

лярным весом, что особенно заметно при конверсии 90% и более. Однако возрастание молекулярного веса происходит лишь до определенного предела (3000—4000), что можно объяснить преобладанием на данном этапе реакции обрыва.

Все синтезированные в присутствии указанных кислых катализаторов полимеры представляют собой полиэфиры, что подтверждено данными ИК-спектроскопии. Продукты в виде вязких жидкостей (олигомеры с молекулярным весом не более 1000) или твердые полимеры с молекулярным весом 3000—4000 растворимы в обычных органических растворителях и по данным ДТА плавятся при 75—95°. Термогравиметрическое исследование образцов с максимальным молекулярным весом (рис. 4) показало, что синтезированный полимер термостабилен на воздухе до 205—207° (практически не теряет в весе до указанной температуры); выше этой температуры происходит быстрая деструкция продукта с потерей в весе ~ 96% при 240—250°. Как видно из термограммы, процесс деструкции происходит с большим поглощением тепла, что указывает на отсутствие термоокислительных реакций при разрушении полимерной цепи.

Выходы

1. β,β -Диметил- β -пропиолактон полимеризуется в массе в присутствии гексафторфенилдиазонийфосфата, PF_5 , PCl_5 , P_2O_5 и AlCl_3 .
2. Определены константы скорости зарождения и роста при полимеризации β,β -диметил- β -пропиолактона в присутствии PF_5 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$.
3. Полимер β,β -диметил- β -пропиолактона представляет собой сложный полиэфир, термостабильный до 200°.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Сазанов, Н. А. Глухов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., **B10**, 8, 1968.
2. T. Tsuda, T. Shimizu, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **10**, 1661, 1964.
3. А. А. Коротков, А. Ф. Подольский, Высокомолек. соед., **8**, 332, 1966.

УДК 678. 742 : 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Л. А. Осинцева,
З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, В. А. Каргин

Проведенные ранее исследования показали [1, 2], что как для твердых, так и для каучукоподобных полимеров в широком интервале температур проявляется зависимость динамических механических свойств от типа и размеров надмолекулярных образований, меняющихся в процессе изменения механической и термической истории образцов. В связи с тем, что и релаксационные свойства полимеров тесно связаны с их структурой, представляет интерес исследование процессов механической релаксации с одновременным наблюдением структуры полимеров прямыми оптическими и рентгенографическими методами. В настоящей работе приводятся результаты исследования взаимосвязи надмолекулярной структуры и динамических механических свойств полипропилена (ПП).

