

ционноспособными полимерами — гидрофобным ПС и гидрофильным ПЭИ.

Таким образом, используя способность парных полимеров вступать во вторичные взаимодействия, можно регулировать их растворимость, а также количественный и качественный состав. Наличие химических связей между двумя исходными полимерами, а также непрореагировавших функциональных групп каждого из них открывает широкие возможности для дальнейшей модификации парных полимеров и получения на их основе растворимых или спиртных полимерных материалов с заданными свойствами. Такой подход к синтезу гибридных полимеров может быть особенно полезен в том случае, если звенья полимеров не могут быть объединены в одной макромолекуле другим путем (на стадии их получения).

Авторы благодарят С. И. Кленина за участие в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Каеве Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 1. С. 111.
2. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979.
3. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
4. Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Евстифеева И. И., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1257.
5. Воинцева И. И., Супрун А. П., Евстифеева И. И., Барановская И. А., Дьяконова Н. В., Аскадский А. А., Казанцева В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 251.
6. Коршак В. В., Воинцева И. И., Супрун А. П., Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 140.
7. Коршак В. В., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Никольский О. Г., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Белавцева Е. М., Радченко Л. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1929.
8. Покровский Е. И. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 5. С. 738.
9. Воинцева И. И., Лебедева Т. Л., Евстифеева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 416.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
27.02.89

УДК 541.64 : 539.2

Ф. М. Алиев, Л. В. Замойская, В. Н. Згонник,
К. С. Поживилко, В. П. Шибаев

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИВИНИЛСТЕАРАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ

Методами малоуглового и широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследована структура поливинилстеарата, синтезированного непосредственно в микро- и макропористых силикатных матрицах со средним размером пор 60 и 1000 Å и их объемной долей 0,26 и 0,38. Показана невозможность возникновения упорядоченной структуры, период которой сравним с размером объема кристаллизации. В макропорах обнаружено возникновение вблизи стенки поры упорядоченного слоя толщиной 180 Å, обусловленного ориентацией внутренней поверхностью пор боковых радикалов, представляющих собой длинные алифатические цепочки поливинилстеарата.

В последнее время интенсивно изучаются процессы полимеризации на поверхности твердых тел [1]. Это связано с тем, что результаты таких исследований не только используются для решения ряда практических задач, таких как модификация поверхности, получение композиционных

материалов, капсулирование, но и позволяют выявить новые свойства полимеров вблизи границы раздела фаз. Так, например, первые исследования полиалкилметакрилатов, синтезированных в пористых силикатных матрицах, позволили обнаружить их повышенную термостойкость и термически управляемое рассеяние света, отсутствующее у тех же полимеров, синтезированных в блоке [2, 3].

До настоящего времени отсутствует какая-либо информация о структурных особенностях кристаллизующихся полимеров в ограниченных объемах. С этой точки зрения среди кристаллизующихся полимеров, легко синтезируемых в пористых матрицах в условиях радикальной полимеризации, наибольший интерес представляют гребнеобразные полимеры с длинными боковыми *n*-алифатическими группами, кристаллизующимися за счет их гексагональной упаковки, независимо от микротактичности макромолекул.

Наиболее актуально исследование гребнеобразных полимеров в пористых матрицах с развитой поверхностью, так как в этом случае поверхностные эффекты, связанные с ориентирующим действием твердой поверхности на боковые *n*-алифатические радикалы и влиянием на внутри- и межмолекулярный ориентационный порядок, могут проявиться наиболее ярко.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных особенностей поливинилстеарата¹ (ПВЭ-17), впервые синтезированного в пористых силикатных матрицах с различным размером пор, методом рентгеновской дифрактометрии, дополненным измерениями температур и удельных теплот плавления.

Рентгеновские исследования в области малых углов выполнены на малоугловой компактной камере Кратки производства фирмы «Anton Paar» (Австрия), широколучевые рентгеновские измерения — на дифрактометре ДРОН-УМ-1. Удельные теплоты и температуры плавления определяли из калориметрических измерений на приборе ДСМ-2.

