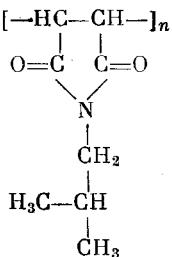


Если после осаждения метанолом полимер вновь переосадить петролейным эфиром (тройное переосаждение: петролейный эфир, метанол, петролейный эфир), то способность к быстрой кристаллизации восстанавливается (рисунок, г).

Это явление может быть связано с экранированием карбонильных ($C=O$) групп молекул ПБМИ.



поларными группами $—OH$ спиртов, что ограничивает способность макроподцепей полиимида к взаимной ориентации и к образованию упорядоченных структур. Подобное явление наблюдали при изучении кристаллизации изотактического полиметилметакрилата [2].

Обнаруженная способность ПБМИ к кристаллизации может быть связана со стереоблоковым строением его макромолекул [3].

Выводы

1. Обнаружена способность поли-*N*-изобутилмалеинимида (ПБМИ) к кристаллизации при пластификации его дибутилсебацинатом (ДБС) и дибутилфталатом (ДБФ).
2. Характер возникающих кристаллических структур определяется концентрацией пластификатора в полимере.
3. Способность к кристаллизации ПБМИ в присутствии пластификаторов существенно зависит от природы осадителя. Осаджение полимера метанолом или этанолом значительно снижает способность к кристаллизации.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Т. В. Шереметева, Л. И. Годунова, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.
2. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
3. R. C. P. Cubbon, Polymer, 6, 419, 1965.

УДК 678.76:678.01:53

ВЛИЯНИЕ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНТЕНСИФИКАТОРА КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИИЗОПРЕНА

B. Е. Гуль, Э. М. Глухова, М. Р. Рябова

Исследование структуры полимеров и сопоставление ее с физико-механическими свойствами показало, что большое влияние на прочность оказывают степень кристалличности [1], характер надмолекулярных образований [2], их размер [3, 4]. В зависимости от режима деформации более прочными оказываются образцы той или иной структуры. Обычно для изменения характера надмолекулярных образований и их размеров используют различные временные и термические режимы пленкообразования..

При получении пленок из растворов есть возможность путем подбора растворителей изменять надмолекулярную структуру полимера. В работах [5–7] на примере изотактического полистирола были показаны возможности стабилизации надмолекулярной структуры и регулирования ее размерами. Это позволяет получать полимерные материалы с заранее заданной однородной и устойчивой во времени структурой, с наилучшими физико-механическими свойствами.

Возможность регулирования надмолекулярной структуры путем введения искусственных «зародышеобразователей» является более предпочтительной, чем варьирование температурными и временными режимами.

