

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. Больбит Н. М., Большакова Т. А., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 9, с. 1805.
4. Больбит 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, B. 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., Hamann K. Macromolec. Chem., 1966, B. 94, № 1, S. 248.
9. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1974, с. 17.
10. Берлин А. А., Королев 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.,
Прояненков В. В., Тутторский 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 поливинилбутилен (ПИБ) [4] с $M=2 \cdot 10^6$. Дисперской 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 с $MgCO_3$. 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 сцинцилляционной 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 брэгговских 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

полимером и наполнителем. Но введение 30 об. ч. окиси магния вызывает значительную аморфизацию наполненной системы. Увеличение полярности наполнителя [10] вызывает резкое уменьшение взаимодействия между полимером и наполнителем [11], в результате замена MgO на BaO приводит к аморфизации ПИБ уже при введении 10 об. ч. окиси бария.

Введение неполярного активного наполнителя технического углерода ПМ-30 в неполярный ПИБ способствует протеканию нелокализованной адсорбции, которая требует повышенной работы для отрыва макромолекулы от твердой поверхности по сравнению с локализованной адсорбцией [12]. Таким образом, значительное повышение количества кристаллической фазы в наполненном ПИБ с увеличением концентрации наполнителя можно объяснить хорошим взаимодействием между неполярным наполнителем и неполярным полимером.

Изменение степени кристалличности ПИБ, наполненного наполнителями различной природы

Наполнитель	Диаметр частиц, мкм	Объемные части наполнителя	Степень кристалличности, %
$MgCO_3$	0,06	10	48
		20	40
MgO	0,12	10	54
		20	51
		30	28
BaO	0,165	10	12
Технический углерод ПМ-30	0,09	10	59
		20	65
Порошок ПП	7,3	10	44
		20	48
		50	59
ПИБ без наполнителя	—	0	44
Не растянутый образец	—	—	—

ской фазы в наполненном ПИБ с увеличением концентрации наполнителя можно объяснить хорошим взаимодействием между неполярным наполнителем и неполярным полимером.

Для подтверждения этого предположения был проведен контрольный опыт, в котором модельным наполнителем был выбран порошок ПП. Согласно термодинамической точке зрения на адгезию [13], близкие по природе полимеры ПИБ (плотность энергии когезии 246 МДж/м³) и ПП (плотность энергии когезии 269 МДж/м³) [14] обладают наибольшим взаимодействием: во-первых, хорошо смачиваются; во-вторых, взаимодействие между ними может быть осуществлено за счет «сегментальной» диффузии [15] подвижных макромолекулярных цепей ПИБ в аморфные области ПП. Следовательно, увеличение степени кристалличности с ростом концентрации ПП в ПИБ объясняется значительной адгезией между ними.

Таким образом, на основе данных по рентгеноструктурному анализу можно судить о степени взаимодействия между полимером и наполнителем.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972, с. 195.
- Маллинс Л. Каучук и резина, 1957, № 7, с. 31.
- Каменский А. Н., Янгянская С. М., Раевский В. Г., Перегудова Н. А., Фодиан Н. М., Вояцкий С. С. Механика полимеров, 1967, № 2, с. 291.

4. Корнек А. Е., Кошелев Ф. Ф., Буканов А. М. Общая технология резины. 4-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, с. 527.
5. Купцов Ю. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1971, с. 157.
6. Hermans P. H., Weidinger A. Makromolek. Chem., 1961, B. 44–46, Н. März, S. 24.
7. Weidinger A., Hermans P. H. Makromolek. Chem., 1961, B. 50, Н. Nov.– Dez., S. 98.
8. Мартынов М. А., Валегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 94.
9. Мойся В. Г., Семенова Г. М., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1337.
10. Бокий Г. Б. Кристаллохимия, 3-е изд. перераб. и доп. М.: Наука, 1971, с. 400.
11. Киселев В. Я., Малошук Ю. С., Буканов А. М., Вуюцкий С. С. Тр. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1973, т. 3, № 1, с. 145.
12. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов./ Под ред. Линсена Б. Г. М.: Мир, 1973, с. 653.
13. Берлин А. А., Басин В. Е. Основа адгезии полимеров. 2-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1974, с. 391.
14. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972, с. 224.
15. Кулезнев В. Н., Вуюцкий С. С. Коллоидн. ж., 1973, т. 35, № 1, с. 40.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.VI.1983

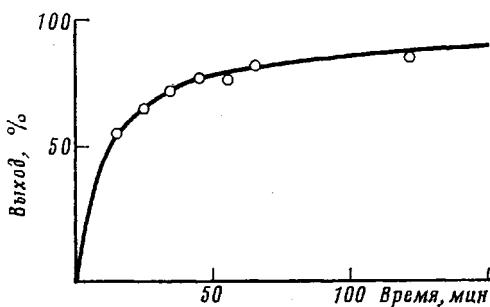
УДК 541.64:542.952

КАТИОННАЯ ЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ

**Степанов В. В., Баранцева А. Р., Скороходов С. С.,
Лавров В. И., Трофимов Б. А.**

Дивиниловые эфиры гликолей известны как типичные спивающие реагенты [1, 2]. В последнее время обнаружена их способность к циклополимеризации по катионному механизму [3, 4]. На примере дивиниловых эфиров этиленгликоля и диэтиленгликоля установлено, что циклополимеризация идет при инициировании процесса иодом [4], в остальных случаях образуются спищие полимеры. Растворимые полимеры низкомолекулярны, свойства их не описаны. На образование линейного циклополимера из дивинилового эфира триэтиленгликоля без экспериментальных подробностей и доказательств указывается в работе Мэтьюса [5].

Образование более чем шестичленных циклов при катионной полимеризации дивиниловых мономеров обсуждалось в литературе [6], механизм же процесса остался невыявленным. В то же время исследования в этом направлении представляются актуальными в связи с тем, что циклополимеризация легко доступных дивиниловых эфиров полиэтиленгликолов — простой путь синтеза полимеров, содержащих крауноподобные эфирные циклы. Такие полимеры широко синтезируются и используются как высокоэффективные комплексообразователи [7].



Кинетическая кривая полимеризации дивинилового эфира диэтиленгликоля (0,124 моль/л) в толуоле при -15° в присутствии 10^{-3} моль/л $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$