

бонильных групп повышается за счет протекания реакций окисления олигомера. Эти реакции интенсифицируются благодаря ускоренному распаду ПВ, однако ее распад ускоряется только в полимеризационной системе в присутствии мономера (изопрена) — активного акцептора гидроксильных радикалов и кислорода, который образуется при каталитическом распаде ПВ [11].

Для оценки влияния соли никеля на рост цепи методом ЯМР  $^1\text{H}$  была определена микроструктура олигомеров [12] (см. таблицу). Для сравнения в таблице приведена микроструктура олигомера, полученного с азонитрильным инициатором 4,4'-азо-бис(4-цианпентанолом). В последнем случае добавка соли никеля не влияет на микроструктуру, тогда как при иницировании полимеризации ПВ введение хлористого никеля увеличивает содержание 1,2-структуры.

Таким образом, добавки солей никеля целесообразно использовать для увеличения начальной скорости полимеризации или для направленного получения олигомеров, содержащих повышенное количество карбоксильных групп.

1. Спирин Ю. Л., Грищенко В. К. Олигодienes и полиуретаны на их основе.— В кн.: Успехи химии полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1975, с. 5—50.
2. А. с. 193715 (СССР). Способ получения олигомеров / Ю. Л. Спирин, В. К. Грищенко, А. А. Берлин.— Оpubл. 13.03.67.
3. О реакциях передачи цепи на полимер в процессе радикальной полимеризации бутадиена-1,3, инициируемой перекисью водорода / О. С. Фалькова, В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер и др.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 15, с. 16—21.
4. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции.— М.: Наука, 1982.—252 с.
5. Заявка 53-92886 (Япония). Способ получения жидких полимеров хлоропрена, содержащих концевые гидроксильные группы / С. Фудзин, К. Марукаси.— Оpubл. 15.08.78.
6. Пат. 3965140 (США). Process for the preparation of hydroxyl — terminated liquid polymers / Y. Someya, N. Tateno, K. Kageyama.— Оpubл. 22.06.76.
7. Грищенко В. К., Спирин Ю. Л. Олигомеризация изопрена в органических растворителях, инициированная перекисью водорода и гидроперекисью кумола.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1969, 11, № 5, с. 980—988.
8. Крешков А. П. Основы аналитической химии.— М.: Химия, 1970.—Т. 1. 471 с.
9. Губин С. П., Голоушин А. В. Диены и их  $\pi$ -комплексы.— Новосибирск: Наука, 1983.—202 с.
10. Торопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.—416 с.
11. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода.— М.: Изд-во иностр. лит., 1958.—578 с.
12. Sato H., Tanaka Y.  $^1\text{H}$ -NMR study of polyisoprenes.— J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1979, 17, N 11, p. 3551—3558.
13. Daury J. D. Synthese et etude d'un polyisoprene hydroxytelecheliqye liquide.— Rev. den. caoutch. et plast., 1977, 54, N 571, p. 85—87.

Ин-т химии высокомолекуляр. соединений АН УССР, Киев Поступила 03.07.84

УДК 678.01:541.1

## ОДНОРОДНЫЕ И НЕОДНОРОДНЫЕ ПО СОСТАВУ СМЕСИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИД—ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Н. П. Супрун, О. В. Романкевич, В. Е. Вишневский, В. В. Анохин

Полимерные смеси все шире используются в различных отраслях народного хозяйства. В производстве и при эксплуатации изделий из расплавов смесей полимеров возникает проблема устойчивости их во времени. Смесей из термодинамически совместимых полимеров обычно рассматриваются неограниченно устойчивыми во времени; однако с позиций термокинетического подхода [1] такие системы в зависимости от

условий получения могут быть либо неоднородными по составу либо гомогенными. Принципиальным отличием неоднородных по составу смесей термодинамически совместимых полимеров с незавершенным процессом взаимного растворения компонентов от смесей термодинамически несовместимых полимеров является отсутствие межфазной границы в термодинамическом смысле этого слова из-за образования достаточно

