

линейная зависимость v от отношения c_H/c_s при постоянной температуре. При такой интерпретации экспериментальных данных рассчитанную эффективную величину относительной константы скорости обрыва цепи на мономере или на водороде следует рассматривать как суперпозицию соответствующих относительных констант скоростей для каждого из рассматриваемых видов активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поляков А. В., Семенова А. С., Лейтман М. И., Парамонков Е. Я., Коробова Н. М., Стефанович Л. Г., Андреева И. Н., Наливайко Е. И., Злотников Л. М. Пласт. массы, 1976, № 12, с. 20.
2. Махтаруллин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И., Никитин В. Е., Сушилина А. Н., Сергеев В. А., Поляков А. В., Пилиповский В. И., Семенова А. С. А. с. 636020 (СССР). Опубл. в Б. И., 1978, № 45.
3. Будгов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
4. Давыдов А. Н., Коган С. И., Крейцер Т. В., Львовский В. Э., Тумина С. Д. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: Пластполимер, 1976, с. 113.
5. Баулин А. А., Семенова А. С., Стефанович Л. Г., Чирков Н. М., Стадеев А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 12, с. 2688.
6. Семенова А. С., Парамонков Е. Я., Стефанович Л. Г., Лейтман М. И., Злотников Л. М. В кн.: Полиолефины. Л.: Пластполимер, 1980, с. 43.
7. Чирков Н. М. Кинетика и константы элементарных актов полимеризации олефинов на комплексных катализаторах. М.: ИХФ АН СССР, 1970, с. 46.
8. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, с. 33.
9. Визен Е. И., Якобсон Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 927.
10. Böhm L. L. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 562.
11. Karol F. I., Brown G. L., Davison J. M. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 2, p. 413.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
11.X.1982

УДК 541.66:022.32

О КРИТЕРИЯХ ПОНЯТИЯ «ВЫСОКОНАПЛНЕННЫЙ ПОЛИМЕР»

Липатов Ю. С., Привалко В. П.

Получивший в последние годы широкое распространение термин «высоконаполненный полимер» (ВНП) автоматически подразумевает некое принципиальное (качественное) отличие ВНП от «обычных» наполненных полимеров, однако конкретное содержание понятия ВНП остается во многом неопределенным. Сходная неопределенность понятий «разбавленный раствор» и «концентрированный раствор», существовавшая в свое время в теории растворов полимеров, была устранена с помощью критерия, в соответствии с которым раствор может считаться разбавленным только до тех пор, пока не происходит полного заполнения объема макромолекулярными клубками при «критической» концентрации ϕ_c . Применительно к наполненным полимерам полное заполнение объема частичками наполнителя до их взаимного соприкосновения отвечает предельно возможному (для данного способа пространственного расположения частичек) объемному содержанию дисперской фазы ϕ_m , при котором наполненная система, естественно, теряет механическую устойчивость. Таким образом, конкретизация понятия ВНП требует определения такого диапазона

объемного содержания наполнителя $\phi_1 < \phi_m$, в пределах которого система сохраняла бы еще механическую и термодинамическую устойчивость.

В рамках классических коллоидно-химических представлений наполненный полимер представляет собой суспензию частичек твердой фазы 1, разделенных прослойкой средней толщины δ непрерывной полимерной фазы 2. Энергия взаимодействия между любыми двумя частичками твердой фазы выражается формулой $U(\delta) \sim -A_{121}/\delta^2$ (A_{121} – соответствующий параметр молекулярного взаимодействия). Из приведенной формулы, в частности, следует, что система, состоящая из бесструктурной непрерывной фазы и равномерно распределенных в ней незаряженных коллоидных частиц, термодинамически неустойчива благодаря действию сил притяжения между частичками, способствующих коагуляции последних (хотя вследствие высокой вязкости среды система может оказаться механически стабильной).

Рассмотренная выше идеализированная ситуация, предполагавшая отсутствие собственной структуры в непрерывной полимерной фазе, не согласуется с накопленным к настоящему времени обширным экспериментальным материалом, свидетельствующим о возникновении в наполненных полимерах «границных» слоев, свойства и структура которых отличаются от структуры и свойств исходной («объемной») полимерной фазы [1, 2]. Принимая во внимание, что практически единственной структурной особенностью высокомолекулярных полимеров в аморфном состоянии является существование в них сетки межмолекулярных «зацеплений», можно предположить, что образование границных слоев при введении в полимер наполнителя может быть экспериментально обнаружено лишь при условии изменения структуры исходной сетки зацеплений. Иначе говоря, густота сетки зацеплений в граничных слоях, количественной характеристикой которых служит среднее значение ММ участка макромолекулы между соседними узлами сетки зацеплений M_e , должна отличаться от густоты сетки зацеплений в объемной фазе.

