

Выводы

1. Изучена радиационная полимеризация N-карбамилмальимида в зависимости от дозы, мощности дозы и температуры в твердом и жидким состояниях. В твердой фазе отмечено частичное ограничение процесса.

2. Поли-N-карбамилмальимида охарактеризован по температурам размягчения и разложения, растворимости в различных растворителях, характеристической вязкости, ИК-спектру, рентгеноструктурным и термогравиметрическим анализом.

3. Действие на радиационный поли-N-карбамилмальимида фосфорного ангидрида, хлористого тионила и сульфаминовой кислоты показало, что частичная модификация полимера достигается в исследованных условиях только в случае последней. При этом образуется нерастворимый продукт. Предполагается, что его возникновение связано с межмолекулярной дегидратацией амидных групп.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30 V 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, М. Мамцак, Ю. В. Медведев, Л. К. Левандо, Высокомолек. соед., 7, 193, 1965.
2. В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левандо, Вестник ЛГУ, 1965, № 10, 157.
3. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. П. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, июль 1965, Доклад В28.
4. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, ЦАО ЮН, Высокомолек. соед., А9, 899, 1968.
5. В. С. Иванов, И. П. Концева, Авт. свид. 170 677, 1965, Бюлл. изобретений, 1965, № 9, 69.
6. R. O. Fawcett, R. H. Snugger, C. E. Bugh, K. P. Conger, F. S. Dovell, R. J. Kelly, C. H. Stitel, J. Organ. Chem., 25, 56, 1960.
7. В. П. Иванова, Ф. Я. Биндуль, Записки Всесоюзн. минералогич. об-ва, серия 2, ч. 89, вып. 5, 560, 1960.
8. И. Губен, Методы органической химии, т. IV, вып. 1, кн. 1, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 718.
9. В. Хикки и боттом, Реакции органических соединений, ГОНТИ, 1939, стр. 295.
10. А. В. Кирсанов, Ю. М. Золотов, Ж. общ. химии, 20, 284, 1956.
11. Г. Брауэр, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 257.
12. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
13. Н. Н. Семенов, Химия и техн. полимеров, 1960, № 7—8, 200.
14. С. К. Захаров, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 30, 1399, 1964.
15. В. С. Иванов, М. Мамцак, Ю. В. Медведев, А. Х. Брегер, В. А. Гольдин, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 37.
16. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 384.

УДК 678.742:54-185:54.124/128

О ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРОЧНОСТИ СМЕСЕЙ АТАКТИЧЕСКОГО И ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков

Как известно [1], аморфный полипропилен (ПП) является пластификатором грубоструктурного типа для изотактического ПП. Хотя введение аморфного ПП в кристаллический не снижает температуру стеклования (T_g) последнего, изготовление композиций разного состава из этих полимеров улучшает эластические свойства таких систем. При исследовании температурно-временной зависимости прочности установлено, что долго-

вечность материалов зависит от температуры и приложенной нагрузки σ , действие которой сводится к уменьшению энергии активации процесса разрушения U_0 , близкой по величине к значению энергии химических связей.

Для полимерных волокон с низкомолекулярным пластификатором было найдено [2], что величина энергетического барьера процесса разрушения U_0 не меняется при введении пластификатора, а все изменения долговечности образцов связаны со структурным фактором γ , оказавшимся чувствительным к введению пластификатора. Поэтому нам представлялось интересным изучить особенности влияния высокомолекулярных пластификаторов на температурно-временную зависимость прочности изотропных полимерных материалов, для которых ранее отмечалось [3], что U_0 и γ являются функциями температуры $U_0 = U^* \cdot N/T$; $\gamma = \gamma^* \cdot N/T$, где N имеет размерность температуры и равно 100°.

В работе использовали изотактический кристаллический ПП с характеристической вязкостью $[\eta] = 3,0 \text{ дж/г}$ (определение $[\eta]$ проводили в тетралине при 135°) и эфирная фракция аморфного ПП с $[\eta] = 0,7 \text{ дж/г}$. Смеси (соотношение изотактического и атактического компонентов 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1) готовили совместным растворением навесок полимеров в декалине при 170–180° в присутствии газообразного азота. Осаждение смесей производили метанолом, сушили образцы в вакууме при 80°. Пленки прессовали при 200° и давлении 100 кГ/см².

Температурно-временную зависимость прочности смесей изучали на приборе, поддерживающем постоянное напряжение на образце во время опыта [4]. Температуру испытаний выбирали с таким расчетом, чтобы она была ниже T_c исследуемых материалов. При температурах –40, –77 и –150° для всех указанных смесей проводили определение зависимости $\lg \tau$ от σ в пределах 4,5–5 порядков долговечности.