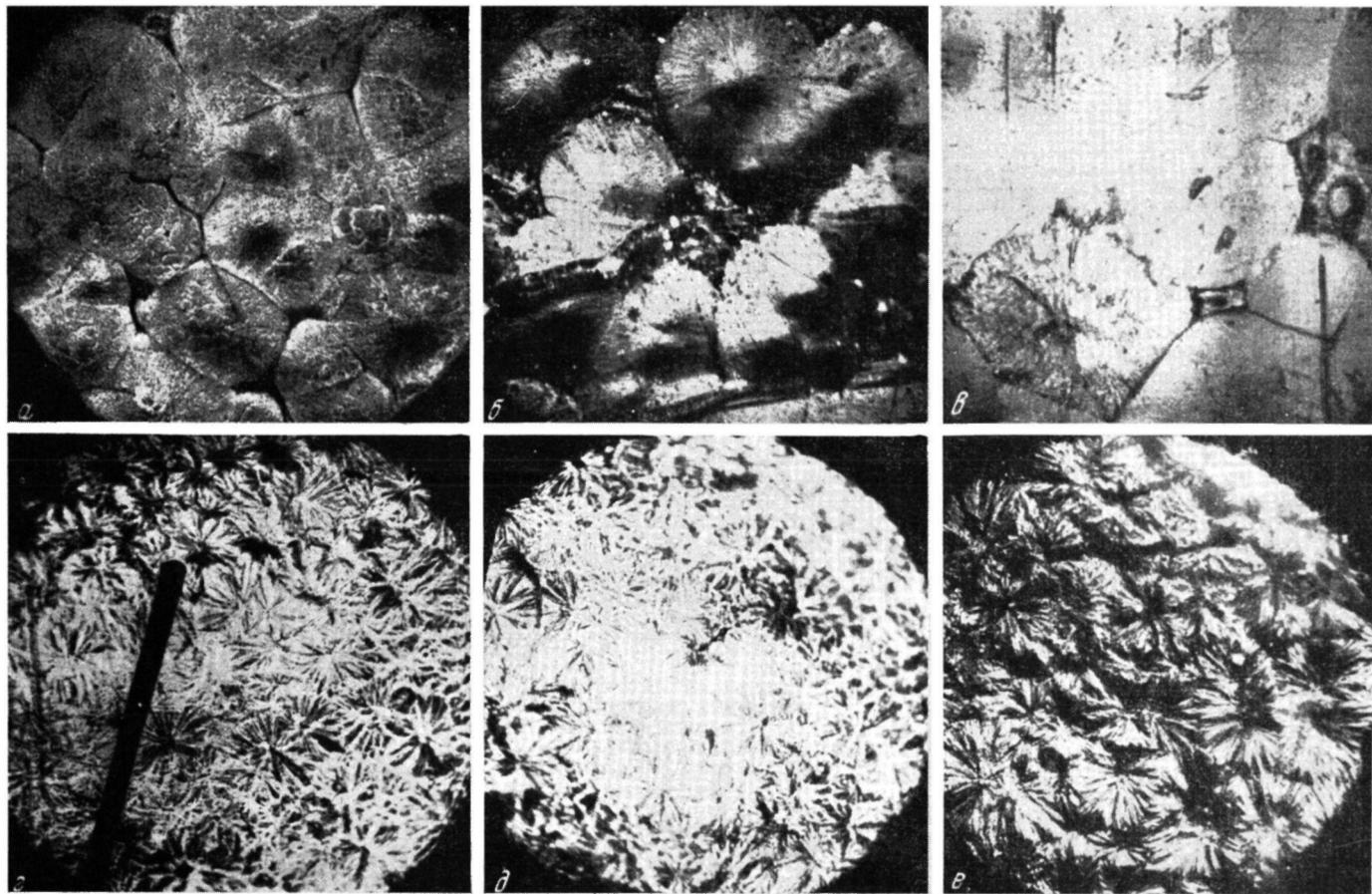


Рис. 2. Микрофотографии образцов ПП подвергнутых нагреванию (а — в) и совместному действию нагревания и вибрации (г — е):
ЖКБС, № 7 (Краткие сообщения)

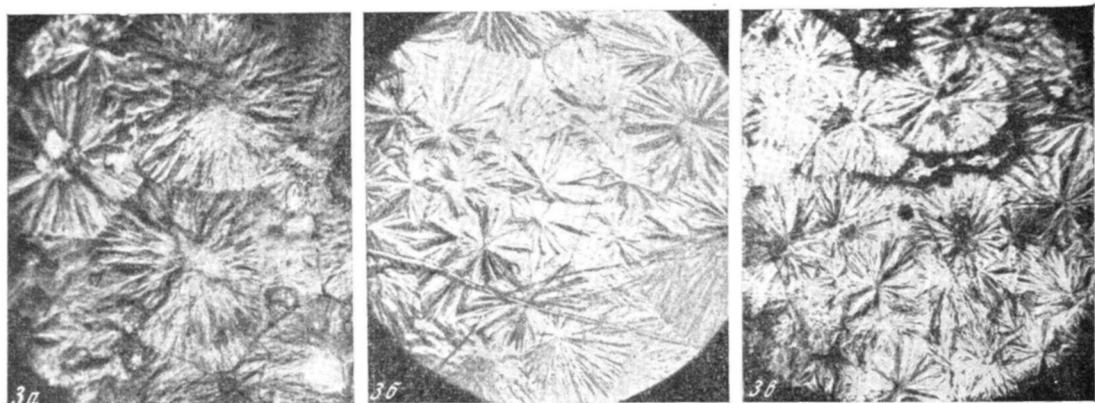


Рис. 3. Микрофотографии с разных участков образца 3 от места зажима (*a*) до участка, где имела место пучность волны (*c*); *b* — промежуточный участок ($\times 180$)

