

ЛИТЕРАТУРА

1. Bridgman P. W. Proc. Amer. Acad. Art. Sci., 1937, v. 71, № 9, p. 388.
2. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
3. Гоникберг М. Г., Шаховский Г. П., Петрова А. А. Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 10, с. 2510.
4. Казакевич А. Г., Жаров А. А., Ямпольский П. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 215, № 6, с. 1404.
5. Жорин В. А., Жарова А. А., Казакевич А. Г., Ениколопян Н. С. Физика твердого тела, 1975, т. 17, № 2, с. 393.
6. Жорин В. А., Малкин А. Я., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 820.
7. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.
8. Жорин В. А., Макаров В. А., Козлова О. С., Голиков В. А., Потапов Л. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, № 3, с. 646.
9. Жорин В. А., Алексеев Н. И., Грознов И. Н., Кузнецов В. Д., Бакман А. С., Нагорный В. Г., Гольданский В. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 2, с. 391.
10. Жаров А. А., Чистотина Н. П. Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, с. 229.
11. Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 665.
12. Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Г., Ениколопян Н. С. Журн. физ. химии, 1982, т. 55, № 10, с. 2486.
13. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
14. Жорин В. А., Макарова И. Ф., Ген М. Я., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 2, с. 405.
15. Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Соловьева А. Б., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 866.
16. Казакевич А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
17. Крючков А. Н., Жорин В. А., Минонов Н. А., Никольский В. Г., Будницкий Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 150.
18. Осипьян Ю. А., Петренако В. Ф. Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, № 10, с. 555.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1983

УДК 541.64:532.132

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-(n-ТОЛИЛ)МАЛЕИМИДА В МАТРИЦЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Жорин В. А., Крючков А. Н., Ениколопян Н. С.

В работах [1–5] исследовано поведение низкомолекулярных веществ в полимерной матрице в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций. В некоторых случаях в качестве низкомолекулярных веществ использовали реакционноспособные мономеры. По данным работ [3, 5], введение в полимерную смесь мономера приводит к существенному изменению свойств смеси. Таким образом, обработка веществ под давлением может приводить к модификации свойств полимеров и полимерных смесей. В этой связи возникает вопрос, что происходит с исходным низкомолекулярным мономером, который сам может полимеризоваться при совместном воздействии высокого давления и сдвиговых деформаций, в тех случаях когда он находится в полимерной матрице. До сих пор особенности протекания процесса полимеризации мономеров в матрице полимера не изучали.

В настоящей работе изучали полимеризацию N-(*n*-толил)малеимида (ТМ) в ПП-матрице. Количество мономера составляло 5 и 10 вес. %. Давление варьировали от 500 до 2000 МПа.

Подобный выбор мономера объясняется тем, что в изучаемых условиях у данного мономера скорость полимеризации меньше, чем у других изученных веществ, и большие глубины конверсии будут достигаться при больших углах поворота наковален. А это важно для того, чтобы осуществить интенсивное перемешивание молекул мономера внутри полимерной матрицы.

Исходные порошкообразные компоненты с размером частиц 10–50 мкм перемешивали в ступке. Затем горячим прессованием при 190° готовили пленки, которые и подвергали обработке под давлением. Было установлено, что при температуре прессования не происходит полимеризация мономера. После обработки под давлением полученные пленки сначала отмывали в кипящем спирте для удаления не-проеагировавшего мономера в аппарате Сокслета в течение 48 ч. Было установлено, что при такой методике из исходных пленок вымывается до 98% мономера. Образовавшийся ПТМ отмывали в течение 48 ч в кипящем хлороформе. Для определения гель-фракции образцы кипятились в тетраглине в течение 12 ч. Кипячение ПП, обработанного под давлением, приводило к полному растворению образцов согласно [6].

На рис. 1 приведены зависимости выхода полимера от угла поворота наковален при полимеризации чистого ТМ и мономера в полимерной матрице. Видно, что глубина превращения (скорость полимеризации) мономера в ПП-матрице существенно выше, чем скорость полимеризации одного только мономера.

