

ствие чего происходит снижение $T_{\text{пл}}$ жестких блоков (участок PQ кривой $MNOPQ$).

Диаграмма физических состояний системы СПЭУ — ТФФ содержит 15 областей. Области 1—4 диаграммы отвечают раствору ТФФ в аморфных гибких блоках, кристаллическим (кроме области 4) и аморфным жестким блокам СПЭУ. В областях 5—8 наряду с аморфными растворами ТФФ в гибких и жестких блоках существуют кристаллические жесткие блоки (кроме области 8). В области 9 к фазам области 5 добавляется в зависимости от истории системы либо кристаллический, либо стеклообразный ТФФ. В областях 10 и 11 находятся аморфные растворы ТФФ в гибких и жестких блоках СПЭУ, кристаллические жесткие блоки СПЭУ и кристаллический ТФФ. В областях 12, 13 аморфные растворы ТФФ в гибких и жестких блоках СПЭУ сосуществуют с жидким раствором СПЭУ в ТФФ, а в области 12, кроме того, содержатся кристаллические жесткие блоки. Области 14 и 15 отвечают гомогенной смеси полиуретана и ТФФ. При этом в равновесии находятся только фазы высокоэластических растворов ТФФ в СПЭУ с жидким ТФФ и кристаллические жесткие блоки СПЭУ с их расплавом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Редмэн Р. П. В кн.: Композиционные материалы на основе полиуретанов/Под ред. Бюиста Дж. М.: Химия, 1982, с. 41.
2. Петров В. И., Рабинович И. Б., Зарудаева С. С. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 1, с. 29.
3. Лебедев Б. В., Литягов В. Я. В кн.: Термодинамика органических соединений. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, с. 89.
4. Практическое руководство по термографии/Под ред. Берга Л. Г., Бурмиштровой Н. П., Озеровой М. И., Цурикова Г. Г. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1976. 222 с.
5. Teitelbaum B. Ya., Yagfarova T. A. J. Thermal. Anal., 1981, v. 22, № 1, p. 67.
6. Рабинович И. Б., Петров В. И., Зарудаева С. С., Овчинников Е. Ю. Журн. физ. химии, 1986, т. 60, № 3, с. 767.

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

Поступила в редакцию
4.IV.1986

УДК 541.64 : 547.322

ЭФФЕКТ ОРИЕНТИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И С МЕТИЛАКРИЛАТОМ НА ВЫТЯНУТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Власов А. В., Снимщикова А. А., Цетлин Б. Л.

Ранее было показано, что радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы на вытянутых синтетических волокнах и пленках мономеров (мономеры первой группы), дающих полимерные цепи, способные принимать конформацию плоского зигзага, приводит к формированию ориентированных структур [1—3]. Наиболее четко выражен этот эффект в случае полимеризации винилиденхлорида (ВДХ), дающего легко кристаллизующийся полимер [4]. Позже аналогичный эффект был обнаружен и при других способах прививочной полимеризации ВДХ [5—7]. При полимеризации же мономеров (мономеры второй группы), из которых образуются полимерные цепи, вынужденные из-за стерических затруднений принимать конформацию спирали, эффект ориентированной полимериза-

ции ни в одном из исследованных случаев обнаружен не был. В частности, это относится к полимеризации винилацетата (ВА) и метилакрилата (МА) [3].

Естественно было предположить, что включение отдельных звеньев мономеров второй группы в привитые макромолекулы мономеров первой группы в процессе сополимеризации будет оказывать влияние на эффект ориентированной полимеризации; с одной стороны, должна наблюдаться «вынужденная» ориентация звеньев мономеров второй группы, а с другой — ориентация цепей в целом должна ухудшаться. При повышении содержания в сополимерных цепях звеньев мономера второй группы их ориентация должна быстро уменьшаться, как и ориентация звеньев моном

**Состав и структура сополимеров ВДХ с ВА и МА, привитых
на вытянутые ПЭ-пленки**
(Температура сополимеризации 60°, общая степень прививки 14 мол. %
к весу исходной пленки)

| Состав газовой смеси, мол. % | | | Содержание мономерных звеньев в сополимере, мол. % | | | Дихроизм полос поглощения | |
|------------------------------|-----|-----|--|-----|-----|---------------------------------|------------------------------------|
| ВДХ | ВА | МА | ВДХ | ВА | МА | 1070 см^{-1} (ВДХ) | 1740 см^{-1} (ВА, МА) |
| 100 | — | — | 100 | — | — | 0,18 | — |
| — | 100 | — | — | 100 | — | — | 1 |
| — | — | 100 | — | — | 100 | — | 1 |
| 85 | 15 | — | 74 | 26 | — | 0,31 | 0,54 |
| 54 | 46 | — | 55 | 45 | — | 0,60 | 0,85 |
| 87 | — | 13 | 75 | — | 25 | 0,30 | 0,54 |

мера первой группы, из-за нарастания стерических затруднений и искажения зигзагообразной конформации цепей.