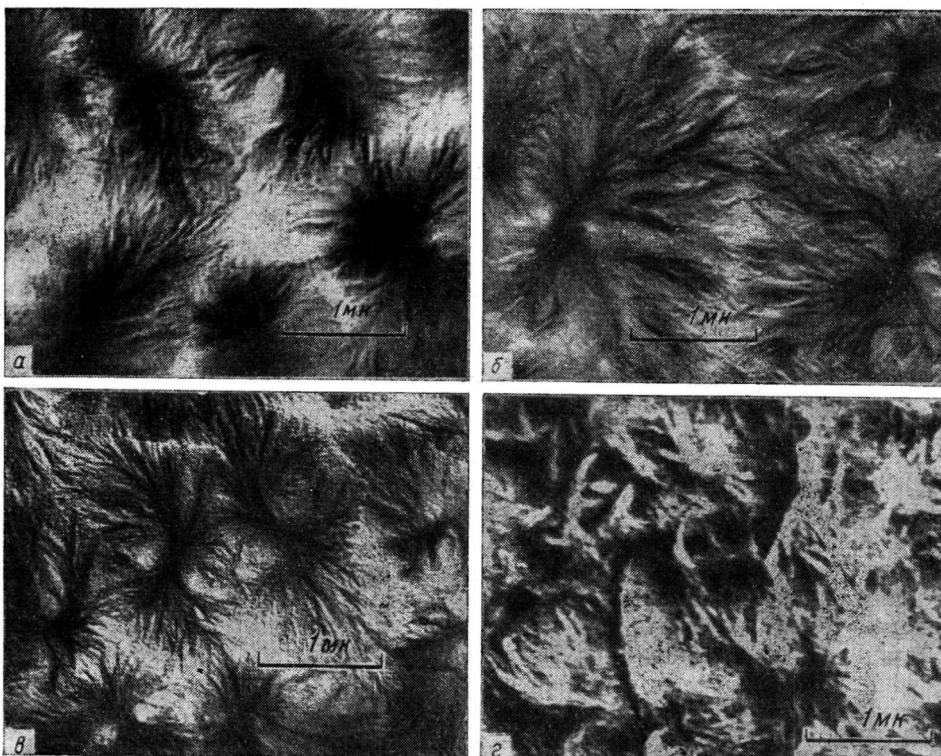


Рис. 1. Микроструктуры пленок гидрохлорида СКИ-3 ($\times 20\,000$):
а — без сорбиновой кислоты; б — 1; в — 3; г — 5% сорбиновой кислоты

В качестве искусственных зародышеобразователей в полимер вводили [5–9] различные вещества, нерастворимые в полимере, например, индиго, ализарин, соли тяжелых металлов органических кислот. При этом было показано, что введение искусственных зародышеобразователей ускоряет кристаллизацию и изменяет надмолекулярную структуру полимера. Правильный подбор искусственного зародышеобразователя в сочетании с пластификатором, снижает хрупкость полимера без потери прочности и разрывного удлинения.

В данной работе изучали возможность регулирования надмолекулярной структуры гидрохлорида СКИ-3 путем введения в качестве искусственного образователя зародышей сорбиновой кислоты с температурой плавления 130° . Сорбиновая кислота применяется также в качестве пищевого консерванта, поэтому введение ее в полимерные материалы, применяемые для упаковки пищевых продуктов, приводит к лучшей сохранности продуктов, предохранению их от порчи. Нами было обнаружено, что введение в гидрохлорид СКИ-3 различных весовых долей сорбиновой кислоты меняет в довольно широких пределах средний размер сферолитов. Для выяснения этой закономерности были приготовлены пленки гидрохлорида СКИ-3 с содержанием 0,1; 1;

3 и 5% сорбиновой кислоты и 10% диоктилсебацината. Предварительные исследования пленок гидрохлорида СКИ-3 показали, что без диоктилсебацината надмолекулярная структура не возникает. Было проведено как электронно-микроскопическое исследование пленок, так и изучение их физико-механических свойств. Для электронно-микроскопического исследования пленки формировали на вогнутой стеклянной поверхности из 0,5%-ного раствора гидрохлорида в метиленхлориде. Сорбиновая кислота плохо растворяется в концентрированных растворах гидрохлорида СКИ-3 в метиленхлориде. Поэтому она в процессе пленкообразования образует устойчивые сиботактические группировки, являющиеся зародышами образования кристаллических форм гидрохлорида СКИ-3.

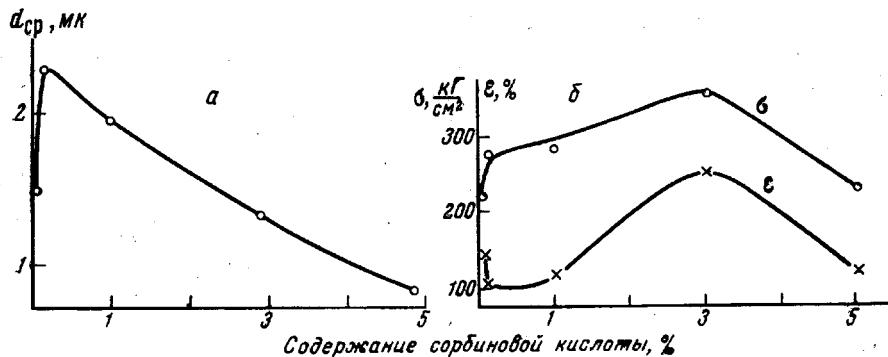


Рис. 2. Зависимость среднего размера сферолитов (a); разрушающего напряжения (б) и разрывного удлинения ε (б) от содержания сорбиновой кислоты

На рис. 1, а — г представлены микроструктуры пленок гидрохлорида СКИ-3 с различным содержанием сорбиновой кислоты. Из рис. 1 видно, что пленки гидрохлорида полизопрена с различным содержанием сорбиновой кислоты имеют своеобразную структуру. Эта структура условно может быть названа сферолитной, хотя в большинстве случаев условия кристаллообразования таковы, что сферической симметрии не наблюдается. Однако в одних и тех же образцах наряду с типичными спирообразными кристаллами обнаруживаются формы, соответствующие более глубоким стадиям формообразования. Последние характеризуются сферической симметрией и являются типичными сферолитами. Условно мы будем называть структуры с неокончатально сформировавшимися сферолитами также сферолитными. Для оценки средних размеров сферолитов была проведена статистическая обработка многих снимков данных структур.