ПВЭ-17 синтезировали методом радикальной полимеризации непосредственно в макропористых и микропористых матрицах, структурные характеристики которых хорошо изучены [4], и в интервале температур 0–110° практически остаются постоянными. Заполнение пор мономером осуществляли погружением силикатных матриц в расплав мономера в вакуумированной ячейке. Инициатором служил азоизобутиронитрил в концентрации 0,1 вес.%. ММ «внешнего» полимера определяли вискозиметрически ($M_n=340\,000$). Объемные доли ω , средние размеры пор R и удельные поверхности раздела фаз S/V для макро- и микропористых матриц были равны: $\omega_1=0,38$, $\omega_2=0,26$; $R_1=1000$ Å, $R_2=60$ Å и $(S/V)_1=20$ м²/см³, $(S/V)_2=100$ м²/см³ соответственно.

ПВЭ-17, синтезированный в свободном состоянии (в блоке) при температурах, меньших температуры плавления 325 K, обладает кристаллической структурой, обусловленной гексагональной упаковкой боковых радикалов в плоскости, перпендикулярной их длиной оси, с периодом решетки $d=4,2$ Å, который определен из широколучевой дифрактограммы (рис. 1, кривая 1) по стандартной методике и хорошо согласуется с известным значением d [5].

Полимер, синтезированный в микро- и макропорах, также обладает кристаллической структурой, что следует из наличия пика на дифрактограммах 2 и 3 (рис. 1), причем положение пика на всех дифрактограммах совпадает. Это означает, что ограничение объема кристаллизации не сказывается на величине периода d , соответствующего гексагональной упаковке боковых радикалов. В то же время размер пор влияет на термодинамические характеристики исследуемого полимера. Температуры и удельные теплоты плавления ПВЭ-17, определенные из данных ДСК, понижаются по сравнению с соответствующими значениями для полимера, полученного полимеризацией в блоке, и зависят от размера пор. Параллельно температуры плавления, определенные по исчезновению пика на широком

¹ Цифра в сокращенном названии полимера соответствует числу атомов углерода в алкильном заместителе.

I , отн.ед.

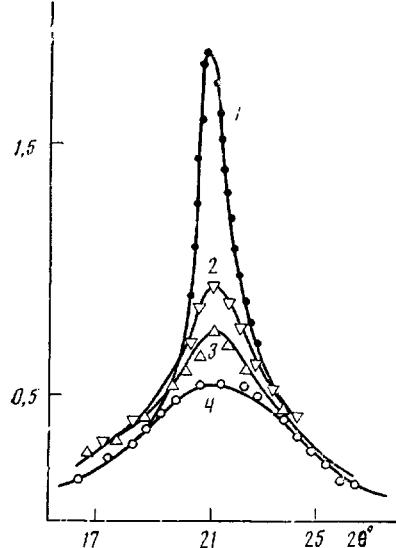


Рис. 1

I , отн.ед.

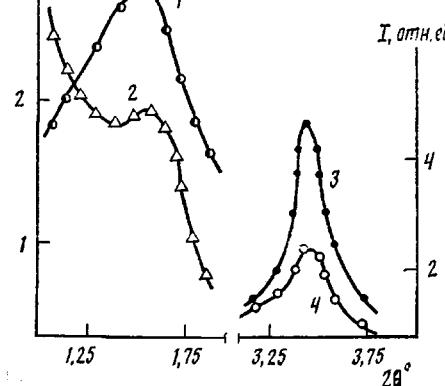


Рис. 2

Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПВЭ-17, полученных полимеризацией в блоке (1), в макро- (2) и микропористых силикатных стеклах (3), и дифрактограмма силикатной матрицы (4) (295 К)

Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы образцов ПВЭ-17, полученных полимеризацией в блоке (1) и в макропористой матрице (2), а также образцов винилстеарата в блоке (3) и в макропористой матрице (4) (295 К)

угловых дифрактограммах, были равны 325 К (полимеризация в блоке), $T_1=324$ К (в макропорах), $T_2=316$ К (в микропорах) и хорошо согласовывались с температурами, определенными из калориметрических измерений. Удельные теплоты плавления q имели следующие значения: $q=67$ Дж/г (в блоке), $q_1=65$ Дж/г (в макропорах) и $q_2=40$ Дж/г (в микропорах).

