

фита в ПП, а при увеличении содержания графита в ПНЭК магнитоосцилляционный эффект уменьшался. Так как наблюдение магнитоосцилляционных эффектов в отсутствие свободных электронов в образце невозможно, полученные результаты являются прямым доказательством того, что в тонких слоях полимерных диэлектриков существует проводящая фаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайкин М. С. // Успехи физ. наук. 1968. Т. 96. № 3. С. 409.
2. Крэкнел А., Уонг К. Поверхность Ферми. М., 1978. С. 350.
3. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. М., 1986. С. 678.
4. Дорофеева Т. В., Шклярова Е. И., Галашина Н. М., Григоров Л. Н., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1155.
5. Смирнова С. Г., Григоров Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
6. Волкова А. В. // Завод. лаб. 1987. Т. 53. № 8. С. 57.
7. Волкова А. В., Галашина Н. М., Григоров Л. Н., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 6. С. 1381.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
10.03.89

УДК 541.64 : 536.7

А. Е. Нестеров, В. В. Мужев, В. В. Горичко

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТРОЙНОЙ СМЕСИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ – СОПОЛИМЕР СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Получены фазовые диаграммы для тройных смесей ПВА – ПММА – сополимер стирола с акрилонитрилом. Методом ДСК установлено, что термодинамическое равновесие в исследуемых системах достигается после прогревания исходных смесей, полученных из общего растворителя, при температуре превышающей T_c компонента с высшей T_c . Введение в бинарную смесь ПВА – ПММА третьего компонента – сополимера существенно изменяет характер кривой точек помутнения лишь в области составов с преимущественным содержанием ПММА, причем температура фазового разделения практически не меняется при изменении концентрации сополимера в системе.

В настоящее время для усиления или обеспечения совместимости двух термодинамически несовместимых полимеров А и В широко используется метод введения в их смесь блок- или привитых сополимеров, блоки которых имеют сходное или различное химическое строение по отношению к гомополимерам (сополимеры типа А–В или типа С–Д, где блоки С совместимы с гомополимером А, а блоки Д – с гомополимером В) [1–3]. Аналогичный эффект усиления или обеспечения совместимости двух термодинамически несовместимых полимеров может быть достигнут введением третьего полимерного компонента, совместимого с каждым из смешиваемых полимеров [4–12]. В последнем случае совместимость зависит от различия в сродстве между различными полимерными парами (так называемой асимметрии взаимодействий) [7, 9, 11–14]. До сих пор совместимость в такого рода системах оценивали в основном либо методом ДСК (по наличию одной или нескольких температур стеклования), либо динамическими механическими методами [2, 4, 7–11]. И лишь для нескольких систем были построены фазовые диаграммы, главным образом на основе данных ДСК [2, 7–9, 11].

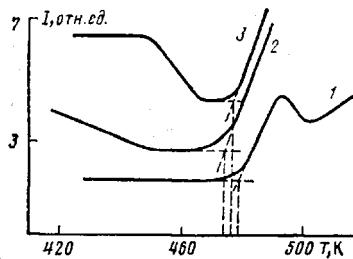


Рис. 1

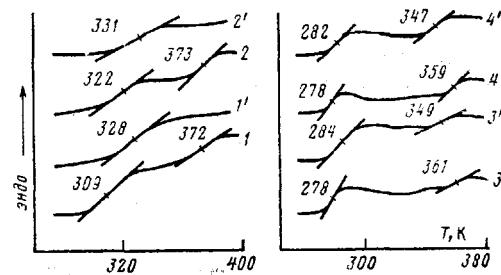


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности светорассеяния полимерных пленок смеси ПВА – ПММА состава 0,6 : 0,4 (1) и смесей ПВА – ПММА – САН состава 0,545 : 0,364 : 0,091 (2) и 0,488 : 0,325 : 0,187 по весу (3)

Рис. 2. Кривые ДСК для смесей ПВА – ПММА – САН при соотношении компонентов 0,273 : 0,636 : 0,091 (1, 1') и 0,214 : 0,500 : 0,286 (2, 2'), а также смесей ПВА – САН при соотношении компонентов 0,9 : 0,1 (3, 3') и 0,7 : 0,3 (4, 4'). 1–4 – исходные смеси; 1'–4' – смеси, предварительно прогретые выше T_c , ПММА и САН. Скорость подъема температуры 1 К/мин

В настоящей работе нами получены фазовые диаграммы для тройной смеси ПВА – ПММА – сополимер стирола с акрилонитрилом (САН). Цель настоящей работы – выяснение влияния эффекта асимметрии взаимодействий на температуру фазового разделения в тройной полимерной смеси. Ранее [14] было показано, что ПВА совместим с ПММА во всей области составов, причем эта система имеет НКТС. Если в такую смесь ввести ПЭГ, который совместим как с ПВА, так и с ПММА, то фазовая диаграмма принимает S-образную форму и с увеличением разности параметров взаимодействия ПЭГ – ПВА и ПЭГ – ПММА наблюдается систематическое понижение температуры фазового разделения при сохранении формы фазовой диаграммы. В настоящем случае САН совместим с ПММА [15], но несовместим с ПВА, т. е. асимметрия взаимодействий должна быть еще больше. Следует поэтому ожидать, что введение САН должно больше влиять на температуру фазового разделения системы.

