

вого звена. Причина, по-видимому, в большом объемном размере кольца ВК, который создает стерические затруднения для реакции растущего радикала с молекулой мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bork J. F., Coleman L. E. J. Polymer Sci., 1960, v. 43, p. 413.
2. Kahn D. J., Horowitz H. H. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 363.
3. Агасандян В. А., Литманович А. Д., Штерн В. Я. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 773.
4. Ефремов Т. В., Меос А. И., Вольф Л. А., Заруцкий В. В. Журн. прикл. химии, 1969, т. 42, № 5, с. 1196.
5. Семчиков Ю. Д., Рябов А. В., Кашаева В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 5, с. 381.
6. Narito H., Hoshii Y., Machid S. Angew. Makromolek. Chemie, 1976, B. 52, № 778, S. 117.
7. Peppas N. A., Gehr T. W. B. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 2159.
8. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
9. Сабей М. З., Дмитриева С. И., Меос А. И. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 3, с. 243.

Всесоюзный научно-исследовательский институт технологии кровезамениителей и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
11.II.1985

УДК 541.64:536.7

ВЕРХНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Чалых А. Е.,
Сапожникова И. Н.*

На ряде полимерных смесей было обнаружено ухудшение прозрачности пленок при их нагревании, что стало трактоваться как следствие существования НКТС. Число таких систем растет, и это дало повод считать наличие НКТС явлением, характерным для смесей полимеров [1]. В частности, в работах [2—4] на основе измерений прозрачности и числа обнаруживаемых T_c утверждается наличие НКТС для системы ПММА — ПВХ. По нашему мнению, такие выводы нельзя делать только на основании факта расслаивания полимерной смеси при ее нагревании без учета способа смешения полимеров. Современное состояние термодинамики полимерных смесей не позволяет утверждать, что НКТС — типичное явление, и потому оценка должна проводиться экспериментально для каждой конкретной системы.

В связи с этим была поставлена задача проанализировать имеющиеся сведения о смешении ПММА и ПВХ и влиянии на смесь нагревания с целью определения характера критической температуры растворения. Последняя будет определяться температурной зависимостью взаимной растворимости компонентов: если растворимость увеличивается при нагревании, может наблюдаться ВКТС, если уменьшается, наблюдается НКТС.

Прямой способ изучения процессов самопроизвольного смешения полимеров — исследование их взаимодиффузии при различных температурах. Впервые такое исследование для системы ПММА — ПВХ было выполнено качественно электронно-микроскопическим способом [5]. Изучали степень размытости границ контакта при 160—170 и 210—220°. Микрофотометрирование показало значительное (почти в 3 раза) увеличение ширины размытой зоны с повышением температуры.

Использование рентгеноспектрального микроанализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией позволило получить [6] количественные данные о диффузионных профилях системы ПММА — ПВХ при 130–180° в течение 25–55 мин. Эти данные свидетельствуют о расширении зоны диффузии с повышением температуры. Отжиг в течение 35–40 мин оказался достаточным для достижения равновесных граничных концентраций в этой системе. Найденные пределы взаиморастворимости полимеров позволили построить фазовую диаграмму системы ПММА — ПВХ. Она имеет почти симметричный вид и обладает ВКТС. При получении смесей ПВХ — ПММА через растворы растворитель должен оказывать влияние на состояние системы. Изучение влияния качества растворителя [6–8] показало, что чем лучше растворитель, тем больше измеряемые пределы взаиморастворимости. Однако отжиг в изотермических условиях приводит к изменению этих величин в различных направлениях: к возрастанию в случае использования плохих и к уменьшению в случае хороших растворителей. При этом взаиморастворимость стремится к величине, определяющейся точкой на бинадали [8].

Исследование кинетики термораспада одновременно с пределами совместимости ПВХ и ПММА позволило обнаружить, что при нагревании системы выше температуры разложения ПВХ (>200°) взаиморастворимость компонентов уменьшается вследствие образования продуктов распада, характеризующихся отличными от ПВХ параметрами растворимости. Диаграмма фазовых состояний приобретает в этом случае вид «песочных часов» [9]. Эти данные с очевидностью показали, что для оценки фазовых состояний полимер-полимерных систем в первую очередь необходима информация о кинетике достижения равновесия системы, учитывая возможное отклонение от него как на стадии формирования, так и испытания системы.