Ранее на примере акриламида было показано, что уменьшение размера его кристаллов приводит к существенному увеличению скорости полимеризации [7]. Поэтому, с одной стороны, наблюдаемые различия скоростей полимеризации чистого ТМ и ТМ в полимерной матрице могут быть связаны с тем, что дробление и диспергирование его в среде ПП происходит более интенсивно. С другой стороны, известно, что в процессе обработки под влиянием давления происходит существенное уменьшение молекулярной массы ПП [7], сопровождающееся образованием свободных радикалов. Поскольку полимеризация чистого ТМ в этих условиях происходит по радикальному механизму [8], а в смеси, обработанной под давлением, присутствует интенсивный сигнал ЭПР, по форме совпадающей с сигналом, появляющимся в мономере в результате обработки под давлением, то можно предположить, что процесс полимеризации ТМ и в смесях с ПП осуществляется по радикальному механизму.

Таким образом, увеличение скорости полимеризации может быть вызвано взаимодействием образующихся в ПП радикалов с фазой мономера. Наиболее вероятно, что наблюдаемое увеличение скорости полимеризации ТМ в полимерной матрице одновременно связано как с лучшим дроблением и диспергированием, так и с взаимодействием образующихся в ПП радикалов с молекулами мономера, поскольку протекающее при высоком давлении дробление и диспергирование должно приводить к более интенсивному взаимодействию между полимерной матрицей и молекулами мономера. Наблюдаемые различия в выходе ТМ при различных его концентрациях в ПП подтверждают предположение о протекающем в процессе обработки под давлением взаимодействии между полимерной матрицей и мономером, поскольку, если бы этого взаимодействия не было, глубина превращения не зависела бы от его содержания в полимерной матрице.

Высказанное предположение о взаимодействии мономера с полимерной матрицей находит экспериментальное подтверждение при исследовании количества полимера, привитого к ПП. На рис. 2 видно, что при 5 %-ном содержании ТМ в исходной смеси существенно большая часть образующегося полимера оказывается привитой к полимерной матрице.

Образование привитого ПТМ возможно как в процессе инициирования

чолимеризацией ТМ радикалами ПП, так и в результате гибели активных центров на концах растущих полимерных цепей на полимерной матрице, причем эти активные центры возникают как в процессе роста молекулы ПТМ, так и в результате деструкции этих макромолекул. Однако увеличение содержания привитого ПТМ с ростом общего выхода ПТМ (рис. 2) свидетельствует о том, что прививка протекает преимущественно по второму механизму.

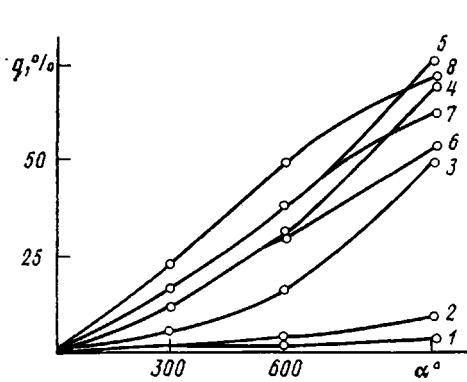


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости выхода ПТМ от угла поворота наковален при полимеризации ТМ: 1 — при 500 МПа; 2 — при 2000 МПа; 3 — ПП+5% ТМ при 500 МПа; 4 — ПП+5% ТМ при 1000 МПа; 5 — ПП+5% ТМ при 2000 МПа; 6 — ПП+10% ТМ при 500 МПа; 7 — ПП+10% ТМ при 1000 МПа; 8 — ПП+10% ТМ при 2000 МПа

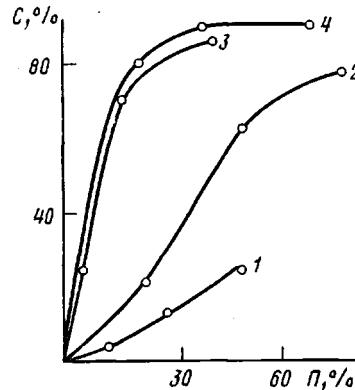


Рис. 2

Рис. 2. Количество С ПТМ привившегося к полимерной матрице, в зависимости от количества Π образовавшегося ТМ: 1 — ПП+10% ТМ при 500 МПа; 2 — ПП+10% ТМ при 2000 МПа; 3 — ПП+5% ТМ при 500 МПа; 4 — ПП+5% ТМ при 2000 МПа