В качестве объектов исследования были взяты смеси ПВА с $M_n=1,4 \cdot 10^5$ и ПММА с $M_n=1,1 \cdot 10^5$, в которые вводили разное количество САН ($M_n=2,9 \cdot 10^5$, 28 мол. % акрилонитрила). Методом светорассеяния для этих смесей были получены точки помутнения. Образцы в виде пленок на стеклянных пластинках были приготовлены из растворов в общем растворителе – хлороформе. Методика приготовления образцов и получения точек помутнения аналогичны описанным в работах [14, 15]. При изменении скорости нагревания от 1,3 до 6 К/мин температуры точек помутнения увеличивались на ~5 К. В работе приведены кривые точек помутнения, полученные при скорости нагревания 1,3 К/мин.

Пленки из смесей ПВА с ПММА были прозрачны и мутнели при нагревании (рис. 1, кривая 1). Пленки из смесей с добавками САН были мутными, однако при нагревании в ходе эксперимента просветлялись и при дальнейшем нагревании снова становились мутными (рис. 1, кривые 2 и 3). Аналогичную закономерность обнаруживали и для пленок из смесей ПММА – САН. Пленки из смесей ПВА – САН оставались мутными вплоть до температуры разложения полимеров, т. е. эти полимеры несовместимы (об этом, в частности, свидетельствуют и данные ДСК, приведенные на рис. 2). В принципе такое изменение интенсивности светорассеяния от температуры, как у исследуемых смесей ПММА – САН и тройных смесей, свойственно системам, имеющим обе критические температуры смещения – ВКТС и НКТС [16]. Однако вряд ли просветление образцов при нагревании можно связать с ВКТС: при охлаждении от температуры минимумов на зависимостях интенсивности светорассеяния от температуры пленки оставались прозрачными, т. е. при нагревании в системе достигалось термодинамическое равновесие. При дальнейшем повышении

температуры система расслаивалась, обнаруживая НКТС. Фазовое расслоение обратимо при охлаждении систем от температур, превышающих начало фазового разделения, не более чем на 3–5 К.

Свидетельством того, что при нагревании тройной системы происходит достижение термодинамического равновесия (растворение компонентов смеси) могут служить данные ДСК (рис. 2). Как видно, для исходных смесей, приготовленных из общего растворителя, на кривых ДСК наблюдаются два излома, первый из которых находится при температуре, лежащей между температурами стеклования ПММА и ПВА, а второй соответствует температуре стеклования САН [17]. Повторное нагревание охлажденной до комнатной температуры и предварительно прогретой смеси, приводит к тому, что на кривых ДСК исчезает второй излом и наблюдается лишь одна температура стеклования. Следовательно, из этих данных можно сделать вывод о том, что свежеприготовленные из общего растворителя образцы гетерогенны, однако при нагревании становятся гомогенными и лишь при дальнейшем нагревании расслаиваются.

На рис. 3 приведены фазовые диаграммы для смесей ПВА с ПММА и этих смесей с добавками различного количества САН. Видно, что форма кривых точек помутнения тройной смеси существенно отличается от наблюдавшейся для исходной смеси ПВА – ПММА: при добавлении САН она становится бимодальной. При этом в области преимущественного содержания ПВА температура фазового разделения практически не меняется. В области с преимущественным содержанием ПММА, с которым САН хорошо совместим, температура фазового разделения выше, чем для исходной системы. Особенностью исследуемой системы является то, что температура фазового разделения практически не изменяется при введении разных количеств САН в систему (от 0,09 до 0,29 об. долей САН).

Сравнивая этот результат с ранее полученным для смеси ПВА – ПММА – ПЭГ [14], для которой систематическое понижение температуры фазового разделения при увеличении содержания ПЭГ обусловлено увеличением асимметрии взаимодействий (увеличением разности параметров термодинамического взаимодействия ПЭГ с ПВА и ПЭГ с ПММА), можно предположить, что неизменность температуры фазового разделения в данном случае при увеличении содержания САН может быть обусловлена неизменностью асимметрии взаимодействий, т. е. отсутствием концентрационной зависимости параметров термодинамического взаимодействия χ_{12} между компонентами в смесях ПММА – САН и ПВА – САН, либо постоянством разности между этими параметрами при изменении состава смеси.