Эффекты уменьшения температур и теплот плавления при диспергировании низкомолекулярных кристаллов в порах хорошо известны и изучены для ряда веществ в разных матрицах (см., например, работы [6, 7] и цитированную там литературу).

Сопоставление полученных нами экспериментальных значений T , T_1 , T_2 , q , q_1 и q_2 свидетельствует о том, что плавление в порах кристаллизующегося полимера не имеет принципиальных отличий от плавления низкомолекулярных кристаллов в дисперсном состоянии. Уменьшение температуры плавления ПВЭ-17 в порах и ее зависимость от размера пор может быть количественно описана формулой Томсона, а уменьшение теплоты плавления, как и в работе [6], объясняется тем, что диспергирование кристалла переводит часть вещества в поверхностный слой, который выключается из кристаллизации. Последнее обстоятельство не исключает возможности возникновения в поверхностном слое полимера ориентационного порядка, навязанного стенкой поры, при отсутствии кристаллического (позиционного) порядка, подобно тому как в нематической фазе жидких кристаллов.

Малоугловые рентгенограммы исследованных образцов, полученные в интервале углов $\theta=0,5-2$ угл. град., приведены на рис. 2. Наличие максимума на рентгенограммах образцов ПВЭ-17, полученных полимеризацией мономера в блоке и макропорах, связано с двуслойной упаковкой боковых цепей и соответствует величине большого периода $D=56$ Å (рис. 2, кривые 1, 2). Такое значение D определяется длиной двух боковых радикалов с

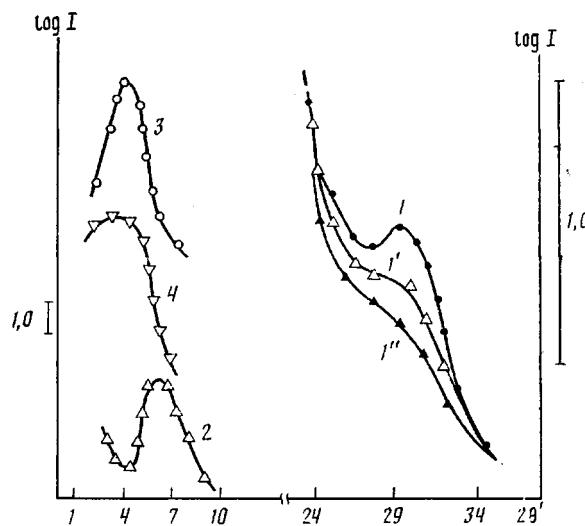


Рис. 3. Малоугловые дифрактограммы макропористого стекла (2) и образцов ПВЭ-17 в макропорах при 283 (I), 311 (I', 3), 329 (4) и 351 К (I'')

учетом диаметра основной цепи и хорошо согласуется с малоугловым максимумом для мономера, (рис. 2, кривые 3, 4) соответствующим однослойной упаковке с периодом $D=26 \text{ \AA}$. В микропористом стекле рефлекс, определяющий большой период $D=56 \text{ \AA}$, отсутствует, что свидетельствует о невозможности возникновения слоевых структур, период которых сравним с размером объема кристаллизации.

