

света также приводит к размораживанию сегментов и перестройке полимера. Перестройка осуществляется в результате преобразования избытка световой энергии, поглощенной фотохромом, в тепло, которое рассеивается в полимерное микроокружение спиропирана.

Расположение фотохромных молекул в различном микроокружении, реализующемся вследствие перестройки макроцепей, приводит к сдвигу максимума фотоиндуцированного поглощения в процессе фото- и термической реакции (табл. 4). Подобный гипсохромный сдвиг полосы поглощения, обусловленный изменением свободного объема полимера, наблюдался для ионоидных красителей в матрице ПВА при переводе полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние [10].

Проведенные исследования показывают, что образование долгоживущего состояния в полиэфирах, отличающихся относительно невысокой T_c , связано с реализацией сегментальной подвижности полимера в процессе УФ-облучения и замораживанием таковой после прекращения воздействия света. Непосредственное участие в сегментальном движении объемного спиропирана способствует возникновению долгоживущего состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smets G. Advances Polymer Sci., 1983, v. 50, p. 17.
2. Smets G., Evans G. Pure Appl. Chem. Macromolec. Chem., 1973, v. 8, p. 357.
3. Smets G., Thoen J., Aerts A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, v. 51, p. 119.
4. Smets G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, № 10, p. 2223.
5. Smets G., Evans G. Pat. 2342273 (BDR).—Printed in Chem. Abstrs., 1974, v. 80, 151220.
6. Морган П. У. Поликонденсационные процессы синтеза полимеров. Л.: Химия, 1970, с. 302.
7. Арсенов В. Д., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 12, с. 2489.
8. Арсенов В. Д., Черкашин М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 6, с. 1268.
9. Арсенов В. Д., Паршуткин А. А., Ермакова В. Д., Черкашин М. И., Кисилица П. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 47.
10. Feller K-H., Fassler D. In: 12th Europ. Conf. Macromolec. Phys. «Molec. Mobiliti Polymer Systems». Leipzig: Oberlungwitz, 1981, p. 208.

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов
и красителей

Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541.64:547.538.141

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ФОРМЫ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИСИЛОКСАНА

Шушунова Н. Ю., Хватова Н. Л., Емельянов Д. Н.,
Семчиков Ю. Д.

Известно [1–4], что усиление отверженных компаундов на основе полисилоксанов достигается путем образования в них дисперсий полимеров в результате полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров, преимущественно стирола. Максимальный эффект усиления полисилоксанов наблюдали при анизотропной стержнеподобной форме частиц наполнителя. Однако влияние условий полимеризации на особенности формообразования частиц полимерных дисперсий не выявлено.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению условий синтеза полимерных дисперсий, приводящего к образованию анизотропных стержнеподобных частиц и влиянию формы последних на реологию конечной композиции.

Полимеризацию проводили в трехгорловой колбе, спаянной мешалкой, каельной воронкой, обратным холодильником и термометром при скорости перемешивания 90 об/мин. Скорость полимеризации стирола в полисилоксане марки СКТИФ измеряли методом ДТА и весовым методом путем отбора проб из реактора. Исходным инициатором полимеризации служила перекись ди-трет-бутила. Стирол сушили над CaCl_2 , очищали вакуумной перегонкой в атмосфере Ar. Использовали полисилоксан марки СКТИФ с $M=4\cdot10^4$. Размер и форму образующихся дисперсных частиц ПС оценивали на микроскопе марки «Биолам-Д1». Реологические свойства полимерных композиций изучали на реовискозиметре «Реотест-1».

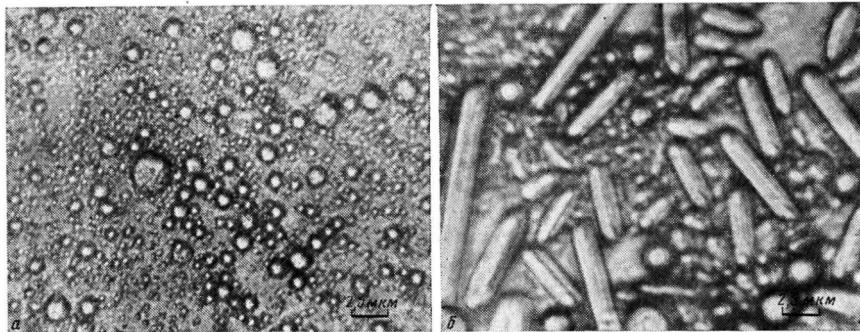


Рис. 1. Морфология частиц ПС, образующихся при полимеризации в изотермическом режиме (a) и условиях разогрева (b)

Известно, что в двухфазной системе частицы дисперсной фазы стремятся образовать сферическую форму в силу необходимости сохранения минимума поверхностной энергии. Однако в гидродинамическом поле сферические частицы могут деформироваться. Необходимым условием деформации полимер-мономерных частиц являются близкие значения вязкостей дисперсионной среды и дисперсной фазы [5].

