

Выводы

1. Исследована кинетика термо- и металлооксидной вулканизации хлоропреновых каучуков.

2. Показано, что сшивание при термо- и металлооксидной вулканизации хлоропреновых каучуков происходит не только за счет аллильного хлора.

3. Сшивание по схеме диенового синтеза или отсутствует или не играет существенной роли при вулканизации.

Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
4 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 31.
2. P. Kovacs, Industr. and Engng Chem., 47, 1090, 1955.
3. D. E. Andersen, R. G. Arnould, Industr. and Engng Chem., 45, 2727, 1953.
4. В. Гофман, Вулканизация и вулканизирующие агенты, изд-во «Химия», 1968, стр. 291.
5. Э. О. Ажанджан, Л. Г. Мелконян, Арм. химич. ж., 20, 98, 1967.
6. И. П. Черенюк, Г. А. Блох, Изв. ВУЗов, Технология легкой пром.-сти, 1966, № 4, 63.

УДК 678.742:53

ПЕРЕОРИЕНТАЦИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЛИЭТИЛЕНА

В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

Ориентированные кристаллические полимеры обладают резкой анизотропией всех физико-механических свойств, обусловленной, прежде всего, ориентацией макромолекул вдоль оси растяжения. Большинство результатов структурных исследований показывают, что в процессе растяжения возникает ориентированная надмолекулярная структура, состоящая из параллельных длинных фибрилл, вытянутых вдоль направления оси ориентации. Каждая фибрилла состоит из областей с различной плотностью — кристаллитов и аморфных участков, чередование которых приводит к появлению большого периода.

Процесс переориентации заключается в растяжении ориентированных образцов в направлении, перпендикулярном к их оси текстуры. В результате процесса переориентации возникает новая ориентированная структура, ось текстуры которой лежит вдоль нового направления растяжения, т. е. под прямым углом к первоначальной оси ориентации. Изучение структурных изменений в процессе переориентации представляет большой интерес, поскольку в отличие от неориентированных образцов известна структура исходного образца, в котором все макромолекулы и фибриллы ориентированы в одном направлении.

Процесс переориентации с помощью рентгеновской дифракции впервые изучался Хендусом [1]. В недавно проведенной работе [2] изучалась переориентация образцов, отожженных после первоначального растяжения. Исходя из того, что в результате вторичной вытяжки возникает малоугловой рефлекс, соответствующий большому периоду, меньшему, чем у исходного образца, авторы пришли к выводу, что в результате переориентации происходит разрушение исходной структуры и возникновение новой ориентированной структуры. В работе [3] были изучены структурные изменения на уровне оптической микроскопии. Исследовались также механические характеристики образцов в процессе переориентации [4]. Все исследования проводились с образцами ориентированного полиэтилена.

Цель данной работы — изучение процесса переориентации с помощью рентгенографии в больших и малых углах. С помощью дифракции в больших углах определяются изменения в ориентации макромолекул и кристаллитов, малоугловая дифракция используется для изучения изменений системы больших периодов в процессе вторичной вытяжки.

Результаты и их обсуждение

Исходными образцами при изучении процесса переориентации служили ориентированные пленки полиэтилена высокого давления, полученные растяжением изотропных образцов на 500—700% при комнатной температуре. Растяжение в перпендикулярном направлении проводили также при комнатной температуре. Таким образом, как первичное, так и вторичное

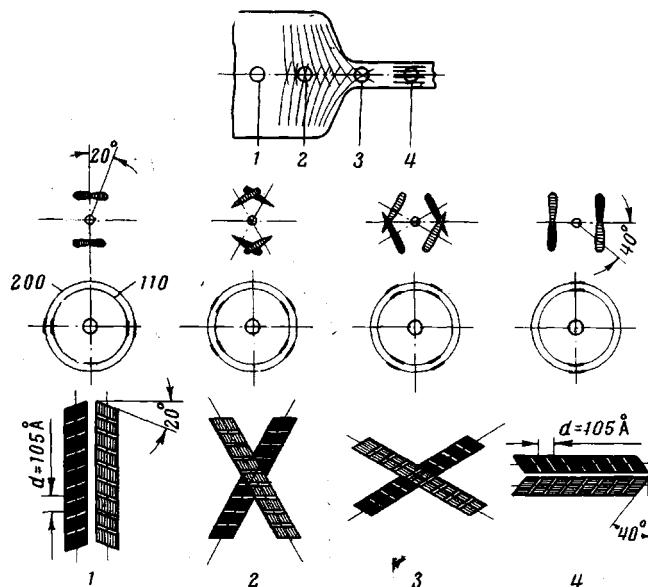


Рис. 2. Схемы образца, малоугловых и широкоугловых рентгенограмм и структурные модели, иллюстрирующие процесс переориентации (цифры 1, 2, 3 и 4 соответствуют а, в, д и е на рис. 1)

растяжение проводили при одной и той же температуре. С помощью микропучка рентгеновых лучей были получены рентгенограммы с различных участков образца, начиная с исходного ориентированного образца и кончая областью, ориентированной в перпендикулярном направлении. Рентгенограммы были получены с одной пленки. С помощью специальной камеры [5] одновременно получали рентгенограммы в больших и малых углах. Наиболее типичные из полученных рентгенограмм приведены на рис. 1. На рис. 2 показаны участки, в которых производили рентгеновскую съемку, приведены схемы рентгенограмм в малых и больших углах и фибрillлярные модели, объясняющие преобразование структуры при переориентации.