Естественным следствием высказанного выше предположения является вывод о том, что действие твердой поверхности на структуру прилегающего к ней граничного слоя полимера должно распространяться по крайней мере на расстояние $\Delta\delta$, соответствующее M_e (в этом аспекте становится очевидной связь между $\Delta\delta$ и корреляционной длиной по де Жену [3]). Используя эмпирическое соотношение $2M_e \approx M_c$ (M_c – «критическая» ММ, необходимая для образования в полимере сетки зацеплений) и экспериментальные значения M_e для ряда гибкоцепных полимеров в сочетании с геометрическими характеристиками макромолекулярных клубков [4, 5], можно показать, что «ожидаемые» значения $\Delta\delta$ должны находиться в пределах $(40-100) \cdot 10^{-10}$ м. Это предсказание удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями толщины граничного слоя в наполненных аморфных полимерах, которые были оценены по результатам измерения теплоемкости в интервале стеклования [6, 7], плотности [8, 9], вязкости [10, 11] и т. д. (заметим, кстати, что значения $\Delta\delta$ для полимеров различной химической природы можно оценить, используя эмпирическое соотношение [12, 13] $M_e/m_0 \sim a/\sigma$, где m_0 , a и σ – масса, приходящаяся на атом главной цепи, диаметр и параметр жесткости изолированной макромолекулы соответственно).

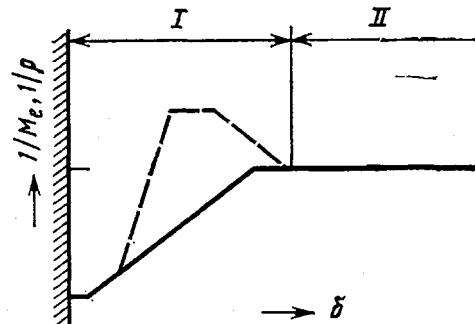
Приведенные выше значения $\Delta\delta$ дают представление об эффективной толщине граничных слоев, образовавшихся в результате контакта твердых частичек с расплавом полимера. Очевидно, формирование полимерной пленки на твердой поверхности путем удаления растворителя из исходного раствора будет приводить к существенно большим значениям $\Delta\delta \sim M_e$, поскольку густота сетки зацеплений в растворе, пропорциональная $1/M_e$, уменьшается симбатно объемному содержанию полимера φ_2 по гиперболической зависимости $(\varphi_2 M_e) \sim M_e$ [4]. В этом случае в ходе удаления растворителя будет устанавливаться градиент концентрации полимера (и соот-

вественно градиент концентрации зацеплений) по толщине пленки, «память» о котором сохранится и после полного удаления растворителя.

Как схематически показано на рисунке, густота сетки зацеплений в полученной таким образом монолитной пленке должна либо монотонно возрастать с толщиной δ от некоторого минимального значения в приповерхностном слое, соответствующего концентрации исходного раствора, до «объемного» значения (сплошная линия), либо проходить через максимум (пунктирная кривая). Первый случай, вероятно, будет наблюдаться при сравнительно слабой энергии взаимодействия макромолекул с подложкой и (или) медленном удалении растворителя, тогда как в случае сильного взаимодействия (или быстрым удалении растворителя) возможно образование некоторого дефектного промежуточного слоя, разделяющего приповерхностную и объемную области с radically отличной структурой.

Учитывая, что зацепления в структурном аспекте могут рассматриваться как дефекты молекулярной упаковки [12, 13], можно также сконструировать «теоретические» профили плотности полимера в граничном слое $\rho(\delta)$. Изложенные соображения позволяют качественно объяснить как характер изменения плотности молекулярной упаковки в пределах граничного слоя [1, 14, 15], так и возрастание «дальнодействия» подложки при формировании поверхностной пленки из раствора [14, 16, 17].