Для электронно-микроскопического исследования использовали не менее пяти — десяти сеток (в зависимости от степени неоднородности) с нанесенными пленками гидрохлорида СКИ-3 данной надмолекулярной структуры. Проводили съемку пяти различных участков данной сетки. На основании полученных снимков проводили расчет среднего диаметра сферолитов. Подсчитывали число центров (n), приходящихся на данную площадь (S). Тогда средняя площадь одного сферолита (S_{cp}) будет равна $S_{cp} = S / n = \pi d_{cp}^2 / 4$, а средний диаметр $d_{cp} = \sqrt{4S_{cp}} / \pi$.

Наиболее крупные (2 μm) сферолиты обнаружены в пленках с 0,1% сорбиновой кислоты (рис. 2, а). Этой структуре соответствует минимальное разрывное удлинение (рис. 2, б). В пленках с 3% сорбиновой кислоты (рис. 1, в) средний размер сферолитов меньше (1,3 μm), чем в исходной (1,5 μm). Механические показатели этой пленки *и*лучшие (рис. 2, б). Так, прочность на 63%, а разрывное удлинение на 78% выше этих показателей, чем у исходной пленки. При введении 5% сорбиновой кислоты (рис. 1, г) кристаллические образования еще более мелкие (0,85 μm). Эти кристаллы дефектны, и их трудно отнести к типичным сферолитам. Пленка с такой структурой неоднородна. Сорбиновая кислота выступает уже в роли инертного наполнителя и ухудшает свойства пленки.

Нами были исследованы также паропроницаемость (кривая 1) и водопроницаемость (кривая 2) этих образцов. Обнаружено, что наименьшей водопроницаемостью обладают пленки гидрохлорида СКИ-3 с 3% сорбиновой кислоты, что коррелируется с другими физико-механическими показателями. В самом деле, из рассмотрения рис. 2, б и 3 следует, что пленки, содержащие 3% сорбиновой кислоты, при содержании 10% диоктилсебацата при равных условиях пленкообразования характеризуются наибольшим значением разрушающего напряжения, наибольшим значением максимального относительного удлинения и наименьшей паропроницаемостью. Обращает на себя внимание и тот факт, что, начиная с 0,1% и выше, увеличение содержания сорбиновой кислоты сопровождается монотонным уменьшением размеров кристаллических образований. При введении сорбиновой кислоты можно отметить два участка на кривой зависимости размеров сферолитов от содержания сорбиновой кислоты. На первом участке (до 0,1%) наблюдается увеличение скорости роста сферолитов с увеличением содержания сорбиновой кислоты, на втором преобладает рост числа центров кристаллообразования. На этом участке наблюдается увеличение числа центров кристаллизации в образцах и, следовательно, уменьшение средних размеров кристаллических образований (рис. 2, а). Сначала, при достаточно малых степенях наполнения сорбиновой кислотой (до 0,1%), увеличение числа центров кристаллизации способствует образованию кристаллов на более ранних стадиях образования пленки. Поэтому кристаллы успевают вырасти до больших размеров, пока вязкость системы не увеличится настолько, что не вошедшая в кристалл часть полимера стеклуется. Увеличение содержания сорбиновой кислоты сопровождается увеличением числа центров кристаллообразования, и когда это число достигает определенного значения, кристаллы, не успевая вырасти до прежних размеров, соответствующих меньшему содержанию сорбиновой кислоты, начинают мешать друг другу. Однако, по-видимому, до 3%-ного содержания сорбиновой кислоты растущие кристаллы характеризуются хорошей симметрией и радиальные кристаллические иглы, образующие сферолит («спонг»), являются равномерно распределенной армирующей основой. Чем меньше сферолиты, тем более однородно распределяются иглы сферолитов по объему материала. При содержании сорбиновой кислоты более 3% растущие кристаллы до значительного повышения вязкости системы пронизывают друг друга, приводя к образованию случайно расположенных уплотнений кристаллической части. Увеличивается неоднородность системы и возникают локальные перенапряжения, что делает систему менее устойчивой и более проницаемой. При рациональном выборе концентрации сорбиновой кислоты осуществляется оптимальный комплекс эксплуатационных свойств пленок.