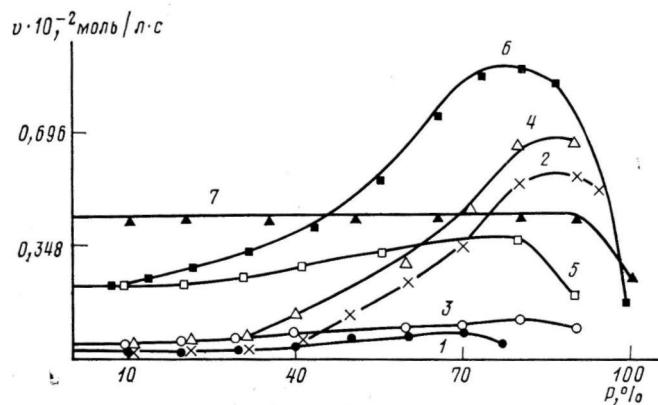


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации стирола в полисилоксане, полученные в изотермическом режиме (1, 3, 5) и в условиях разогрева (2, 4, 6, 7). Концентрация мономера 70, инициатора 1 вес.%. $T=110$ (1, 2), 120 (3, 4), 130 (5, 6) и 145° (7)

Изучая процесс полимеризации стирола в среде полисилоксана, обнаружили, что необходимое соотношение вязкостей каучука и образующихся вязких частиц ПС достигается при 30–40% конверсии. Этот вывод был сделан на основании измерения при температуре полимеризации вязкостей полисилоксана и растворов ПС в стироле (таблица). ПС для модельных растворов был выделен из полимерной дисперсии.

Таким образом, во время синтеза полимерной дисперсии гидродинами-

ческое условие деформируемости полимер-мономерных частиц реализуется до 50%-ной конверсии. Затем полимеризующаяся система переходит в область, где соотношение вязкостей этих частиц и каучука становится больше единицы, и вследствие поверхностного натяжения полимер-мономерные частицы приобретают сферическую форму (рис. 1, а).

Такая ситуация наблюдается при проведении полимеризации в изотермическом режиме. Кинетические кривые, отвечающие этому случаю (рис. 2, кривые 1, 3, 5), характеризуются слабо выраженным автоускорением.

Очевидно, чтобы сохранить стержнеподобную форму частиц необходимо как можно быстрее завершить стадию полимеризации от 50%-ной конверсии и выше. Этого можно достичь при проведении процесса в указанной области конверсий, в условиях, близких к адиабатическим, что приводит к разогреву реакционной массы и ускорению реакции, как следует из рис. 2 (кривые 2, 4, 6). Полимерные дисперсии, полученные в таких условиях, содержат частицы ПС в виде стержней или рисоподобных образований (рис. 1, б). Это объясняется быстрой фиксацией вытянутой формы полимер-мономерных частиц на глубокой стадии полимеризации вследствие резкого возрастания вязкости полимерной массы.

Скорость полимеризации существенно влияет на формообразование частиц и в области конверсии, не превышающей 50%. Как показывают результаты наших исследований, а также данные работ [1, 2], при температурах полимеризации $\geq 145^\circ$, стержнеподобные частицы не образуются. Кинетическими особенностями полимеризации при указанных температурах является вырождение автоускорения и высокая скорость полимеризации на самых ранних стадиях (рис. 2, кривая 7).

По-видимому, вследствие высокой начальной скорости процесса деформация оказывается недостаточной, и сферическая форма частиц сохраняется. Кроме того, с увеличением скорости полимеризации при повышении температуры уменьшается размер частиц r полимерной дисперсии, что иллюстрирует следующие данные:

$T, ^\circ$	110	120	130
$r \cdot 10^{-4}, \text{ см}$	0,94	0,68	0,64

Это в свою очередь приводит к снижению их способности к деформированию [5].

Таким образом, непременным условием образования частиц ПС анизотропной формы во время синтеза полимерной дисперсии стирола в среде полисилоксана является сочетание гидродинамических условий и скорости полимеризации.

