

АН с МТ подтверждена методом ПМР. По спектрам ПМР (270 МГц) определяли долю «стыковых» диад АН — МТ в цепи сополимера, что позволило рассчитать средние длины последовательностей однотипных звеньев: 16—18 звеньев АН на 6—8 звеньев МТ.

Все приведенные данные свидетельствуют о том, что под влиянием катализитической системы координационно-ионного типа может быть количественно осуществлен процесс статистической сополимеризации АН с МТ при сопоставимых значениях относительной реакционноспособности сомономеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Полоцкая Г. А., Белоновская Г. П., Долгопольк Б. А. А. с. 737411 СССР // Б. И. 1980. № 20. С. 124.
2. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Fedorova G. N., Belonovskaya G. P. // Acta Polymerica. 1984. В. 35. № 3. S. 189.
3. Polotskaya G. A., Kuznetsov Yu. P., Ulianova N. N., Belonovskaya G. P., Baranovskaya I. A. // Acta Polymerica. 1986. В. 37. № 2. S. 83.
4. Шевердина Н. И., Кочешков К. А. Методы элементоорганической химии. М., 1964. С. 20.
5. Thiele K.-H., Zdunneck P. // Organomet. Chem. Rev. A. 1966. V. 1. P. 331.
6. Мазурек В. В. Полифункциональность инициирующих систем с соединениями переходных металлов в процессах полимеризации. Л., 1985. С. 87.
7. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М., 1974. С. 342.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19.XI.1987

УДК 541.64:535.5:539.3

#### ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИТЫХ ПОЛИАЛКИЛЕНМАЛЕИНАТОВ

Губанов Э. Ф., Грязнова Э. П., Камалова А. З.,  
Зуев Б. М.

У полиалкиленмалеинатов, отверженных стиролом, наблюдается ряд особенностей в изменении анизотропии поляризуемости (АП) с температурой, которые объясняются присутствием в системе значительного количества монозамещенных бензольных колец [1]. Однако специфика влияния сильно анизотропных консольных фрагментов на ДЛП спиных полимеров изучена недостаточно.

В настоящей работе этот вопрос обсуждается с использованием данных, полученных при исследовании образцов на основе полиэфирного олигомера (поликонденсат 1 моля пропиленгликоля с 0,6 молями малеинового и 0,4 молями фталевого ангидридов, кислотное число 30), спищего стиролом в среде пластификатора — ди- $\beta$ -хлорэтилового эфира винилфосфоновой кислоты (20% от веса олигомера). Пластификатор вводился с целью сдвинуть область эластичности в сторону более низких температур, чтобы избежать деструкции полимера во время опыта. Количество вводимого стирола варьировалось в отношении к остатку малеиновой кислоты (таблица). Отвержение проводили в блоке под аргоном по ступенчатому температурно-временному режиму: 60, 80, 90, 100, 110 и 120° по 2 сут в присутствии 2 вес. % перекиси третичного бутила. В результате получали стеклообразные полимеры, параметры сетчатой структуры и фотоупругие характеристики которых приведены в таблице. Изменение оптической

чувствительности по напряжению (ОЧН) в зависимости от температуры наблюдали в интервале от 25 до 170° через 5° на образцах в виде диска диаметром  $d=18\pm0,1$  и толщиной  $b=2\pm0,02$  мм по методике [2]. Образец нагружали в направлении вертикального диаметра постоянным во всех опытах грузом  $P=10$  Н. ОЧН определяли из уравнения  $C_o=\delta\pi d/8P$  [3], где  $\delta$  — разность хода. В области эластичности образцы выдерживали при температуре  $T_c+50^\circ$  в течение 3 ч, затем нагружали и по данным перемещений горизонтального диаметра  $\Delta d$  вычисляли равновесный модуль упругости  $E_\infty=P(v+0,273)\Delta db$  [3], где коэффициент Пуассона  $v=0,5$ . В таблице даны значения равновесных модулей упругости и ОЧН при температуре  $T_c+50^\circ$ , а также помещены данные ОЧН, замеренные после охлаждения образцов под нагрузкой до комнатной температуры.

В анализе сегментальной динамики макромолекул рассматривались значения АП систем  $(\alpha_1-\alpha_2)=3C_oRT/A$  при  $T_c+50^\circ$  (таблица, графа 9) и в замороженном состоянии. Здесь  $R$  — газовая постоянная,  $A$  — параметр, зависящий от величины среднего показателя преломления.

Видно, что как в области эластичности, так и в замороженном состоянии ОЧН всех полимеров, кроме первого, отрицательна и монотонно возрастает с увеличением концентрации стирола в системе. В то же время аналогичная зависимость равновесного модуля упругости и ММ межузловой цепи носит экстремальный характер.