Результаты измерений

Полученные при испытаниях зависимости $\lg \tau = f(\sigma)$ для смесей различного состава представлены на рис. 1. В исследуемом диапазоне долговечностей все данные удовлетворительно укладываются на прямые линии при всех указанных температурах. При сравнении рисунков видно, что увеличение содержания аморфного компонента в смеси приводит к смещению прямых в сторону меньших значений σ , соответствующих чистому атактическому ПП.

Так, если для всех смесей и чистых полимеров [3] из рисунков определить величину напряжения, соответствующего долговечности 100 сек. ($\lg \tau = 2$), то видно, что σ линейно возрастает с увеличением содержания кристаллического компонента в смеси (рис. 2).

Обработка экспериментальных данных в координатах $\lg \tau - 1/T$ показала, что при разных значениях напряжения эта зависимость нелинейна, как и в случае чистых полиолефинов [3]. Линейная связь, такая же как и в [3], получается в координатах $\lg \tau = 1/T^2$ (рис. 3), т. е. формально вычисленные энергия активации процесса разрушения U_0 и структурный фактор γ также оказываются линейными функциями обратной величины абсолютной температуры. Строя зависимость тангенса угла наклона прямых на графике $\lg \tau = f(1/T^2)$ от величины напряжения для разных смесей, получили ряд прямых, сходящихся при экстраполяции в общей точке на оси ординат и отсекающих на оси абсцисс величину критического напряжения для данных материалов (рис. 4).

Учитывая, что $\operatorname{tg} \alpha = 0,434 \cdot 10^3 / R(U^* - \gamma^* \sigma)$, при $\sigma = 0$ определяем величину U^* . Так как для всех смесей прямые $\operatorname{tg} \alpha = f(\sigma)$ пересекаются в одной точке на оси ординат, энергия активации процесса разрушения U^* не зависит от состава смеси и близка к величине U^* для чистых компонентов. Расчет дает значение $U^* = 86 \text{ ккал/моль}$. Изменение наклона прямых на рис. 4 может быть однозначно связано с изменением структурного множителя γ^* в зависимости от состава смеси

Состав материала	Атактический полипропилен	3 : 1	1 : 1	1 : 3	Изотактический полипропилен
γ^*	12,10	10,75	9,65	8,72	7,93

Из приведенных данных видно, что с увеличением содержания кристаллического компонента в смеси величина γ^* меняется от значений, соответствующих чистому аморфному ПП до значений, полученных для изотактического ПП.

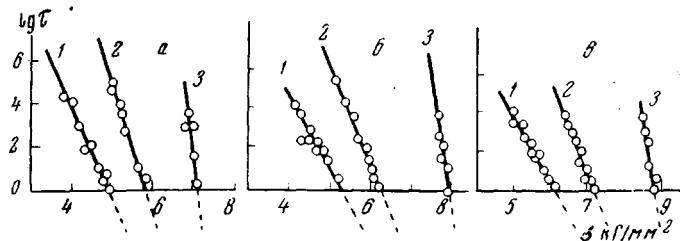


Рис. 1. Температурно-временная зависимость прочности смесей аморфного и кристаллического ПП (вес. ч.): $a - 3 : 1$; $b - 1 : 1$; $c - 1 : 3$. $1 - -40$; $2 - -77$; $3 - -150^\circ$

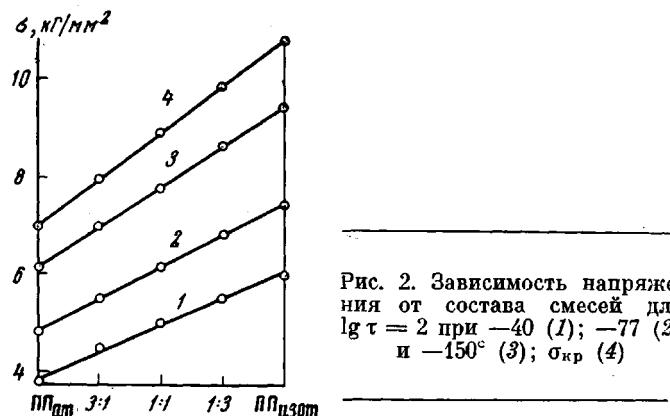


Рис. 2. Зависимость напряжения от состава смесей для $\lg \tau = 2$ при -40 (1); -77 (2) и -150° (3); $\sigma_{\text{кр}}$ (4)

