

Температурную зависимость D_b выражали в общепринятом виде

$$D_b \sim \left(\frac{T - T_{kp}}{T_{kp}} \right)^q$$

Рассчитанное нами значение q составляет $0,66 \pm 0,05$, что хорошо согласуется с величинами, полученными для других бинарных систем [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fefe G. T., Prins W. Macromolekules, 1974, v. 7, № 4, p. 527.
2. Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 11, с. 2604.
3. Hamano K., Tachikawa M., Kentochi Y., Kuwahara N. Phys. Letters A, 1982, v. 90, № 8, p. 425.
4. Cahn Y. W. Trans. AIME, 1968, v. 242, № 2, p. 166.
5. Лиснянский Л. И., Вукс М. Ф. Журн. физ. химии, 1966, т. 38, № 3, с. 645.
6. Андреева В. М., Тагер А. А., Фоминых И. С., Замараева О. П. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 2, с. 286.
7. Tager A. A., Andreeva V. M., Vshivkov S. A., Tjukova I. S. J. Polymer Sci. Polymer Sump., 1977, v. 61, p. 283.
8. Chu B. Ber. Bunsengesellschaft fur Phys. Chem., 1972, B, 76, № 3–4, S. 202.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
1.XI.1983

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА МИКРОГЕТЕРОГЕННУЮ СТРУКТУРУ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Липатова Т. Э., Шевчук Е. С., Кузьменко Л. С.,
Богданович В. А.

В предыдущих исследованиях [1, 2] показано, что взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), полученные по анионному механизму на основе (ОЭА), обладают чрезвычайно высокой микрогетерогенностью, зависящей от концентрации растворителя в полимеризующейся системе и от соотношения матричной и проникающей сеток.

Цель данного исследования — выяснение роли концентрации катализатора в образовании микрогетерогенной структуры ВПС, синтезированных на основе сетки из α, ω -диметакрил-бис-(триэтиленгликоль)фталата (матричная сетка) и сополимера стирола с дивинилбензолом (проникающая сетка).

ВПС получали по методике [2], используя в качестве катализатора раствор натрийнафталина в ТГФ. Катализатор вводили в полимеризационную систему в один прием на стадии образования матричной сетки; синтез проникающей сетки осуществляли за счет перехода электронов от заряженных фталатных групп ОЭА-сетки на стирол и дивинилбензол. Концентрацию катализатора меняли в интервале от 0,02 до 0,1 моль/л.

Как видно из данных, приведенных в таблице, при одинаковых соотношениях исходных компонентов в результате полимеризации образуются ВПС, доля проникающей сетки в которых уменьшается с ростом концентрации катализатора. Наблюдаемые отклонения состава полученных ВПС от заданных значений, по-видимому, обусловлены особенностями формирования матричной сетки по анионному механизму.

Как было показано ранее [3], формированию сетчатого полимера из ОЭА всегда предшествует образование растворимых разветвленных фрагментов с $M = (5-12) \cdot 10^4$. При дальнейшем сшивании этих фрагментов образуются сетки, различающиеся степенью остаточной ненасыщенности и набуханием, зависящими от концентрации катализатора. В случае ВПС на основе ОЭА наблюдается аналогичная картина: с ростом концентрации катализатора от 0,02 до 0,08 моль/л уменьшаются абсолютные значения степени ненасыщенности и набухания в 2–4 раза (таблица).

Такие изменения указанных выше характеристики, а также характер изменения ММ растворимого полимера, установленный в работе [4], сви-

Параметры гетерогенной структуры и некоторые свойства полимерных сеток, полученных при различных концентрациях катализатора

Образец	Катализатор, моль/л	Состав, %				Степень ненасыщенности по ИК-спектру	Степень набухания	ρ , г·см ⁻³	$\langle \Delta \eta^2 \rangle$	$\langle \Delta \rho^2 \rangle$	\overline{D}_d	\overline{D}_S	\overline{D}_V					
		заданный		по ИК-спектру					$\text{моль}^2 \cdot \text{e}^2 \cdot \text{см}^{-6}$		нм							
		ПС	ОЭА	ПС	ОЭА				моль ² · e ² · см ⁻⁶									
Сетка ОЭА	0,10	—	100	—	100	—	—	1,21	4,925	—	—	—	—	—				
ВПС-1	0,02	30	70	36	64	0,40	3,05	1,13	0,212	14,02	23,1	28,2	30,3					
ВПС-2	0,05	30	70	31	69	0,18	1,91	1,18	0,151	13,01	13,4	17,4	29,1					
ВПС-3	0,08	30	70	25	75	0,09	1,40	1,19	0,102	11,41	11,4	15,5	24,4					
Сетка ПС	0,10	100	—	100	—	—	—	1,05	—	—	—	—	—					