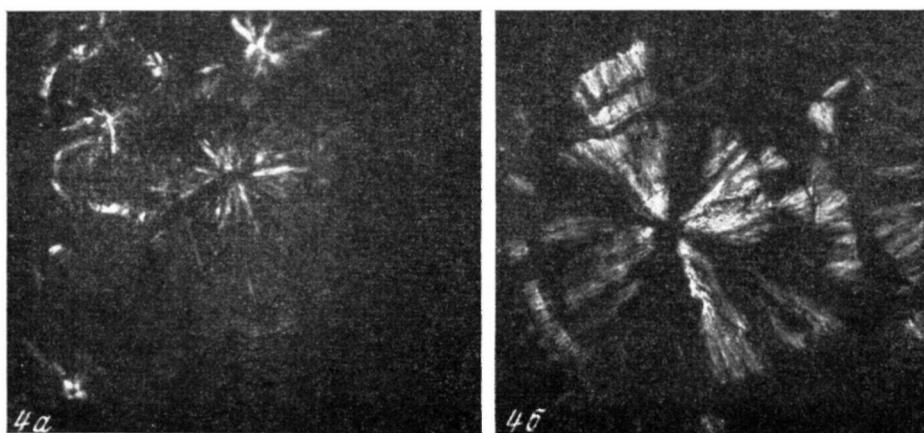


Рис. 4. Микрофотографии разрушения сферолитов образца 3 в результате механического (*a*) и теплового воздействия (*b*) при 120° ($\times 300$):
a — разрушение по радиусу сферолита; *b* — кольцеобразное разрушение

Использовали ПП типа Моплен, содержащий 20% атактической фракции. Для получения образцов ПП с различной надмолекулярной структурой применяли различные режимы термообработки. Расплав ПП при 200° выдерживали в течение 20 мин., затем понижали температуру со скоростью 0,7 град/мин до температуры, при которой происходила кристаллизация полимера $T_{\text{кр}}$. Образец 1 кристаллизовали при ~ 120 , образец 2—134, образец 3 — при 150° . Время выдержки $T_{\text{кр}}$ для всех образцов составляло 4 часа. От температуры кристаллизации до комнатной температуры образцы охлаждали со скоростью 1 град/мин. Образец 4 закаливали охлаждением в жидким азоте.

Исследование структурных изменений в результате механических воздействий проводили на металлографическом микроскопе МИМ-7. Рентгенограммы образца 2 сняты на установке УРС-50. Фотометрирование рентгенограмм выполнено на микрофотометре МФ-4 с логарифмическим преобразователем.

Испытания проводили на резонансном вибраторе конструкции Проблемной лаборатории физики полимеров МГПИ им. В. И. Ленина [3] в температурном интервале 20 — 150° . Образец выдерживали при температуре опыта в течение 10 мин., затем накладывали переменное механическое поле. По истечении 2 мин. определяли резонансную частоту образца при данной температуре и рассчитывали значение динамического модуля и тангенса угла механических потерь по формулам, приведенным в [3].

На рис. 1 представлены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ для 4 образцов ПП. Для образцов 1—3, кроме широко известных областей релаксации [4—6] при температуре стекловидения и температуре плавления, был обнаружен еще один максимум механических потерь при температуре на 50 — 70° ниже температуры плавления $T_{\text{пл}}$. Для образцов полиэтилена и полиамидов [7, 8] также был обнаружен максимум потерь, но он расположен в непосредственной близости от $T_{\text{пл}}$. Этот максимум объясняют подвижностью сегментов цепей на границе кристаллит — аморфная часть. Вероятно, в этом случае наблюдаемое явление связано со ступенчатым плавлением полимера.