Рассмотрим сначала рентгенограммы в больших углах. Как видно из рис. 1, а, исходный образец обладает с-текстурой кристаллитов. На фотографии видны экваториальные рефлексы hko , расположенные вдоль одной линии, перпендикулярной к оси текстуры. По мере увеличения поперечной вытяжки происходит постепенное расщепление этих рефлексов, и вместо одной экваториальной линии из рефлексов hko возникают две, расположо-

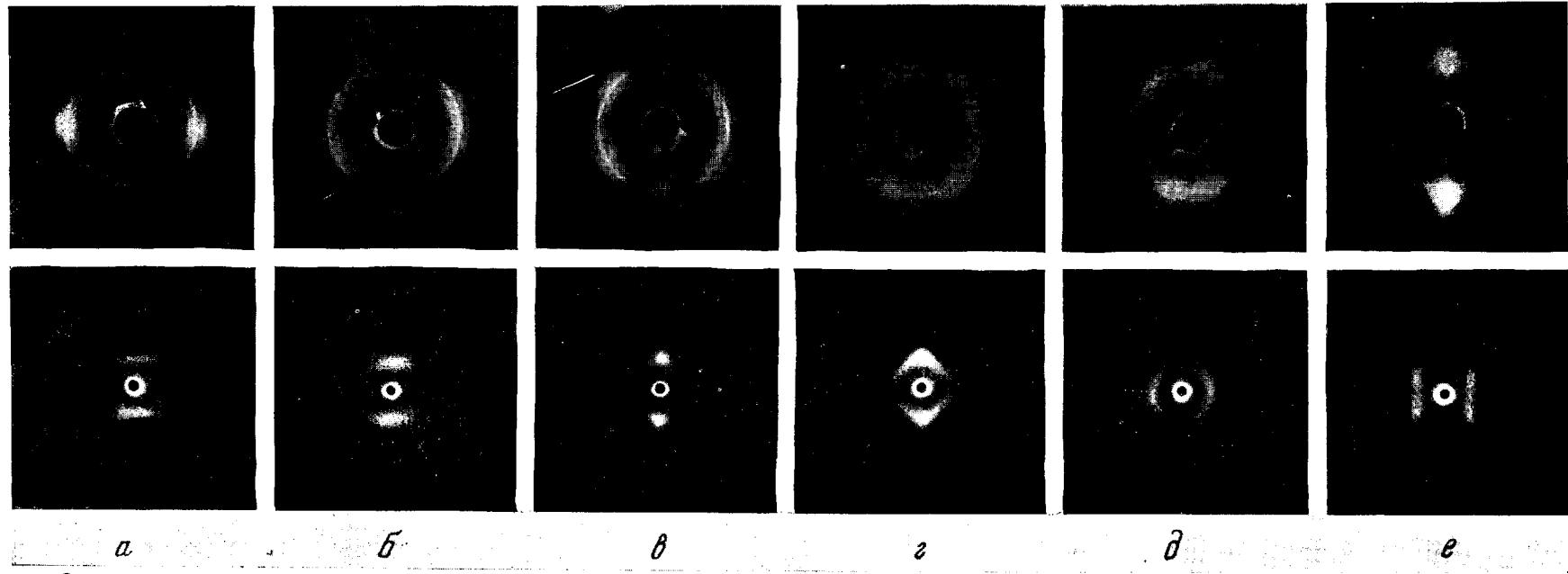


Рис. 1. Рентгенограммы в больших и малых углах, снятые с различных участков переориентированного образца:
а — исходная часть образца; е — переориентированный образец; б - д — промежуточные стадии переориентации

женные под углом друг к другу (рис. 1, 2). Таким образом, вместо одной с-текстуры возникают две с-текстуры кристаллитов, оси текстуры которых находятся под углом друг к другу. По мере поперечного растяжения угол между ними сначала увеличивается (рис. 1, б—г, рис. 2(2)), а затем они начинают постепенно сближаться (рис. 1, д, рис. 2(3)). В результате из двух с-текстур образуется одна новая с-текстура, ось которой ориентирована под прямым углом к первоначальной оси ориентации.