Кроме особенностей, связанных с понижением температур и теплот плавления ПВЭ-17 в порах, по сравнению с образцами, синтезированными в блоке, и отсутствия двуслойной упаковки боковых радикалов для ПВЭ-17 в микропорах, имеется еще одно отличие в структуре полимера, синтезированного в макропорах. Это отличие проявляется в двух согласованных экспериментальных результатах. На малоугловой рентгенограмме, полученной для интервала углов $\theta=2-250'$, имеется пик, соответствующий характерному размеру $L=180 \text{ \AA}$ (рис. 3, кривая 1). Кроме того, максимум на рентгенограмме для пустой макропористой матрицы (рис. 3, кривая 2) после заполнения пор полимером сдвигается в область меньших углов (рис. 3, кривая 3). Как было показано ранее [4], максимум на рентгенограмме 2, соответствующий периоду $D_{\text{ст}}=930 \text{ \AA}$, определяет характерный размер структурного элемента твердой фазы пустой матрицы. Увеличение характерного размера до значения $D_1=D_{\text{ст}}+2L=1290 \text{ \AA}$ можно объяснить возникновением полимерной оболочки на поверхности стенки поры, плотность упаковки которой выше, чем у остального полимера. Причем, пик соответствующий периоду $L=180 \text{ \AA}$ (рис. 3, кривая 1), свидетельствует о наличии упорядоченности в этой области и ее одинаковой толщине по всей поверхности раздела фаз. Отметим, что при исследовании ПВЭ-17, синтезированного на плоской подложке [8], рефлекс, обусловленный возникновением поверхностно упорядоченного слоя, не наблюдался.

Слоевые структуры, определяющие периодичность с $L=180 \text{ \AA}$, оказываются стабилизованными поверхностным ориентирующим действием стенки пор, и пик, соответствующий $L=180 \text{ \AA}$, размазывается при более высоких температурах (рис. 3, кривые I' и I''), чем температура плавления; при этом пик, соответствующий $D_1=1290 \text{ \AA}$, также размывается (кривая 4) и при 350 К его положение приближается к положению пика на кривой 2.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные, полученные прямым структурным рентгенографическим методом, подтверждают высказанную ранее [3] гипотезу об ориентации внутренней поверхностью пор боковых алифатических цепочек гребнеобразных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56, № 1. С. 148.
2. Алиев Ф. М., Замойская Л. В., Зарубин А. Б., Згонник В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28, № 10. С. 760.
3. Алиев Ф. М., Замойская Л. В., Зарубин А. Б., Згонник В. Н., Костромин С. Г., Мешковский И. К., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29, № 5. С. 323.
4. Алиев Ф. М., Поживилко К. С. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 30. С. 2343.
5. Платэ Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., 1980. С. 303; Plate N., Shibaev V. Comb-Shaped Polymers and Liquid Crystals. N. Y.; L., 1987. Р. 415.
6. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26, № 7. С. 1456.
7. Волков А. В., Москвина М. А., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29, № 8. С. 1651.
8. Enkelmann V., Lando I. B. // J. Polymer Sci. Chem. Ed. 1977. V. 15, № 8. Р. 1843.

Ленинградский институт
точной механики и оптики

Поступила в редакцию
03.03.89

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

УДК 541.64:532.3

А. К. Микитаев, М. А. Газаев, В. Н. Шогенов,
Г. В. Козлов

РОСТ ПЛАСТИЧНОСТИ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ

Проведены испытания по определению ударной прочности образцов жесткокцептического полиэфира и смесей с небольшими добавками поликарбоната. Обнаружено увеличение пластичности смесей в процессе старения на воздухе. Предполагается, что наблюдаемое явление связано с увеличением молекулярной массы полимера после определенной длительности старения.

Хорошо известно [1], что процесс старения аморфных стеклообразных полимеров ниже их температуры стеклования T_c приводит к повышению хрупкости (уменьшению пластичности) последних вследствие изменения величины и характера распределения свободного объема в полимере и (или) уменьшения ММ из-за термодеструкции. Однако при старении полиацетат-ацетенсульфоноксида (ПААСО) и его смесей с небольшими (1 и 5 вес. %) добавками поликарбоната на основе бисфенола А (ПК) нами было обнаружено обратное явление — аномальное увеличение пластичности смесей в процессе старения при 453 К ($T_c \approx 523$ К) на воздухе.

Как следует из рисунка, ударная вязкость самого ПААСО уменьшается в процессе старения, тогда как смеси ПААСО и ПК (ПААСО:ПК=99:1