Положение обнаруженного нами максимума на температурной шкале (рис. 1, б) зависит от $T_{\text{кр}}$. Образец 1 обнаруживает максимум при 100° , образец 2 — при 107° , образец 3 — при 120° . Частоты, соответствующие каждому максимуму, имеют следующие значения: образец 1—39, образец 2—120, образец 3—176 Гц. Для образца 4 максимум не наблюдался (рис. 1, а).

Высота максимума также изменяется в зависимости от $T_{\text{кр}}$. Для образца 1 высота максимума больше, чем для образцов 2 и 3. Следует отметить, что положение максимума на температурной шкале изменяется с частотой. Для данного образца ПП с повышением частоты максимум потерь перемещается в сторону более высоких температур. Рассчитанные значения динамического модуля различны: для образца 3 при комнатной температуре $E = 200$, для образца 1—260 кГ/см².

После проведения измерений в температурном интервале от 20° до температуры, соответствующей максимуму механических потерь, образ-

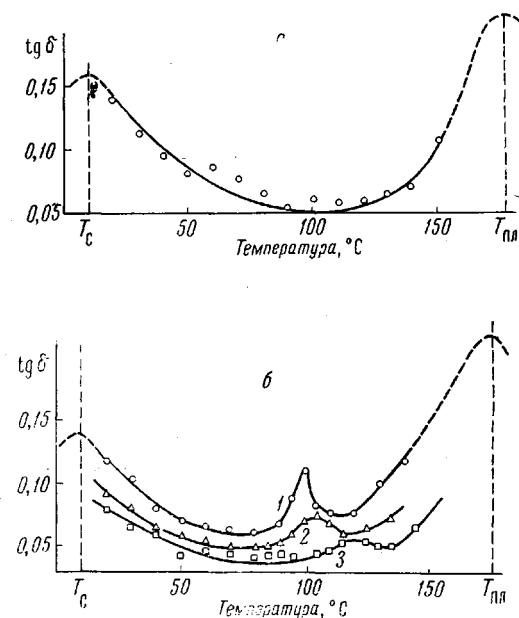


Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь для закаленного образца (а) и отожженных образцов (б) полипропилена:

1 — образец 1; 2 — образец 2; 3 — образец 3

цы, закаляли и исследовали их структуру. На рис. 2, *a* — *e* приведены микрофотографии структуры ПП в области зажима образца, где образец подвергали лишь тепловому воздействию от комнатной до 100, 107 и 120°, соответственно. На рисунке видны хорошо выраженные крупные сферолитные структуры, размер которых не изменялся с изменением температуры. Участок образца, который совершил вынужденные колебания, так же сохранял структуру при нагревании вплоть до температуры, где проявляется максимум механических потерь. Структура этого участка образца (его незашемленной части) резко изменяется при температуре максимума механических потерь (100, 107 и 120°). На рис. 2, *г* — *е* видны более мелкие сферолиты, что, по-видимому, свидетельствует о рекристаллизации ПП.

Фотометрирование рентгенограмм образца 2 показало, что наблюдается уширение дифракционных линий примерно на 25%, т. е. процесс рекристаллизации образца в результате механического воздействия сопровождается уменьшением размеров структурных элементов сферолитов. При дальнейшем измерении выше температуры, соответствующей максимуму механических потерь, не наблюдалось каких-либо изменений структуры.

Когда крупносферолитные структуры помещаются в механическое поле, по-видимому, имеет место накопление и неравномерное распределение внутренних напряжений, а при достижении определенной температуры происходит перестройка структуры, приводящая к образованию более мелких надмолекулярных структур.

Таким образом, при определенных температурах, значения которых зависят от T_{kp} образца, на кривой тангенса угла механических потерь в очень узком интервале температур появляется максимум, обусловленный увеличением подвижности отдельных структурных элементов сферолитов. Температура, при которой имеет место процесс рекристаллизации, совпадает с положением на температурной шкале максимума механических потерь.

На рис. 3, *а* — *в* показаны микрофотографии, полученные с разных участков образца, закристаллизованного при 150°, последовательно от места зажима до участка, где имела место пучность волны, идущей вдоль образца. Следовательно, под действием знакопеременной силы рекристаллизация происходит преимущественно в участках образца, подвергнутых наибольшей деформации.