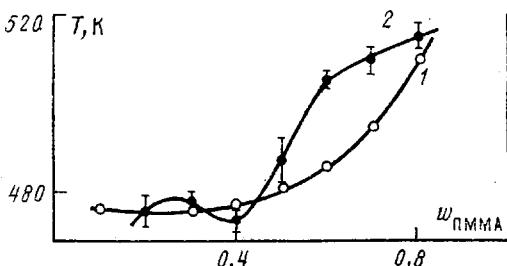


Рис. 3. Кривые точек помутнения для смесей ПВА – ПММА (1) и смесей ПВА – ПММА с добавкой 10–40 вес. ч. САН (2). Скорость подъема температуры 1,3 К/мин

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fayt R., Jerome R., Teyssie F. // Makromolek. Chem. 1986. V. 187. № 4. P. 837.
2. Rigby D., Lin J. L., Roe R. J. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 11. P. 2269.
3. Vilgis T. A., Noolandi J. // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1988. V. 16. P. 225.
4. Goh S. H., Siow K. S., Yap K. S. // Thermochim. Acta. 1985. V. 102. № 1/2. P. 281.
5. Kwei T. K., Frisch H. L., Radigan W., Vogel S. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 1. P. 157.
6. Wang Y. Y., Chen S. A. // Polymer Engng Sci. 1981. V. 21. № 1. P. 47.
7. Christiansen W. H., Paul D. R., Barlow J. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1987. V. 34. № 2. P. 537.

8. Goh S. H., Siow K. S. // Thermochim. Acta. 1985. V. 102. № 1/2. P. 191.
9. Shah V. S., Keitz J. D., Paul D. R., Barlow J. W. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 3. P. 3863.
10. Belaribi C., Marin G., Monge Ph. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 6. P. 487.
11. Ameduri B., Prud'home R. E. // Polymer. 1988. V. 29. № 6. P. 1052.
12. Barlow J. W., Paul D. R. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 20. P. 1482.
13. Su A. C., Fried J. R. // Polymer Engng Sci. 1987. V. 27. № 22. P. 1657.
14. Нестеров А. Е., Горичко В. В., Мужев В. В., Липатов Ю. С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 4. С. 296.
15. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев, 1987. 168 с.
16. Cong G., Huang Y., MacKnight W. J., Karasz F. E. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 11. P. 2765.
17. Привалко В. П. Свойства полимеров в блочном состоянии. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 332 с.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
10.03.89

УДК 541.64:542.422.23

© 1989 Б. Д. Лаврухин, И. И. Твердохлебова, В. А. Быльев,
Е. П. Лебедев

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗВЕНЬЕВ
В ПОЛИДИМЕТИЛДИЭТИЛСИЛОКСАНЕ
ПО СПЕКТРАМ ЯМР ^{13}C

Исследованы полидиметилдиэтилсилоксаны, полученные анионной и катионной сополимеризацией. Методом ЯМР ^{13}C показано, что в выбранных условиях синтеза полидиметилдиэтилсилоксанов анионная сополимеризация приводит к получению сополимеров со статистическим распределением звеньев в цепи, катионная – к блочной структуре молекул.

В работах, посвященных изучению свойств ПДМС, модифицированных 8 мол.% диэтилсилоксановых звеньев, показано [1–3], что способность сополимера к кристаллизации зависит от характера распределения диэтильных групп в цепи. В свою очередь регулярность в структуре молекул сополимера полидиметилдиэтилсилоксана (ПДМДЭС) определяется условиями синтеза – природой мономеров, катализаторов, температурой синтеза. Показано [4], что существенную роль в приближении распределения звеньев в макромолекулах к статистическому и соответственно в повышении морозостойкости сополимеров играют процессы межцепного обмена. В указанных работах микроструктуру сополимеров оценивали косвенным образом на основании сопоставления кинетических параметров кристаллизации. В то же время известна информативность в этом плане методов ЯМР. Об этом, например, свидетельствуют данные работ [5, 6], посвященных изучению структуры молекул как фенил-, так и винилзамещенных ПДМС методами ЯМР ^{29}Si и ^1H соответственно. Для аналогичных целей нами был использован метод ЯМР ^{13}C .

Спектры получены на ЯМР-спектрометре «Bruker WP-200 SY» с частотой на ядрах углерода 50,31 МГц, в режимах ^{13}C (^1H) с импульсным подавлением протонов, длительными задержками и DEPT. Использовали математическое улучшение разрешения. Образцы для исследования – 5–6%-ные растворы ПДМДЭС в C_6D_6 . Внутренний этанол – тетраметилсиликан.

Исследовали образцы ПДМДЭС, полученные как анионной, так и катионной сополимеризацией по методикам, описанным в работах [3, 7]. Схематично способ получения ПДМДЭС представлен ниже.