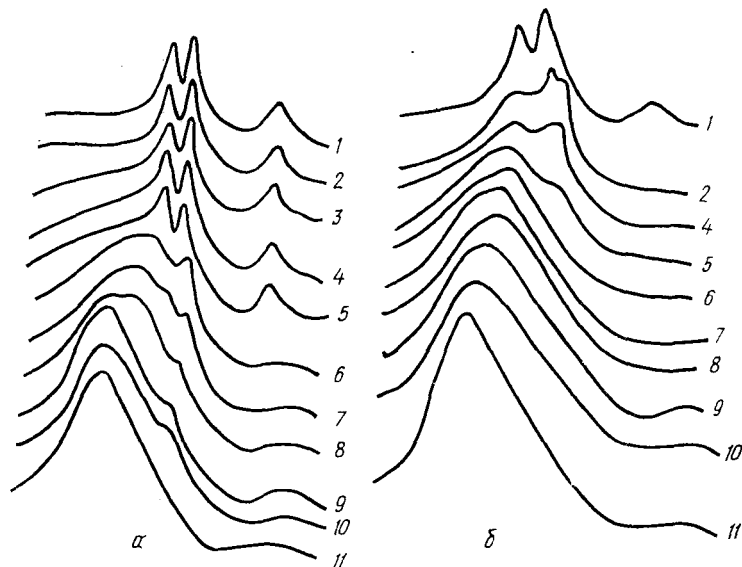


Рис. 1. Дифрактограммы смесей типа А(а) и В(б). Содержание ПММА в смесях, вес. %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 70; 9 — 80; 10 — 90; 11 — 100.

протяженных межкомпонентных слоев, представляющих собой раствор одного полимера в другом [2].

В данной работе на примере системы поливинилиденфторид—полиметилметакрилат (ПВДФ—ПММА), термодинамическая совместимость компонентов которой в расплаве достаточно хорошо изучена (например, [1, 3, 4]), исследовано влияние метода смешения на структуру и свойства получаемых композиций. Использованы ПВДФ с  $[\eta]=1,39$  в диметилацетамиде при  $25^\circ$  и ПММА с  $[\eta]=0,28$  в бензоле при  $30^\circ$ . Смеси получали механическим смешением порошкообразных ПВДФ и ПММА в суспензии с последующим таблетированием и продавливанием через капилляр микровискозиметра МВ-2 (смеси типа А) и смешением исходных полимеров в общем растворителе (диметилформамиде) с последующим его удалением и продавливанием полученных смесей через капилляр МВ-2 (смеси типа В). Условия продавливания через капилляр МВ-2 следующие: температура  $220^\circ$ , время выдерживания смеси в резервуаре 10 мин, напряжение сдвига  $2,7 \cdot 10^4$  Па. Свойства полученных смесей изучали методами дифракции рентгеновских лучей под большими углами, оптической и поляризационной микроскопии поперечных срезов, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Как видно из приведенных дифрактограмм (рис. 1, а), смеси типа А при комнатной температуре неоднородны по составу во всей области концентраций (хотя следует отметить, что начиная с содержания ПММА в смеси 60 % максимумы на дифрактограммах, соответствующие ПВДФ, выражены слабо). В смесях типа В (рис. 1, б) максимумы на дифрактограммах, соответствующие ПВДФ, проявляются только при содержании его в смесях более 50 %; при меньшем содержании ПВДФ смеси, по данным рентгенографического анализа, представляют собой аморфные системы. Сравнение дифрактограмм смесей типа А и типа В (рис. 1, а и б) позволяет отметить интересную особенность. Как известно (например, [5, 6]), ПВДФ может существовать в трех различных кристаллических формах:  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -форме. В исследованных нами образцах ПВДФ после продавливания расплава через капилляр МВ-2 как