действуют о том, что при более высоких концентрациях катализатора (до 0,10 моль/л) сетчатый полимер на основе ОЭА образуется из сильно разветвленных фрагментов с малой степенью ненасыщенности, тогда как при низких концентрациях катализатора сетка строится из редкосшитых, слаборазветвленных фрагментов. При добавлении к формирующейся матричной сетке смеси стирола с дивинилбензолом полимеризация последних осуществляется преимущественно в дефектных местах сетки-матрицы [2]. Таких мест оказывается больше всего в редкосшитых слаборазветвленных системах, вследствие чего и наблюдается увеличение доли второй сетки в ВПС, полученных при малых концентрациях катализатора.

Исследования полученных сеток методами малоугловой и широкоугловой рентгенографии [5] подтвердили высокую микрогетерогенность ВПС и показали зависимость их структуры от концентрации катализатора в системе.

Как видно из рис. 1, широкоугловые дифрактограммы всех исследуемых сеток характеризуются наличием четкого диффузного максимума с вершиной при $19,2^\circ$, а на кривой рассеяния ПС-сетки, кроме того, имеется максимум при $9,6^\circ$. Последний наблюдается также на дифрактограммах ВПС, однако он мало выражен. Наличие обоих максимумов на кривых рассеяния ВПС обусловлено, по-видимому, тем, что как сетка из ОЭА, так и ПС-сетка сохраняют в ВПС индивидуальную (на молекулярном уровне) структуру, а некоторое увеличение интенсивности максимума $9,6^\circ$ в ряду ВПС-3 – ВПС-2 – ВПС-1 свидетельствует об обогащении ВПС ПС-компонентой при понижении концентрации катализатора.

Малоугловые дифрактограммы ВПС, приведенные к абсолютной интенсивности первичного пучка, представлены на рис. 2. Характер этих кривых свидетельствует о наличии в исследуемых сетках микрообластей различной электронной плотности, распределенных случайным образом. Как видно из рисунка, ВПС, полученные при различных концентрациях катализатора, отличаются по уровню рассеяния: в области меньших углов в большей степени рассеивают ВПС, синтезированные при малой концентрации катализатора, а в области больших углов – наоборот. Такой ход

кривых малоуглового рассеяния свидетельствует об уменьшении размеров областей гетерогенности в ВПС, а также об увеличении количества областей с малыми размерами при повышении концентрации катализатора.

Обработкой экспериментальных данных малоуглового рассеяния по программе FFSAXS [6] были получены количественные характеристики микрогетерогенной структуры исходных сетчатых полимеров и ВПС на их основе (таблица).

Из данных таблицы видно, что величины флуктуаций электронной плотности $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ ВПС занимают промежуточное положение между соот-

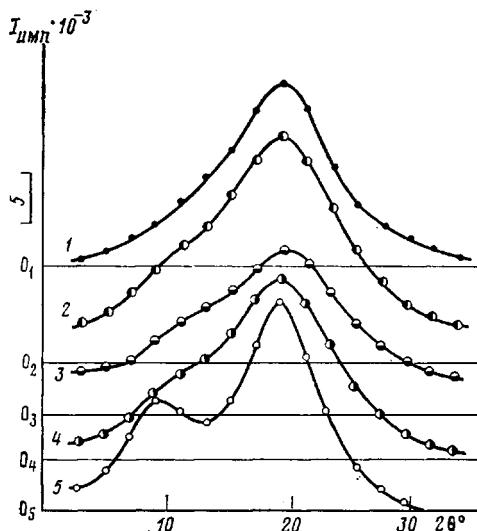


Рис. 1

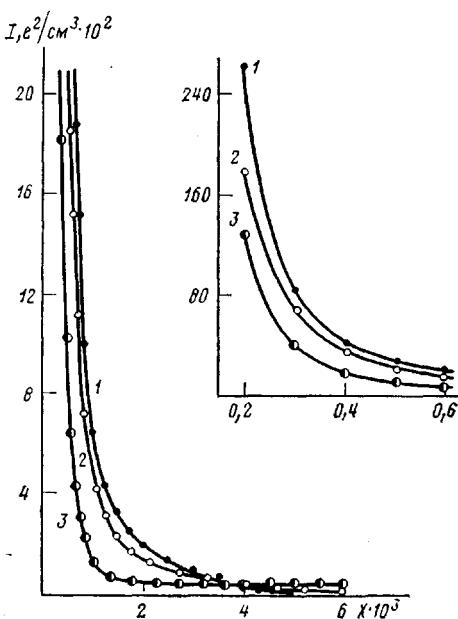


Рис. 2

Рис. 1. Широкоугловые кривые рассеяния рентгеновых лучей для сетки из ОЭА (1), для ВПС, полученных при концентрациях катализатора 0,08 (2), 0,05 (3), 0,02 моль/л (4), и для сетки из ПС (5). Точки 0₁, 0₂, 0₃, 0₄, 0₅ являются началом оси абсцисс для кривых 1-5 соответственно