Таким образом, введение оптимальных количеств интенсификатора кристаллизации — сорбиновой кислоты — дает возможность улучшить физико-механические свойства пленочного материала.

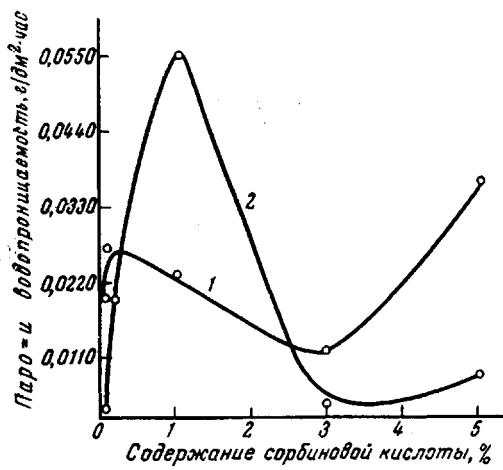


Рис. 3. Зависимость паропроницаемости ($\text{г}/\text{дм}^2 \cdot \text{час}$) (1) и водопроницаемости ($\text{г}/\text{дм} \cdot \text{час}$) (2) образцов гидрохлорида СКИ-3 от содержания сорбиновой кислоты

Паропроницаемость (кривая 1) и водопроницаемость (кривая 2) образцов гидрохлорида СКИ-3 от содержания сорбиновой кислоты

Выводы

1. Показано, что введение в гидрохлорид СКИ-3 различных весовых долей сорбиновой кислоты меняет в довольно широких пределах средний размер сферолитов.

2. Показано, что пленки, содержащие 3% сорбиновой кислоты, при содержании 10% диоктилсебацината при равных условиях пленкообразования характеризуются наибольшим значением разрушающего напряжения, наибольшим значением максимального относительного удлинения, наименьшей паро- и водопроницаемостью.

3. На кривой зависимости размеров сферолитов от содержания сорбиновой кислоты обнаружены два участка: на первом преобладает увеличение скорости роста сферолитов с увеличением содержания сорбиновой кислоты, на втором — рост числа центров кристаллообразования.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
28 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. А н д р и а н о в а, Диссертация, 1963.
2. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, Э. М. Роговая, Н. П. Громова, Высокомолек. соед., 6, 1868, 1964.
3. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 656, 1962.
4. Л. И. Надарейшилли, Диссертация, 1964.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Высокомолек. соед., 6, 2090, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 229, 1956.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 163, 1194, 1965.

УДК 678.01:53

О МЕХАНИЗМЕ УПЛОТНЕНИЯ И МОНОЛИТИЗАЦИИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

С. А. Аржаков, И. Н. Разинская, Л. П. Крапивина

Задачей настоящей работы явилось изучение механизма уплотнения и монолитизации полиметилметакрилата (ПММА), поливинилхлорида (ПВХ), изотактического и атактического полистирола (ПС) в области температур от 20 до 200° и в интервале давлений до 5000 кГ/см².

Снимались кривые сжатия, которые представляют собой зависимость абсолютной деформации порошкообразной системы от удельного давления для определенной навески порошка, помещенной в обогреваемую цилиндрическую пресс-форму. Кривые сжатия снимали в следующем порядке: навеску полимера в количестве 0,25 г засыпали в пресс-форму и выдерживали 15—20 мин. при комнатной температуре под давлением 300 кГ/см². Затем давление снимали и образец нагревали до заданной температуры, которую в течение всего опыта поддерживали постоянной. Далее проводили нагружение образца на универсальной испытательной машине с постоянной скоростью 0,1 мм/мин. Через определенные интервалы давлений отмечали полную деформацию образца по установленному между зажимающими плитами машины часовому индикатору с ценой деления 0,01 мм. Строили зависимость полной деформации (Δh) от давления (P) при заданной температуре — кривая сжатия.