исходных гранул, так и пленок, полученных растворением полимера в диметилформамиде, кристаллизуются в  $\alpha$ -форме (см. рис. 1). Образование  $\alpha$ -формы характерно для кристаллизации ПВДФ из расплава [7]. В смесях типа *А* ПВДФ кристаллизуется в  $\alpha$ -форме во всей области составов. В смесях типа *Б* с введением ПММА происходит изменение кристаллической модификации ПВДФ от  $\alpha$ - к  $\gamma$ -модификации (рис. 1, б). Изменение  $\alpha$ -модификации исходного ПВДФ на  $\gamma$ -модификацию при введении смешением методом *Б* термодинамически совместимого с ним

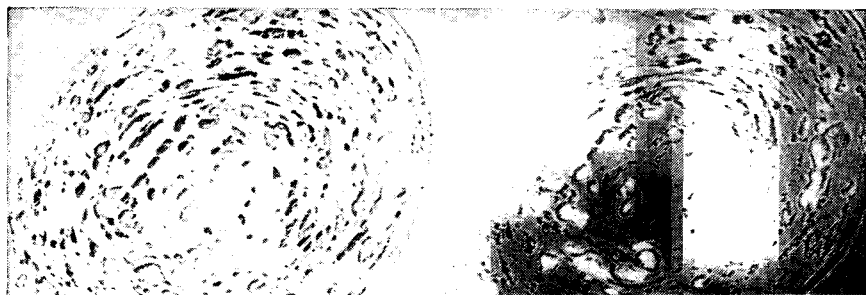


Рис. 2. Структура поперечного среза смеси типа *А* с содержанием ПВДФ 20 % в проходящем (а) и частично поляризованном (б) свете ( $\times 60$ ).

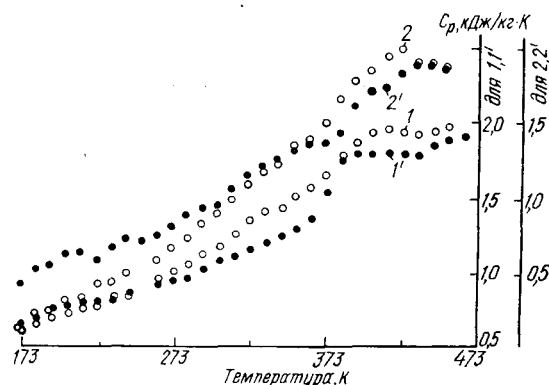
ПММА (энтальпия смешения в этой системе отрицательна [1]) наряду с данными работ [1, 3, 4] может свидетельствовать о взаимодействии макромолекул ПВДФ и ПММА на уровне сегментов и, соответственно, об образовании в расплаве однородной смеси ПВДФ — ПММА.

Оптическая и поляризационная микроскопия поперечных срезов смесей обоих типов подтверждает данные рентгеноструктурного анализа. Так, по данным поляризационной микроскопии, смеси типа *Б* оптически прозрачны в области составов 0—50 % ПВДФ; в смесях с более высоким содержанием ПВДФ он выкристаллизовывается при охлаждении расплавов до комнатной температуры в виде очень мелких сферолитов. Смесей типа *А*, по данным оптической микроскопии, во всей исследованной области концентраций неоднородны по составу, причем некоторые закономерности, наблюдаемые при формировании фазовой структуры в смесях термодинамически несовместимых полимеров [например, 8—10], наблюдаются и для исследованных нами неоднородных по составу смесей термодинамически совместимых полимеров. Так, при малом содержании ПВДФ в смесях частицы его (в поперечном сечении экструдата смеси) имеют в основном сферическую форму, смена дисперсионной среды происходит в области составов 50—60 % ПВДФ, в смесях с большим содержанием ПВДФ частички ПММА имеют вытянутую форму. Такая закономерность изменения структуры наблюдается для образцов смесей ПММА и ПВДФ с соотношением вязкостей расплавов  $\mu = \eta_{\text{эф. ПММА}} / \eta_{\text{эф. ПВДФ}} = 4$ . Для сравнения нами были исследованы смеси ПВДФ—ПММА, полученные методом *А*, в которых  $\mu = 0,4$ . Морфологическая структура этих систем отличается от структуры смесей с  $\mu = 4$  — при малых содержаниях ПВДФ образуются частички вытянутой формы, при больших содержаниях ПВДФ ПММА распределяется в его среде в виде сферических частиц. Такое изменение вида частиц дисперсной фазы в зависимости от соотношения вязкостей расплавов смешиваемых полимеров описано, например, в работе [10] для термодинамически несовместимых ПС и ПММА.