Экспериментальному подтверждению сделанным предположениям посвящена настоящая работа, в которой изучена структура привитых сополимерных цепей, образующихся в результате прививочной сополимеризации ВДХ с ВА и МА на полиолефиновых волокнистых материалах.

ВДХ (ГОСТ 11061-64) перегоняли при атмосферном давлении. Чистоту перегнанного ВДХ проверяли по температуре кипения (31,7°) и коэффициенту рефракции (1,4249 при 20°). При перегонке ВА (МРТУ 6-09-5542-68) и МА (ТУ 8п-145-68) при атмосферном давлении отбирали фракции мономеров с т. кип. 72,5 и 80,2° соответственно. Коэффициенты рефракции перегнанных ВА и МА составили 1,3922 и 1,4017 соответственно. В качестве подложек в основном использовали вытянутые ПЭ-пленки низкой плотности (кратность вытяжки 4,5–5), в отдельных опытах использовали вытянутые ПП-пленки и комплексные пти линейной плотности 10 текст (ТУ-6-06-326-462-83). Перед опытом образцы отмывали от замасливателя ацетоном. Прививочную сополимеризацию проводили описанным ранее газофазным методом [8], в котором концентрацию паровой смеси мономерных соединений задавали концентрацией и температурой растворов жидких мономеров в питателе, причем количества жидкой смеси мономеров брали в 30-кратном избытке по отношению к полимеру-подложке.

Структуру привитых образцов изучали методом ИК-спектроскопии на дувлучевом спектрофотометре UR-20 в поляризованном свете с определением ориентации по дихроизму [9] соответствующих полос поглощения: полосы 1070 см^{-1} для звеньев ПВДХ, отвечающей колебаниям группы $-\text{CCl}_2-$; полосы 1740 см^{-1} для звеньев ПВА и ПМА (поглощение связи $\text{C}=\text{O}$). Состав сополимерной смеси определяли по калибровочным кривым по зависимости отношения оптической плотности указанных полос к оптической плотности стандартной полосы поглощения 721 см^{-1} , отвечающей колебаниям СН-группы ПЭ.

В таблице приведены условия проведения опытов по привитой сополимеризации ВДХ с ВА и с МА на вытянутых ПЭ-пленках и результаты исследования состава и структуры сополимеров, а на рис. 1 показан вид ИК-спектров полимеров и сополимеров ВДХ и ВА, привитых на пленки ПЭ.

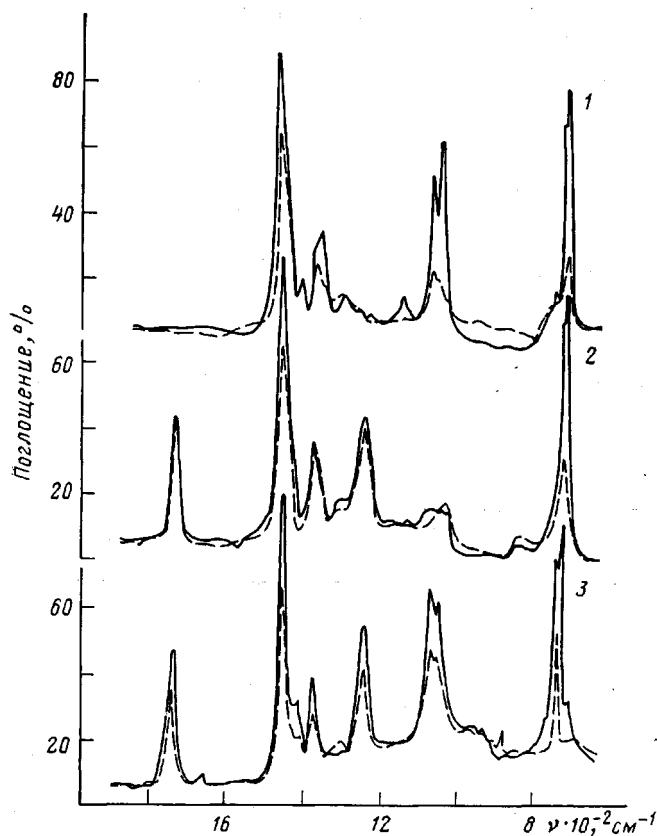


Рис. 1. ИК-спектры в поляризованном свете привитых ПВДХ (1), ПВА (2) и сополимеров ВДХ и ВА (15 мол. % ВА) (3). Подложка — вытянутая ПЭ-пленка низкой плотности, степень прививки 13 вес.% к весу пленки. Сплошная линия — электрический вектор ИК-света, перпендикулярный направлению ориентации, а штриховая — параллельный ориентации