Независимо от способа приготовления наполненной полимерной композиции увеличение объемной доли наполнителя φ_1 будет сопровождаться монотонным возрастанием содержания граничных слоев вплоть до их «перекрывания» и образования непрерывной граничной фазы. По нашему мнению, именно объемное содержание наполнителя φ_1' , соответствующее переходу всего полимерного компонента наполненной системы в состояние граничного слоя, может рассматриваться как нижний предел существования ВНП. Некоторые эмпирические способы оценки φ_1' предложены в работах [1, 6–8]. Важно отметить, что в области $\varphi_1 \geq \varphi_1'$ система сохраняет механическую устойчивость благодаря адгезионному взаимодействию полимера с наполнителем и когезионной прочности непрерывной полимерной фазы. С другой стороны, если судить, например, по снижению абсолютных значений теплоемкости расплава [6, 7], термодинамическая устойчивость наполненной системы обеспечивается тем, что некоторое уменьшение энтропии смешения макромолекулярных клубков (за счет понижения густоты сетки зацеплений в граничных слоях полимера) компенсируется одновременным уменьшением энталпии благодаря ограничению тепловой подвижности сегментов в граничном слое. В то же время по мере увеличения φ_1 постепенное уменьшение толщины полимерной прослойки в ВНП до значений, меньших размеров макромолекулярного клубка $2\langle R_g \rangle$ ($\langle R_g \rangle$ – среднее значение радиуса инерции), приведет к резкому ограничению конформационной энтропии макромолекул и, как следствие, к понижению термодинамической устойчивости системы. В пользу этого вывода свидетельствует, в частности, стремительное падение термодинамической стабильности кристаллической фазы полимера для ряда ВНП при $\Delta\delta < 2\langle R_g \rangle$ [18, 19]. Это означает, что область существования ВНП должна быть ограничена сверху таким объемным содержанием наполнителя φ_1'' ,



Схематическое изображение зависимости густоты сетки зацеплений и рыхлости молекулярной упаковки полимера от расстояния до границы раздела с твердым телом (I – граничный слой, II – объемная фаза)

при котором эффективная толщина полимерной прослойки становится соизмеримой с размерами макромолекулярного клубка.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно предложить следующее определение ВНП: высоконаполненным полимером следует считать систему, в которой весь полимерный компонент перешел в состояние граничного слоя, толщина которого превышает размеры макромолекулярного клубка в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
2. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.
3. De Gennes P.-G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1979. 324 р.
4. Berry G. C., Fox T. G. Advances Polymer Sci., 1968, v. 5, № 2, p. 261.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971. 536 с.
6. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1643.
7. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 10, с. 749.
8. Рафиков М. Н., Гузеев В. В., Малышева Г. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 12, с. 2625.
9. Привалко В. П., Бесклубенко Ю. Д., Липатов Ю. С., Демченко С. С., Хмеленко Г. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1744.
10. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Шумский В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 9, с. 2106.
11. Varoqui R., Dejardin P. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 10, p. 4395.
12. Привалко В. П., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1562.
13. Privalko V. P., Lipatov Yu. S. Makromolek. Chem., 1974, B. 175, № 5, S. 641.
14. Семенович Г. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1975. 23 с.
15. Липатов Ю. С., Привалко В. П., Шаров А. Н., Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 6, с. 1403.
16. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1628.
17. Cohen Y., Reich S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 4, p. 599.
18. Привалко В. П., Недря Н. Л., Хмеленко Г. И., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 12, с. 2550.
19. Липатов Ю. С., Недря Н. Л., Привалко В. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, № 1, с. 127.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
14.XI.1982

УДК 541(64+127):547.551

КИНЕТИКА АМИДОЛИЗА АНГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Мищенко В. Ф., Зубов В. А.

Взаимодействие аминов с полимерами малеинового ангидрида (МА) представляет не только практический, но и теоретический интерес [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение кинетики амидолиза ангидридсодержащих полимеров низкоосновными производными *n*-аминобензольсульфамидов и высокоосновными ароматическими аминами — анилином и *n*-толуидином.

Исходные материалы: со- и терполимеры МА получали радикальной полимеризацией мономеров в блоке в присутствии ДАК. МА перекристаллизовывали из смеси $C_6H_6 - CCl_4$ (т. пл. 326 К); винилапетат (ВА), стирол, *n*-бутилметакрилат (БМА) перегоняли при пониженном давлении в атмосфере аргона. Их показатели преломления n_D^{20} соответственно равны 1,3958; 1,5462; 1,4239. Полимеризацию проводили