

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXVIII

1986

№ 8

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:539.125.5

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Агамалян М. М., Алексеев В. Л., Чечик О. С.,
Сахарова Н. А.

С самого начала развития представлений о механизме эмульсионной полимеризации были выдвинуты две теории, согласно которым полимеризация протекает либо в объеме [1], либо на поверхности [2] полимерно-мономерных частиц. Этот вопрос является дискуссионным и в настоящее время, поскольку не получено убедительных экспериментальных данных, позволяющих отдать предпочтение одной из теорий. Исследование кинетических закономерностей не позволяет решить этот вопрос, так как в обоих случаях кинетика полимеризации описывается одинаковыми уравнениями. Однако ответ можно получить, анализируя внутреннее строение частиц латекса: гетерогенность последних свидетельствовала бы о реализации механизма поверхностной полимеризации, тогда как однородность — об объемной. Этот подход был использован в работе [3], где в качестве методов структурного анализа применялась электронная микроскопия и ауторадиография.

Образцы латекса ПС готовили методом двустадийного синтеза, причем в одном случае на второй стадии в качестве метки использовали бутадиен, а в другом — тритий-стирол. В этой работе был сделан вывод о гетерогенном строении полученных таким образом частиц. Однако корректность подобного эксперимента связана с проблемой совместимости меченого и исходного полимеров. Известно, что полибутадиен и ПС несовместимы, совместимость же пары ПС — тритий-ПС неочевидна, и в работе [3] не приведены убедительные экспериментальные данные, свидетельствующие об этом.

В настоящей работе применен метод малоуглового рассеяния нейтронов, позволяющий исследовать структуру латексных частиц, полученных последовательной полимеризацией протонированного и дейтерированного стирола. О совместимости Н- и D-ПС в широкой области молекулярных масс свидетельствуют данные работ [4–6].

Образцы латекса готовили следующим образом: полимеризацию проводили в воде в присутствии персульфата калия (0,1 вес. %) при 70° без эмульгатора. Н-стирол (чистота 99,8%) использовали после перегонки под вакуумом, D-стирол (чистота 99,9%, дейтерирование — 99,8%) использовали без перегонки. Концентрации Н- и D-стирола — 1 вес. %. Персульфат калия (98%) перекристаллизовывали из водного раствора. Средний радиус Н-ПС латекса $\bar{R}=390$ Å, копичного латекса 490 Å ($\Delta R/\bar{R}=0,05$).

В результате эксперимента удалось показать, что кривые рассеяния от каждого из компонентов в отдельности можно интерпретировать как рассеяние от системы однородных шаров с $\bar{R}=490$ Å [7]. На основании

этого сделан вывод о том, что дейтерированные и протонированные молекулы ПС распределены гомогенно в объеме латексной частицы, что свидетельствует о реализации механизма объемной полимеризации.

В заключение укажем, что при использовании на второй стадии синтеза D-метилметакрилата, т. е. мономера, образующего несовместимый с ПС полимер, образуются гетерогенные частицы латекса, состоящие из Н-полистирольного ядра и D-полиметилметакрилатной оболочки [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith W., Ewart R. H. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, № 6, p. 592.
2. Медведев С. С. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул/Под ред. Каргина В. А. М.: Наука, 1968, с. 5.
3. Keusch P., Williams D. J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 143.
4. Ballard D. G. H., Wignall G. D., Schelten J. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 9, p. 965.
5. Cotton J. P., Decker D., Benoit H., Farnoux B., Higgins J., Jannik G., Ober R., Picot C., des Cloizeaux J. Macromolecules, 1974, v. 7, № 6, p. 863.
6. Schelten J., Wignall G. D., Ballard D. G. H., Schmatz W. Colloid and Polymer Sci., 1974, v. 252, № 9, p. 749.
7. Агамалиян М. М., Алексеев В. Л., Сахарова Н. А., Чечик О. С. Структура частиц латекса полистирола по данным малоуглового нейтронного рассеяния.—Л., 1985. 12 с. (Препринт/ЛИЯФ АН СССР).
8. Агамалиян М. М., Алексеев В. Л., Сахарова Н. А., Чечик О. С., Комиссарчик Я. Ю., Королев Е. В., Кевер Л. В. Изучение эмульсионной полимеризации и композиционной структуры образующихся частиц в системе стирол — метилметакрилат.—Л., 1985. 15 с. (Препринт/ЛИЯФ АН СССР).

Ленинградский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова АН СССР

Поступила в редакцию
23.I.1986

УДК 536.2:541.64

КРИТИЧЕСКАЯ КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИМЕР — ДИСПЕРСНЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Годовский Ю. К., Кигурадзе О. Р., Лолуа Д. Г.

Согласно концепции связанности и основанной на этом понятии теории протекания в неупорядоченной гетерогенной системе (композиционном материале) при определенной критической концентрации дисперсной фазы, должно происходить резкое изменение многих свойств системы [1, 2]. В частности, такая критическая концентрация (порог протекания) должна существовать на концентрационной зависимости теплопроводности системы полимер — дисперсный металлический наполнитель вследствие резкого различия теплопроводности полимеров и металлов. С целью выявления критической зависимости теплопроводности и определения порога протекания нами была исследована концентрационная зависимость теплопроводности системы полиэтилен — дисперсный металлический наполнитель. Наполнителем служили металлические двухкомпонентные порошки Cu/Ni (25/75 вес. %) и C/Ni (15/85 вес. %), представляющие собой плакированные никелем частицы меди или графита. Средний размер частиц Cu/Ni составлял 1,37, а частиц C/Ni — 0,46 мкм. Порошкообразный ПЭВП (индекс расплава — $1,7 \cdot 10^{-7}$ кг/с) и металлические порошки перемешивались в скоростном смесителе, после чего из них прессовали образцы диаметром 15 и толщиной 2—3 мм. Теплопроводность измеряли на установке ИТ-20 стационарным относительным методом при комнатной температуре с погрешностью $\pm 5\%$.