Исследование неоднородных по составу смесей ПВДФ—ПММА методом поляризационной микроскопии поперечных срезов показало, что значительная часть ПВДФ, распределенного в среде ПММА в виде частиц, находится в аморфном состоянии (см. рис. 2). Об этом свидетельствуют также данные ДСК (рис. 3), где для смесей типа *А* с содержанием ПВДФ 10 и 20 вес. % эндотермического пика плавления ПВДФ на кривых температурной зависимости теплоемкости исходных и отожд-

женных образцов практически не наблюдается (отжиг исходных образцов проводили после первичного прогрева в калориметре до 200° медленным охлаждением до -100°), несмотря на то, что в этих системах присутствуют протяженные объемы, образованные ПВДФ (см. рис. 2). Аморфизация значительной части ПВДФ в смесях ПВДФ—ПММА типа А может быть обусловлена особенностями кристаллизации в полимер-полимерных дисперсиях [11] и уменьшением скорости кристаллизации ПВДФ в присутствии ПММА в результате взаимодиффузии на межкомпонентной границе при охлаждении струи расплава после выхода из капилляра микровискозиметра.

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости исходных (1, 2) и отожженных (1' и 2') смесей ПВДФ—ПММА. Содержание ПВДФ 10 вес. % (1 и 1') и 20 вес. % (2 и 2').



Таким образом, исследованные нами неоднородные по составу смеси термодинамически совместимых в расплаве ПВДФ и ПММА, обладающая структурой, внешне подобной структуре дисперсий термодинамически несовместимых полимеров, имеют особенности, обусловленные, по-видимому, в значительной степени процессом взаимной диффузии компонентов, протекающим на межкомпонентной границе. Подтверждением этому могут служить эксперименты по повторному продавливанию через капилляр МВ-2 смесей ПВДФ—ПММА типа А. Подобная процедура в смесях термодинамически несовместимых полимеров приводит к увеличению степени дисперсности системы и уменьшению поперечных размеров частиц дисперсной фазы (например, [12, 13]). Для исследованных нами смесей типа А повторное продавливание приводит к значительной гомогенизации систем — оптическая и поляризационная микроскопия поперечных срезов экструдатов смесей после повторного продавливания не выявляет признаков неоднородности структуры; удаление полимера матрицы селективно действующим растворителем становится невозможным.

Проведенное исследование показало, что варьирование методов и условий смешения позволяет получать смеси термодинамически совместимых полимеров с различной степенью реализованного взаимного растворения компонентов, от неоднородных по составу систем, по внешним признакам практически не отличающихся от смесей термодинамически несовместимых полимеров (в частности, при совместном течении для них реализуется процесс «специфического волокнообразования» [14, 15]), до получения гомогенных в расплаве смесей, в которых один компонент по отношению к другому выступает в роли растворителя. То есть на основе одной и той же полимерной пары термодинамически совместимых полимеров только за счет изменения условий получения и переработки можно получать смеси, значительно отличающиеся по морфологии, кристаллической структуре, что, в свою очередь, обусловит различие в величинах плотности, теплоемкости, энтальпии смешения.

1. Romankevich O. V., Frenkel' S. Ya. Konformationsmodifikationen und Schmelzpunktdpression der kristallinen Komponente in binaren Polymerschungen.— Acta polym. 1980, 31, N 5, S. 287—295.
2. Волюцкий С. С. Диффузионные явления на границе контакта двух полимеров.— В кн.: Гетерогенные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1973, с. 3—9.