Рис. 3. Зависимость количества гель-фракций от количества Π образовавшегося ПТМ: 1 — ПП+5% ТМ при 2000 МПа; 2 — ПП+5% ТМ при 500 МПа; 3 — ПП+10% ТМ при 500 МПа; 4 — ПП+10% ТМ при 2000 МПа

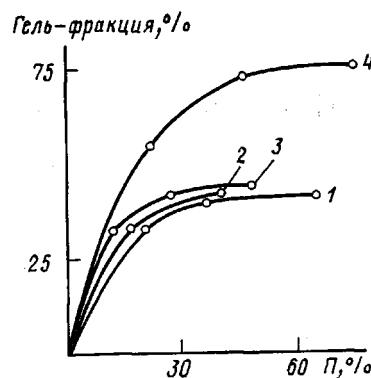


Рис. 3

На рис. 3 приведены данные по содержанию в образцах гель-фракций, которые свидетельствуют о том, что цепи ПТМ сшивают полимерную матрицу, делая ее нерастворимой. Из рисунка следует, что 5% мономера, введенные в полимерную матрицу, при полимеризации под давлением переводят 40% матрицы в нерастворимое состояние. При увеличении содержания мономера до 10% и обработке при 2000 МПа до 80% полимерной матрицы становится нерастворимой.

ЛИТЕРАТУРА

- Жорин В. А., Шаулов А. Ю., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 841.
- Жорин В. А., Кулаков В. В., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Чеботаревский А. Э., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 960.
- Магефрамов А. М., Крючков А. Н., Жорин В. А., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 8, с. 589.

4. Крючков А. Н., Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Будникуки Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 150.
5. Жорин В. А., Рапопорт Н. Я., Крючков А. Н., Шибряева Л. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 578.
6. Крючков А. Н., Жорин В. А., Лалаян С. С., Прут Э. В., Никольский В. Г., Будникуки Ю. М., Акутин М. С., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 184.
7. Жорин В. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1816.
8. Жаров А. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1981.

Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1983

УДК 541.64:539.2:532.13

**ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИ-*n*-МЕТАКРИЛОКСИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ
n-*n*-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ В МЕЗОФАЗЕ
И В ИЗОТРОПНОМ РАСПЛАВЕ ПО ДАННЫМ
ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА**

**Яновский Ю. Г., Константинов И. И., Америк Ю. Б.,
Виноградов Г. В.**

Возросший в последнее время интерес к термотропным жидкокристаллическим полимерам в связи с особенностями их структуры и поведения [1] не оставил в стороне область, изучающую закономерности течения таких объектов. В частности, в работе [2] впервые рассмотрены некоторые закономерности реологического поведения жидкокристаллических полимеров с боковыми мезогенными группами, отделенными от основной цепи полиметиленовой группировкой. Эти полимеры изучали при непрерывном деформировании в условиях установившегося режима течения.

Не меньший интерес представляет реологическое поведение жидкокристаллических полимеров с боковыми мезогенными группами непосредственно присоединенными к основной цепи. Это обусловлено следующими причинами. В этих полимерных системах основная цепь принимает активное участие в формировании жидкокристаллической фазы, т. е. такие мезофазы являются истинно полимерными. Кроме того, макромолекулы полимеров характеризуются довольно низкой равновесной и высокой кинетической жесткостью основных цепей [3, 4]. Наконец, такие полимеры образуют мезоморфные слоевые структуры, которые обратимо совершенствуются с ростом температуры [5, 6]. Особенности слоевого упорядочения зависят от строения мономерного звена и влияют на термодинамические, релаксационные и другие свойства полимеров. В частности, для ряда поли-*n*-метакрилоилоксифениловых эфиров *n*-*n*-алкилоксibenзойных кислот (ПМБ-*n*) методами дифференциальной сканирующей калориметрии и линейной термодилатометрии обнаружено немонотонное изменение параметров фазового перехода мезофаза — изотропный расплав и температур основных релаксационных переходов с увеличением длины алифатического заместителя [7, 8].

Наибольший интерес с точки зрения реологического поведения представляет член ряда ПМБ-9 (*n*=9), так как он имеет сравнительно широкий температурный интервал высокоэластического состояния ($T_c \approx 134^\circ$, $T_g \approx 167^\circ$), а фазовый переход мезофаза — изотропный расплав ($\Delta H = -3,1$ кДж/моль) в области вязкотекущего состояния происходит при