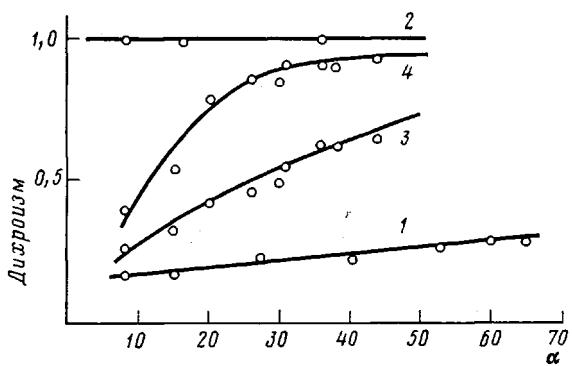


Рис. 2. Зависимость дихроизма полос поглощения в ИК-спектрах привитых полимеров и сополимеров от степени прививки (подложка — вытянутая ПЭ-пленка низкой плотности): 1 — ПВДХ (полоса поглощения 1070 см^{-1}); 2 — ПВА (1740 см^{-1}); 3 — ВДХ (1070 см^{-1}); 4 — ВА (1740 см^{-1}). На оси абсцисс вес частей привитого полимера или сополимера на 100 частей ПЭ

Данные рис. 1 и таблица показывают, что в соответствии с изложенным выше предположением звенья ВА, включенные в цепи ПВДХ, обнаруживают заметную ориентацию, которая тем больше, чем меньше содержание в сополимерных цепях звеньев ВА (сам полимер ВА ориентации не обнаруживает при прививочной полимеризации из газовой фазы). В то же время степень ориентации звеньев ВДХ в привитом сополимере существенно ниже, чем в чистом полимере. Аналогичное явление наблюдали и при сополимеризации ВДХ с МА.

С повышением содержания в привитых ПЭ-пленках сополимера степень ориентации как звеньев ВА, так и звеньев ВДХ быстро снижается (величина дихроизма возрастает), в то время как ориентация самого ПВДХ, привитого в тех же условиях, изменяется лишь незначительно (рис. 2), а полимер ВА вообще ориентации не обнаруживает при прививочной полимеризации на вытянутых ПЭ-пленках при проведении процесса из газовой фазы.

Аналогичные закономерности были обнаружены при прививочной сополимеризации ВДХ и с МА на вытянутых ПП-пленках и волокнах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власов А. В., Глазунов П. Я., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 2, с. 382.
2. Цетлин Б. Л. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 12, с. 2611.
3. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. В кн.: Радикационная химия полимеров. М.: Наука, 1973, с. 108.
4. Власов А. В., Токарева Л. Г., Цванкин Д. Я., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 4, с. 857.
5. Файзи Н. Х., Словохотова Н. А., Данилов Е. П., Куриленко А. И., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1967, т. 9, № 12, с. 877.
6. Садыков Т. С., Шаблыгин М. В., Лившиц Р. М., Роговин З. А. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 2035.
7. Садыков Т. С., Лившиц Р. М., Роговин З. А., Муртазина И. О., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 1, с. 89.
8. Власов А. В., Михайлов Н. В., Токарева Л. Г., Рафиков С. Р., Цетлин Б. Л., Глазунов П. Я. Хим. волокна, 1963, № 6, с. 24.
9. Калиновский Е., Урбанчик Г. В. Химические волокна (исследования и свойства). М.: Лег. индустрия, 1966, с. 123.

Центральный научно-исследовательский
институт хлопчатобумажной промышленности

Поступила в редакцию
4.IV.1986

УДК 541(64+127):547(538.141+315.3)

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИИ ТРОЙНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА *n*-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА СО СТИРОЛОМ И БУТАДИЕНОМ

Алиев С. М., Байрамов М. Р., Азмамедов Н. Г.,
Джавадов М. А., Аллахвердиев И. К., Эйвазов Э. З.

Соолигомеры стирола с бутадиеном в последние годы применяются в производстве лаков и красок.

Однако покрытия, полученные на основе бутадиен-стирольных сополимеров, характеризуются сравнительно невысокой адгезией, атмосферостойкостью и отверждаются при высокой температуре [1, 2].

В целях устранения указанных недостатков бутадиен-стирольные олигомеры подвергают эпоксидации надкислотами [3—5].