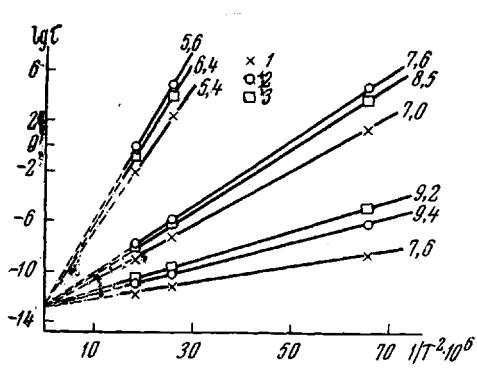


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T^2$ при разных напряжениях для смесей аморфного и кристаллического ПП (вес.ч.):
1 — 3 : 1; 2 — 1 : 1; 3 — 1 : 3; цифры на кривых — напряжение, kG/cm^2

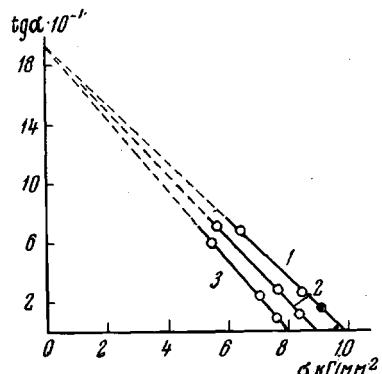


Рис. 4. Зависимость угла наклона графика $\lg \alpha \cdot 10^{-1}$ от напряжения для смесей разного состава (вес.ч.):
1 — 1 : 3; 2 — 1 : 1; 3 — 3 : 1

Таким образом, как и в случае низкомолекулярных пластификаторов [2], введение в систему высокомолекулярных пластификаторов грубоструктурного типа приводит к изменению структурного фактора γ^* , не затрагивая величину энергии активации U_0^* .

Выводы

Изучена температурно-временная зависимость прочности изотактического полипропилена, пластифицированного атактическим полипропиленом.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
20 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казацева, Высокомолек. соед., 6, 219, 1964.
2. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 250, 1961.
3. И. С. Ляхович, И. Н. Мусаелян, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., А10, № 4, 1968.
4. Э. Е. Томашевский, А. И. Слудкер, Заводск. лаб., 29, 994, 1963.

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ ПОЛИ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОВ

Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, А. В. Дьяченко

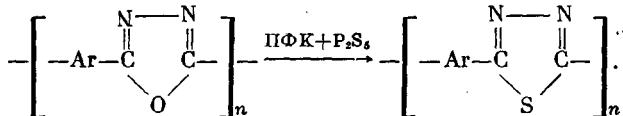
В опубликованном ранее сообщении описывался метод синтеза поли-(4-N-замещенных)-1,2,4-триазолов, осуществляемый замещением кислорода в полиоксадиазольных гетероциклах остатком анилина в ПФК [1].

С целью получения аналогичным путем поли-1,3,4-тиадиазолов нами было предпринято изучение реакции замещения кислорода в гетероцикле поли-1,3,4-оксадиазола атомом серы.

Поскольку такое превращение в химии полимеров не было известно, предварительно проводилось изучение реакции на модельном соединении — 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазоле, который действием P_2S_5 в ПФК при 240° был превращен в 2,5-дифенил-1,3,4-тиадиазол.

Аналогичный модельный тиадиазол был получен взаимодействием дibenзоилгидразина с P_2S_5 в вакууме. Смешанная проба плавления и сравнение ИК-спектров показали идентичность полученных разными путями модельных тиадиазолов. Далее реакция была распространена на полимерные поли-1,3,4-оксадиазолы, причем соотношение исходных компонентов и температура реакции, подобранные для модельных соединений, оказались оптимальными: 0,004 моля поли-1,3,4-оксадиазола; 0,01 моля P_2S_5 , 45 г ПФК; температура реакции 240° .

Реакция может быть представлена следующей схемой:



Важным фактором для данной реакции оказалось время, которое было установлено на примере замещения в поли-(*n*-фенилен)-1,3,4-оксадиазоле. При определении влияния продолжительности реакции, необходимого для получения поли-1,3,4-тиадиазола, из реакционной смеси через каждые 5 час. отбирали равные пробы. Пробы выливали в воду; выделившийся полимер отфильтровывали, промывали водой, горячим раствором $NaOH$, снова водой и сушили. Для каждой пробы определяли состав и приведенную вязкость (см. табл. 1). Начиная с пятой пробы, выделенный полимер не растворялся в конц. H_2SO_4 .