Рис. 2. Малоугловые кривые рассеяния рентгеновских лучей для ВПС, полученных при концентрациях катализатора 0,02 (1), 0,05 (2) и 0,08 моль/л (3)

ветствующими характеристиками для составляющих сеток, т. е. при образовании ВПС происходит понижение контрастности микрогетерогенной структуры по сравнению с сеткой-матрицей. Такое изменение $\langle \Delta \eta^2 \rangle$ свидетельствует о том, что образование проникающей сетки, очевидно, происходит в дефектах сетки-матрицы, наличием которых и обусловлен столь высокий уровень рентгеновского рассеивания на матрице [7]. Теоретические величины флуктуаций электронной плотности $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ [8] ВПС, рассчитанные для двухкомпонентной системы с полным микрофазовым разделением компонентов и гомогенной структурой выделившихся областей матричной и проникающей сеток, на два порядка превышают экспериментальные значения $\langle \Delta \rho^2 \rangle$ для реальных систем. Это значит, что при образовании ВПС из ОЭА и ПС либо не происходит полного микрофазового разделения компонентов, либо структура выделившихся областей негомогенна.

Сравнивая количественные характеристики микрогетерогенной структуры ВПС, полученных на основе ОЭА при различных концентрациях катализатора, можно отметить, что с ростом концентрации катализатора

происходит как уменьшение контрастности их гетерогенной структуры, так и усреднение размеров областей гетерогенности по диаметрам D_d , площадям D_s и объемам D_v , в результате чего наблюдается уплотнение структуры ВПС в целом.

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что катализатор оказывает влияние на формирование структуры ВПС с момента инициирования полимеризации до гелеобразования. Увеличение концентраций катализатора в исследуемом интервале концентраций при синтезе ВПС на основе ОЭА и ПС приводит к уменьшению микрогетерогенности ВПС и делает их структуру более однородной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lipatova T. E., Shilov V. V., Basilevskaya N. P., Lipatov Yu. S. Brit. Polymer J., 1977, v. 9, № 2, p. 159.
2. Липатова Т. Э., Шевчук Е. С., Шилов В. В., Богданович В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 73.
3. Липатова Т. Э., Шаповал Г. С., Базилевская Н. П., Шевчук Е. С. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 10, с. 2610.
4. Lipatova T. E., Shapoval G. S., Basilevskaya N. P., Shevchuk E. S. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1973, № 42, p. 1.
5. Липатова Т. Э., Кузьменко Л. С., Шилов В. В., Миненко Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2013.
6. Vonk C. G. Calculations with Absolute Intensities in the Program FFSAXS-2. Gel- len: DSM, 1975. 173 р.
7. Липатова Т. Э., Шилов В. В., Кузьменко Л. С., Богданович В. А. Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1980, № 5, с. 26.
8. Bonart R., Muller E. H. J. Macromolec. Sci. B, v. 10, № 1, p. 177.

Институт органической химии
АН УССР

Поступила в редакцию
3.XI.1983

УДК 541.64:539(2+3)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ С УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

Надежин Ю. С.

В ряде работ на основании различных методов исследования (электронной микроскопии [1], малоуглового рентгеновского рассеяния [2, 3], анализа функций межатомных расстояний [4] и калориметрии [5]) сделан вывод о существовании областей с упорядоченной структурой в аморфных полимерах. Ранее нами было показано существование областей с упорядоченной структурой и регулярным взаимным расположением элементов у ПВА и ПС [3, 6, 7], причем упорядоченная структура существовала только в области ниже температуры стеклования T_g после длительного отжига. После небольшого растяжения (до 15%) размеры элементов упорядоченной структуры составляли 100 Å в толщину и 1000 Å в длину (в направлении растяжения). Калориметрически была установлена высокая теплота плавления упорядоченных элементов, что указывало на относительно высокую степень их внутреннего строения. Появление крупных упорядоченных элементов в образце должно существенным образом повлиять на механические свойства материала. В связи с этим было проведено исследование механических свойств пленок ПВА, содержащих упорядоченные элементы структуры. Так как на параметры структуры наибольшее влияние оказывают длительность отжига t и степень растяже-