Обратимся далее к вопросу об оценке фазового состояния смесей. Электронно-микроскопическое исследование показало [10], что наличие единственной T_c и прозрачность системы — не однозначные показатели ее однофазности. Более того, существует взаимосвязь между светопропусканием и количеством обнаруживаемых T_c , с одной стороны, и степенью дисперсности — с другой [10]. Высокодисперсная смесь несовместимых полимеров, в частности ПММА — ПВХ, может иметь одну T_c и обладать достаточно высокой прозрачностью. В связи с этим судить о фазовом состоянии смесей полимеров только по оптической прозрачности и количеству T_c нельзя.

Проанализируем экспериментальный материал, послуживший основанием для утверждения о наличии НКТС в смесях ПММА — ПВХ. Прежде всего, это наличие минимума на кривых точек помутнения смесей при отжиге [3]. По нашему мнению, отождествление этой кривой с диаграммой фазовых состояний ошибочно и основано на чисто внешней аналогии. Об этом свидетельствует необратимый характер этих кривых, т. е. потеря прозрачности наступает после прогревания системы, которая не возвращается к исходному состоянию после ее охлаждения.

В упомянутых работах [2–4] экспериментальная техника получения образцов смесей для исследования описана недостаточно детально. Хорошо, однако, известно, что получение смесей полимеров через раствор или расплав приводит к получению неравновесной релаксирующей системы, в которой весьма существенно влияние температур и временного фактора [10].

Во многих случаях быстрое прохождение фигуративной точки системы через бинадаль приводит к тому, что расслаивание не успевает завершиться, а отдельные частицы дисперсной фазы не имеют возможности укрупниться, в результате чего образуются неравновесные системы с незавершенным расслоением. Поэтому положение кривых точек помутнения в значительной степени зависит от скорости нагревания системы, с чем

столкнулись авторы работы [3]. В работе [11] было показано, что границы двухфазности смесей ПММА — ПВХ, определяемые электронно-микроскопическим методом, необратимо расширяются при отжиге выше T_c для всех трех способов смешения — через раствор, в расплаве и при полимеризации ММА в присутствии ПВХ.

Минимум на кривых точек помутнения [3] совпадает с областью фазовой инверсии этих смесей, происходящей при 50–75% ПММА [10]. Область фазовой инверсии отличается повышенной неустойчивостью, и потому расслаивание происходит при более низких температурах. Электронно-микроскопические исследования зависимости положения области инверсии от ММ смешиваемых полимеров показали сдвиг ее в сторону увеличенного содержания более высокомолекулярного полимера [11]. Совершенно аналогично наблюдается сдвиг минимума на кривых точек помутнения в зависимости от ММ полимеров в работе [3].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные по кинетике смешения и фазовой структуре смесей косвенно свидетельствуют о наличии ВКТС в смесях ПВХ и ПММА, а диффузионными исследованиями, не зависящими от способа смешения, показано, что система ПВХ — ПММА действительно характеризуется равновесием с ВКТС. Расслаивание этих смесей при нагревании и связанное с этим ухудшение прозрачности обусловлено тем, что опыты проводили на неравновесных и недостаточно термостабильных, релаксирующих системах, в которых весьма сильно влияние временного и температурного факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Квей Т., Уэнг Т. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, с. 176.
2. Walsh D. J., McKeown J. G. *Polymer*, 1980, v. 21, № 11, p. 1330.
3. Jager H., Vorenkamp E. J., Challa G. *Polymer Commun.*, 1983, v. 21, № 10, p. 290.
4. Walsh D. J., Cheng G. L. *Polymer*, 1984, v. 25, № 4, p. 495.
5. Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С. *Высокомолек. соед.*, 1965, т. 7, № 4, с. 696.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
7. Chalyykh A., Sapozhnikova J., Medvedeva L. and Rubtsov A. *Europ. Congress on Electron Microscopy. Budapest*, 1984, v. 2, p. 1121.
8. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. *Успехи химии*, 1984, т. 53, № 11, с. 827.
9. Chalyykh A. E., Sapozhnikova J. N. *Acta Polymerica*, 1984, v. 35, № 9, p. 592.
10. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес В. С., Шлыкова М. Н. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 8, с. 1860.
11. Батуева Л. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976, с. 115.

Поступила в редакцию
22.II.1985

УДК 541.64 : 547.315.2

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Трегубенков С. И., Седакова Л. И., Скворцов В. Г.,
Грицкова И. А., Праведников А. Н.

Сополимеризация диенов с акрилонитрилом (АН) представляет особый интерес, поскольку АН — хорошо растворимый в воде полярный мономер и его наличие в реакционной системе должно отразиться как на процессе формирования полимерно-мономерных частиц, так и на кинетике сополимеризации.

В данной работе представлены результаты по влиянию АН на микроэмульгирование и дисперсность капель исходной эмульсии изопрена, ста-