Максимум механических потерь для образца 3 является более размытым по сравнению с максимумами для образцов 1 и 2. По-видимому, он соответствует более широкому распределению времен данного релаксационного процесса, связанного с подвижностью целого ряда структурных элементов. При наблюдении за изменением структур при вынужденных механических колебаниях удалось заметить, что происходит разрушение крупных сферолитов путем прорастания трещин как через центр, так и по концентрическим окружностям (рис. 4, *а*, *б*). В этом случае от крупного сферолита отделяются участки кольцеобразной формы. Осколки сферолитов обладают подвижностью и все больше измельчаются в результате наложения переменного механического поля, вызывающего вынужденные колебания образца.

Выводы

У полипропилена обнаружен максимум механических потерь, обусловленный подвижностью структурных элементов надмолекулярных образований полимера в результате наложения механического поля. Установлена связь температурного положения этого максимума с условиями кристаллизации образца.

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 4, 738, 1962.
2. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 630, 1964.
3. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. А. Демишиев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
4. A. S. Sauer, K. A. Wall, J. Appl. Phys., 29, 1355, 1958.
5. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717, 1958.
6. L. T. Muus, N. G. McCrum, F. C. McGrew, SPE Journal, 15, 368, 1959.
7. K. Tsuge, H. Enjoji, H. Terada, Y. Ozawa, J. Polymer Sci., 1, 270, 1962.
8. E. Passaglia, SPE Transaction, 34, 169, 1964.

УДК 678.743 : 678.01 : 53

ИЗУЧЕНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова,
Л. О. Бунина*

В настоящее время имеется ряд работ [1—3] по изучению механизма пластификации поливинилхлорида (ПВХ) нитрильными каучуками (СКН). Как показано в работах [1—2], при такой пластификации возникают привитые сополимеры за счет взаимодействия функциональных групп макромолекул ПВХ и СКН. Для получения дополнительной информации о процессе пластификации ПВХ может быть использован акустический метод. В связи с этим нами были изучены динамические механические свойства системы ПВХ — СКН-40 при концентрациях — 0—100 вес. ч. СКН-40 на 100 вес. ч. ПВХ и в интервале температур от —100 до 100°.

Экспериментальная часть

Использовали ПВХ марки С, полученный методом сусpenзационной полимеризации с плотностью $\rho = 1,4 \text{ г}/\text{см}^3$ при 20° и бутадиенакрилонитрильный каучук СКН-40. В качестве стабилизаторов и других добавок были использованы углекислый свинец (2,5 вес. ч.), стеарат кальция (3 вес. ч.), газовая сажа (0,5 вес. ч.). Образцы готовили следующим образом: ПВХ смешивали со стабилизаторами в лабораторной шаровой мельнице в течение 2 час.; совместную пластикацию ПВХ и СКН проводили на вальцах при 130—140° в течение 20 мин.; затем вальцованные листы формировали на гидравлическом прессе при 150—160° и давлении 100 кГ/см² в течение 15 мин.

Изучение динамических механических свойств проводили на приборе резонансного типа [4], который был нами несколько модернизирован, на частотах 50—250 гц. Температуру измеряли термопарой медь — константан при помощи зеркального гальванометра М-17/4 и потенциометра постоянного тока Р-306 с точностью 0,1°.

Результаты опытов и их обсуждение

Ранее мы показали [5], что при измерениях на приборе резонансного типа кроме динамического модуля E' можно измерять скорость звука

$$C = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} = \frac{4\pi^2 l^2}{(1,875)^2 d} \sqrt{3} \cdot v_p, \text{ где } l \text{ -- длина образца, } d \text{ -- его толщина,}$$

v_p — резонансная частота. Было показано также, что скорость продольных звуковых волн в полимере линейно зависит от температуры. Динамические свойства композиций ПВХ с нитрильными каучуками изучены мало [6]. На рис. 1 представлены результаты измерений скорости звука и ко-