшивок между макромолекулами, приводящих в итоге к удвоению ММ, однако полимер остается растворимым. Особенно отчетливо это наблюдается во втором случае ($[I] = 2\%$), где $\bar{M}_{\Psi_{кр}} \approx 2 \bar{M}_{\Psi_0}$, а в промежуточной области $\Psi_0 < \Psi < \Psi_{кр}$, $\bar{M} \approx 1,3 \bar{M}_{\Psi_0}$, т. е. здесь примерно половина «мертвых» макромолекул успела удвоиться. Появление высокомолекулярного «хвоста» на кривых $W(s)$ в области $\Psi_0 - \Psi_{кр}$ (рис. 2) хорошо согласуется с этой концепцией. Причиной, приводящей к резкому увеличению числа эффективных столкновений «подвешенных» двойных связей с радикалами соседних макромолекул и их агрегации в макрогель, по нашему мнению, должно быть критическое изменение физического состояния системы типа фазового расслоения. Зависимость $\Psi_{кр}$ от ν как раз и говорит о том, что при сравнительно небольших скоростях процесса система кинетически способна реализовать термодинамическую необходимость расслоения при $\Psi_{кр} \approx 9\%$. Вполне допустимо, что при еще меньших ν величина $\Psi_{кр}$ будет меньше, и в пределе она совпадает с истинным в термодинамическом смысле значением фазового разделения Ψ_T раствора полимера в мономере при данной температуре. В случае повышенных скоростей реакции система «проскакивает» точку расслоения Ψ_T , и образование двухфазной системы наступает только при $\Psi_{кр} \approx 19\%$.

Нам представляется, что подобная ситуация реализуется в большинстве реакций полимеризации (или сополимеризации) в системах, содержащих бифункциональный мономер. Однако реально наблюдать стадию образования только растворимого полимера (или сополимера) можно, если существенно снизить скорость процесса, скажем, проведением полимеризации (или сополимеризации) в разбавленных растворах. Специфика рассмотренной в настоящей работе системы состоит в малой величине константы взаимного присоединения малеиновой компоненты сомономерной композиции, что затрудняет сшивку между макромолекулами. При большой же активности присоединения «подвешенной» двойной связи к своему радикалу или близких активностях компонентов сомономеров растворимые продукты в регистрируемых количествах могут вообще не образоваться, и «зародыши» в виде частиц геля (глобулы) генерируются на самых ранних стадиях процесса [10].

Автор благодарит Н. Х. Файзи за проведение измерений ИК-спектроскопии и Ю. А. Чикина за обсуждение результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galina H., Rupicz K. *Polymer Bull.*, 1980, v. 3, p. 473.
2. Вольбит Н. М., Френкель С. Я. *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 2, с. 294.
3. Вольбит Н. М., Большакова Т. А., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. *Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 9, с. 1805.
4. Вольбит Н. М. *Высокомолек. соед. А*, 1975, т. 17, № 1, с. 200.
5. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. *Структура макромолекул в растворах*. М.: Наука, 1964, с. 469.
6. Lange H. *Kolloid-Z.*, 1970, V. 240, № 1, S. 753.
7. Эскин В. Е., Короткина О. З. *Высокомолек. соед. А*, 1970, т. 12, № 10, с. 2216.
8. Nollen K., Funke W., Natann K. *Macromolec. Chem.*, 1966, V. 94, № 1, S. 248.
9. Хэм Д. *Сополимеризация*. М.: Химия, 1971, с. 17.
10. Берлин А. А., Королева Г. В., Кефели Т. Я., Севергин Ю. М. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. М.: Химия, 1983, с. 58.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20.IV.1983

УДК 541.64:539.26

ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ «ЭЛАСТОМЕР — НАПОЛНИТЕЛЬ» МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

*Внукова В. Г., Киселев В. Я., Буканов А. М.,
Гроянников В. В., Титорский И. А.*

Взаимодействие между твердой частицей наполнителя и полимером обычно оценивают с помощью косвенных методов, основанных на адсорбции из растворов [1], эффекте Маллинса [2], электронно-микроскопическом исследовании реплик [3]. К сожалению, эти методы очень трудоемки и не всегда дают однозначные результаты.

Нами использован метод, основанный, как и эффект Маллинса, на том, что между макромолекулой полимера и твердой частицей образуется физическая или химическая связь. Адгезионная прочность зависит от напряженного состояния, возникающего на границе раздела фаз. Одним из методов, с помощью которого можно «почувствовать» неравномерное распределение напряжений в образце, является рентгеноструктурный анализ.

Исследовали слабокристаллизующийся при растяжении полиизобутилен (ПИБ) [4] с $M=2 \cdot 10^5$. Дисперсной фазой, которую вводили в полимер на вальцах, служили неактивные наполнители $MgCO_3$, MgO и BaO . Активным наполнителем служил технический углерод ПМ-30, имеющий размер частиц, близкий к $MgCO_3$. Модельным наполнителем был выбран порошок ПП, обладающий высокой адгезионной прочностью связи с ПИБ [5]. Образец наполненного полимера размером 100×20 мм закрепляли в зажим и растягивали на 50% 100 циклов. Влияние наполнителей на структурные особенности ПИБ исследовали рентгеноструктурным методом. Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-1 со сцинтилляционной регистрацией на $Cu K\alpha$ -излучении с монохроматизацией излучения Ni-фильтром в режиме амплитудной дифракционной дискриминации. Для определения степени кристалличности применяли методику Германа - Вейдингера [6, 7] в интервале брегговских углов $2\theta = 4-30^\circ$. За величину степени кристалличности принимали частное от деления высоты пика рентгенограммы на ширину базиса [8].

Как видно из таблицы, неактивный наполнитель карбонат магния в количестве 20 об. ч. на 100 об. ч. полимера уменьшает степень кристалличности ПИБ. Это связано с протеканием локализованной адсорбции макромолекул полимера на полярном адсорбенте и отрывом макромолекулы в результате деформации [9]. При замене неактивного наполнителя на окись магния несколько увеличивается смачиваемость твердой поверхности полимером, а следовательно, увеличивается взаимодействие между