В области, где отношение вязкости полимер-мономерных частиц и полисилоксана < 1 , скорость полимеризации не должна достигать значения $4,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с (т. е. значения скорости полимеризации при 145°). В области, где это отношение > 1 , скорость полимеризации должна стремиться к значению $4,36 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с.

Реологическое поведение образующейся смеси ПС – полисилоксан зависит от формы дисперсных частиц, определяемой условиями полимеризации.

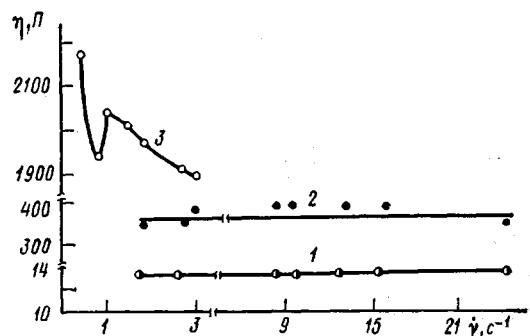


Рис. 3. Зависимости вязкости конечных композиций от скорости сдвига: 1 – полисилоксан марки СКТИФ; 2, 3 – раствор 70%-ного ПС в полисилоксане, полученный полимеризацией в изотермических условиях (2) и в условиях разогрева (3)

Значения вязкости растворов ПС в стироле при скорости сдвига 100–600 с⁻¹

Концентрация раствора ПС в стироле, %	Значения вязкости при		
	110°	120°	130°
Полисилоксан	3,9	3,4	3,0
30	2,3	1,7	—
40	3,1	2,6–2,4	2,4–2,0
50	8,5–8,1	6,8–6,2	—

На рис. 3 приведены зависимости вязкости конечных полимерных дисперсий от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Видно, что для низкомолекулярного полисилоксана и полимерной дисперсии, содержащей сферические частицы ПС, характерно ньютоновское течение. Для композиций, включающих стержнеподобные частицы, обнаружена аномалия вязкого течения, а при малых скоростях сдвига слабая дилатансия. Вероятно, в этом случае имеет место ориентация частиц, сопровождающаяся образованием цепочечных структур. Снижение вязкости с дальнейшим увеличением скорости сдвига связано с разрушением этих цепочечных структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Getson I. C. Pat. 3555109 (USA).— Printed in Official Gazette, 1971.
2. Adams P. I., Lewis R. N. Pat. 3694478 (USA).— Printed in Official Gazette, 1972.
3. Lengniok G. F., Newroth C. A. Pat. 3794694 (USA).— Printed in Official Gazette, 1974.
4. Lengniok G. F. Pat. 3525778 (USA).— Printed in Official Gazette, 1970.
5. Kreuzer F. H., Wick M., Keil W., Marguardt K. Kautschuk und Gummi. Kunststoffe, 1980, B. 33, № 8, S. 603.

Научно-исследовательский институт
химии при Горьковском государственном
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
8.IV.1985

УДК 541.64:547.315.3

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
1,1,2-ТРИХЛОР-3-МЕТИЛБУТА-1,3-ДИЕНА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Жулин В. М., Макарова З. Г., Климентова Н. В.,
Супрун А. П., Саламандра Л. К., Тайц С. З.,
Игнатенко А. В.

Известно, что ряд трех- и четырехзамещенных хлорсодержащих бута-1,3-диенов образуют высокомолекулярные соединения только при давлениях порядка 1 ГПа и выше [1–3]. В настоящей работе приведены результаты исследования термической полимеризации 1,1,2-трихлор-3-метилбута-1,3-диена (ТХМБ) при давлениях от 1,0 до 1,4 ГПа.

ТХМБ получали дегидратацией 1,1,2-трихлор-3-метил-3-ол-бут-1-ена над пятиокисью фосфора с выходом 65%; т. кип. 332–333 К (20 мм рт. ст.); n_D^{25} 1,4989; d_4^{25} 1,2893. Найдено, %: С 35,10; 35,08; Н 3,01; 2,99; Cl 62,21; 62,11. Вычислено, %: С 34,99; Н 2,95; Cl 62,06. Чистоту ТХМБ контролировали ГЖХ.

Для снятия кинетических кривых применяли метод, описанный в работе [3] и заключающийся в фиксации уменьшения давления в ходе полимеризации и определении количества непрореагированного мономера после окончания опыта. Часть опытов проведена на установке типа цилиндр – поршень [4]. Общий выход полимера определяли удалением непрореагированного мономера в вакууме при комнатной температуре. Выход высокомолекулярной фракции (твердого полимера) определяли после осаждения его шестикратным избытком метанола из раствора полученного полимера в бензole с последующей лиофильной сушкой растворов полиме-