Аналогичные изменения наблюдаются и на малоугловых рентгенограммах. В исходном образце ориентированный большой период соответствует четырехточечной малоугловой рентгенограмме (рис. 1, а). Затем, в начале растяжения, происходит расщепление исходного малоуглового рефлекса на две системы рефлексов, оси которых направлены так же, как оси большеглавовых рефлексов. В результате постепенного перемещения рефлексы передвигаются на новое место и образуют ориентированный четырехточечный рефлекс, соответствующий новой оси ориентации. Таким образом, картины дифракции в больших и малых углах показывают, что при поперечном растяжении исходная ориентированная фибриллярная система делится на две подсистемы. Внутри этих подсистем полностью сохраняется как молекулярная ориентация, так и большие периоды вдоль фибрилл. При дальнейшем растяжении угол между осями ориентации этих подсистем уменьшается. В конце они сливаются друг с другом и образуют ориентированную систему, ось текстуры которой занимает новое положение.

Отметим ряд особенностей в перемещении фибрилл, которые выявляются при анализе малоугловых рентгенограмм. Четырехточечная исходная рентгенограмма объясняется наклонной огранкой кристаллитов, входящих в состав фибрилл [6]. При поперечном растяжении образца четырехточечная рентгенограмма делится на две двухточечные, соответствующие двум фибриллярным подсистемам. Двухточечная рентгенограмма показывает, что система обладает плоскостной ориентацией кристаллитов, а грани кристаллитов примерно параллельны друг другу [6]. Следовательно, в каждую подсистему входят фибриллы только с определенной огранкой кристаллитов. Перемещение фибрилл приводит к тому, что двухточки вначале как бы наезжают друг на друга, а затем меняются местами. Весь этот процесс схематически изображен на рис. 2. В процессе переориентации угол между огранкой кристаллитов и осью фибриллы несколько увеличивается. Это происходит, очевидно, вследствие процессов скольжения, происходящих при растяжении [7].

Таким образом, весь процесс поперечной вытяжки, происходящей при комнатной температуре, можно представить себе как постепенную переориентацию фибрилл, вдоль которых направлены оси макромолекул. В процессе перемещения внутреннее строение фибрилл почти не изменяется.

Выводы

1. Проведено изучение процесса переориентации образцов полиэтилена при комнатной температуре.

2. Анализ рентгенограмм в больших и малых углах показывает, что в процессе поперечной вытяжки исходная фибриллярная система делится на две подсистемы, которые постепенно поворачиваются и образуют систему, ориентированную в поперечном направлении.

3. В процессе растяжения почти не изменяется внутреннее строение фибрилл. Сохраняется ориентация макромолекул относительно оси фибриллы и величина большого периода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Hendus, Kolloid-Z., **165**, 32, 1959.
 2. В. С. Куксенко, С. Низамидинов, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., **A9**, 2352, 1967.
 3. Л. И. Надарейшили, Т. П. Маградзе, Высокомолек. соед., **A10**, 1198, 1968.
 4. A. Keller, J. G. Rider, J. Mater. Sci., **1**, 389, 1966.
 5. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
 6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **A12**, № 9, 1970.
 7. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 353, 1967.
-

УДК 541.(64+128)

КАТАЛИЗАТОРЫ ТРИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОДИЕНДИОЦИАНАТОВ

*В. Н. Андреев, Г. Н. Петров, Л. Я. Раппопорт,
Ф. С. Коган, Е. П. Щипкова*

Структурирование олигомеров с концевыми изоцианатными группами под воздействием катализитической системы трет.амин — эпоксидное соединение является перспективным методом получения эластомеров [1, 2].

Бейтхманом [3] было высказано предположение, что тримеризацию изоцианатов вызывает катализатор на основе трет.амина и эпоксидного соединения, образующийся в присутствии следов воды, содержащихся в исходных компонентах.

**Характеристика продуктов взаимодействия равномолярных количеств
ДМБА, ФГЭ и воды**

Показатели	Температура опыта, °С				
	фракции			(не фракционирован)	(не фракционирован)
	1	2	3		
Концентрация амина, моль/кг	0,93	1,43	2,6	1,0	1,04
n_D^{25}	1,5580	1,5618	1,5426	1,5542	1,5579
d_4^{20}	1,2100	—	—	1,2044	1,1604
Степень полимеризации по аминному числу	6,0	3,5	1,5	5,5	5,5

Нами показано, что тримеризация олигодиендиизоцианатов с образованием триизоциануратных циклов вызывается не смесью двух компонентов (трет.амин + эпоксидное соединение), а продуктом их взаимодействия, образующимся в присутствии специально вводимой воды.

Были получены и охарактеризованы продукты взаимодействия эквимолярных количеств диметилбензиламина (ДМБА), фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и воды. При взаимодействии указанных трех компонентов наблюдали полное исчезновение эпоксидных групп, уменьшение количества «свободной воды» и сохранение практически постоянным количества амина. На ИК-спектрах отмечено появление полосы поглощения гидроксильных групп. Некоторые из полученных продуктов взаимодействия были