3. Nishi T., Wang T. T. Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallisation in poly(vinylidene fluoride) — poly(methyl methacrylate) mixtures.—Macromolecules, 1975, 8, N 1, p. 909—913.
4. Paul D. R., Altamirano J. O. Properties of compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate).—Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1974, 15, N 1, p. 409—414.
5. Влияние кристаллических модификаций на процесс плавления ПВДФ / Г. М. Барте-нев, А. А. Ремизова, И. В. Кулешов и др.—Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1975, 17, № 9, с. 2063—2068.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров.—Л.: Химия, 1972.—96 с.
7. Влияние структурных превращений поливинилиденфторида на свойства полимера / М. П. Зверев, А. Н. Бараш, Г. Д. Литовченко, Т. Ф. Костина.—Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1977, 19, № 11, с. 828—832.
8. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров.—М.: Химия, 1980.—304 с.
9. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена.—М.: Мир, 1981.—Т. 2. 453 с.
10. Van Oene. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow.—J. Colloid and Inter- face Sci., 1972, 40, N 3, p. 448—467.
11. Кинетика кристаллизации полиэтилена и полиоксиметилена, диспергированных в по- лимерной среде / О. В. Романкевич, А. Н. Гопкало, Л. В. Гржималовская, А. В. Юдин.—Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б, 1974, 16, № 9, с. 684—687.
12. Якоб М. Исследования в области изучения волокнообразования из расплавов смесей полиоксиметилена — сополиамид: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1974.— 20 с.
13. Мирошников Ю. П., Виллиамс Х. Л. Морфология экструдированных смесей поли- пропилен—полистирол.—Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1982, 24, № 8, с. 1594—1605.
14. Течение и структура смесей полиамидов / О. В. Романкевич, Н. П. Супрун, А. В. Юдин, С. Е. Забелло.—В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978, с. 135—141.
15. Возможность реализации явления «специфического волокнообразования» в системе поливинилиденфторид — полиметилметакрилат / Н. П. Супрун, О. В. Романкевич, С. Е. Забелло и др.—Хим. технология, 1982, № 2, с. 32—34.

Киев. технол. ин-т лег. пром-сти

Поступила 25.06.84

УДК 541.128.12

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИЯХ ИЗОЦИАНАТОВ

Т. Э. Липатова, Л. А. Бакало, Л. В. Рахлевский

Изучение каталитической реакции *n*-бутанола с фенилизоцианатом в условиях избытка изоцианата представляет интерес в связи с возможностью модификации полиуретанов путем введения в полимерную цепь фрагментов, возникающих в результате вторичных реакций изоцианатов. В настоящей работе исследована возможность применения некоторых ацетилацетонатов переходных металлов в качестве катализаторов вторичных реакций изоцианата при уретанообразовании.

Методика проведения опытов была следующей. Фенилизоцианат перегоняли в вакууме (10 мм рт. ст.,  $T_{кип}=56^\circ$ ) и хранили в запаянных ампулах. *n*-Бутанол очищали и сушили по известной методике [1], а хранили над цеолитом 4 Å ( $T_{кип}=117^\circ$ ). Бутилфенилуретан (БФУ) дважды кристаллизовали из гексана и сушили в вакууме ( $T_{пл}=60,5^\circ$ ). В качестве растворителя использовали метилэтилкетон, перегнанный и осушенный над поташем и цеолитом 4 Å ( $T_{кип}=79,5^\circ$ ). Ацетилацетонаты Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) очищали возгонкой в вакууме. Во всех кинетических опытах концентрации фенилизоцианата, *n*-бутанола и катализатора составляли соответственно 1; 0,5; и  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Контроль за ходом реакции осуществляли титриметрически и методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-20. Электронные спектры ацетилацетонатов снимали в видимой области с помощью спектрометра «Specord UV-VIS».