У образца 1 стирол сшивает каждый четвертый остаток малеиновой кислоты. Поэтому при данном среднем значении  $M_c$  можно допустить, что в системе имеются как короткие, так и длинные (состоящие из нескольких эфирных фрагментов) межузловые цепи. Кроме того, в сетчатой структуре присутствуют дефектные образования в виде пассивных цепочек значительной протяженности. При охлаждении такой системы пассивные цепочки, образуя вторичную сетку с помощью физических связей, начинают вносить положительный, а оставшаяся опушка коротких цепочек — отрицательный вклад в ДЛП системы. Однако в данном процессе суммарная величина приращения ДЛП, как это следует из работы [4], у систем с положительной АП (но не содержащих монозамещенных бензольных колец) должна оставаться положительной и монотонно возрастать при охлаждении полимера. Поэтому снижение АП, наблюдаемое в указанной системе, следует отнести на счет отрицательного вклада стирольного остатка благодаря уменьшению угла между нормалью к плоскости кольца и хребтом межузловой цепи сетки [5]. В образце 2 со стиролом взаимодействует уже один из двух остатков кислоты. Такое содержание стирола оказывается достаточным, чтобы система стала обладать отрицательной анизотропией. При охлаждении данного образца величина АП монотонно возрастает, а ее относительное приращение оказывается максимальным.

#### Физико-химические и оптико-механические свойства полимеров

Образец, №	Отношение стирольных и малеиновых звеньев, моль/моль	$T_c$ , К	$\rho$ , Мг/м <sup>3</sup>	$E_\infty$ , МПа	$M_c$ , кг/моль	Оптическая чувствительность по напряжению $C_o$ , ГПа <sup>-1</sup>		Анизотропия поляризуемости $A(\alpha_1-\alpha_2)\cdot 10^{25}$ , см <sup>-3</sup>		Относительное изменение АП $K-K_T/K_T$ , %
						при $T_c+50^\circ$	при комнатной температуре	при $T_c+50^\circ$ ( $K_T$ )	при комнатной температуре ( $K$ )	
1	0,25	321	1,313	13,9	0,927	16,3	9,8	26,0	16,0	36
2	0,50	340	1,304	16,5	0,814	-7,2	-12,0	-12,0	-20,0	82
3	0,76	342	1,291	16,3	0,820	-19,0	-25,0	-32,7	-43,0	32
4	1,00	346	1,290	16,6	0,804	-25,0	-31,8	-42,6	-56,0	37
5	1,26	350	1,266	16,7	0,800	-36,8	-45,5	-65,5	-81,0	25
6	1,52	353	1,234	14,7	0,892	-46,8	-53,6	-82,0	-100,0	22
7	1,77	353	1,227	13,8	0,945	-56,5	-72,0	-98,0	-127,0	28
8	2,20	356	1,229	11,8	1,104	-68,0	-91,0	-120,0	-162,0	35

Дальнейшее увеличение концентрации стирола повышает коэффициент качества  $C_\infty E_\infty$  полимеров. При этом повышается также и абсолютное значение приращения АП замороженных образцов. В замороженных образцах 3–6 относительная величина АП снижается, а в образцах 7 и 8 снова возрастает. Наблюдаемое изменение этой характеристики может быть объяснено тем, что при относительной концентрации стирола 0,75 и более в спицах цепях оказывается несколько стирольных остатков, в результате чего торсионные колебания бензольных колец испытывают стерические затруднения и поэтому отклоняются на меньший угол. Однако при значительной протяженности полистирольных мостиков (образцы 7 и 8) относительная АП системы при охлаждении может несколько повышаться, так как дополнительная ориентация хребта этой цепи приводит к более регулярному расположению ее обрамления.

Таким образом, наличие ароматического ядра в консоли активной цепи позволяет по данным ДЛП конкретнее анализировать сегментальную динамику макромолекул.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пригородский Н. И., Прейсс А. К., Рутовский Б. И., Щеголевская Н. А. // Изв. АН СССР. Отд. техн. н. 1952. № 8. С. 1189.
2. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Каргов А. А. // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
3. Зуев Б. М. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1968. С. 107.
4. Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.
5. Милагин М. Ф., Габараева А. Д., Шишкун Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 513.

Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова КФ АН СССР

Поступила в редакцию  
7.XII.1987

УДК 541.64:539.2

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МИКРОТРЕЩИН ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ — ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОЛИКАРБОНАТА, ПОЛИАМИДА-6

Москвина М. А., Волков А. В., Ефимов А. В.,  
Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.

Определение структурных параметров микротрецин (крайзов) — размера фибрилл и разделяющих их микропор в полимерах, ориентированных в адсорбционно-активной среде (ААС), представляет несомненный интерес в связи с возможным использованием таких систем в качестве мембран [1]. Однако определение этих характеристик является довольно сложной задачей, поскольку в процессе удаления ААС из полимера структура крайзов может претерпевать существенные изменения вследствие коагуляции фибрилл, соединяющих стенки микротрецин [1]. Поэтому использование в качестве такой среды кристаллизующихся низкомолекулярных веществ (НМВ), фиксирующих структуру микротрецин, позволило бы исследовать нативную структуру ориентированных полимеров.