

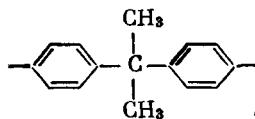
исследовавшихся полимеров ОКМ концентрация главных цепей отличается незначительно, поэтому различие в вязкоупругом поведении в данном случае определяется в основном различием в природе олигомерного блока. Гибкость олигомерного блока возрастает в ряду ОКДФПМ < ОКБМ < ОКДЭМ.

Возникновение β -перехода, вероятно, обусловлено размораживанием движения группы $\cdots \text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}} \cdots$, являющейся звеном главной цепи. Из-



вестно [3], что β -переход в случае линейных полимеров алкилметакрилатов лежит в интервале 25—35° (при частоте 1 Гц), что довольно близко к полученным нами значениям (таблица). Некоторый сдвиг максимумов по температуре, вероятно, вызван увеличением жесткости полимерной матрицы за счет спшивания.

α -Переход, по-видимому, связан с сегментальным движением главных цепей, включающим и движение боковых подвесков, с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура α -перехода есть, таким образом, температура стеклования T_c . Наивысшее значение T_c в случае полимера ОКДФПМ обусловлено наличием в олигомерном блоке громоздкой, с высоким потенциальным барьером вращения, группы



Выводы

Показано влияние природы олигомерного блока олигокарбонатметакрилатов на релаксационные свойства их полимеров.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Миренская, Е. С. Алимшиева, Высокомолек. соед., А13, 2676, 1971.
2. I. Plazek, M. N. Vrancken, J. W. Bergé, Trans. Soc. Rheol., 2, 9, 1958.
3. N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, John Wiley and Sons, London — New York — Sydney, 1967, p. 255.

УДК 541.64 : 543.422.4 : 539.26

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*M. С. Акутин, А. Н. Шабадаш, З. И. Салина,
В. А. Голубев, Н. П. Бессонова*

Ранее было показано [1], что введение в полипропилен (ПП) до 10% термоэластопласта — блок-сополимера стирола и бутадиена (ТЭП) приводит к получению технологически совместимой системы, характеризующейся улучшением ударной вязкости, морозостойкости, увеличением относительного удлинения при сохранении теплостойкости (при этом кривая зависи-

ности относительного удлинения от состава смеси проходит через максимум в случае смеси, содержащей 10% ТЭП).

С целью изучения морфологических особенностей смесей ПП + ТЭП исследовали их поведение в процессе деформации рентгенографическим методом и методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования был применен изотактический ПП с индексом расплава 0,32 $\text{г}/10 \text{ мин}$. с содержанием атактической фракции 0,15%, золы 0,056% и ПП, модифицированный ТЭП, содержащим 41% связанного стирола. Модификацию проводили в процессе экструзии. Исследовали композиции, содержащие 5, 10 и 15% ТЭП.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Хильгер Н-800 на призме из NaCl в поляризованном свете. Образцы деформировали на специально сконструированной к спектрофотометру приставке, позволяющей получать одновременно со спектром графическую зависимость между нагрузкой и удлинением.

Образцы для исследования готовили прессованием при 190° и давлении 100 кГ/см^2 со скоростью охлаждения 3 град/мин . Поскольку для спектроскопических исследований необходимы тонкие пленки, на которых не удалось при комнатной температуре получить достаточную степень ориентации, вытяжку образцов проводили при 130° со скоростью 1 мм/мин на 150% (при небольших скоростях возможно более полное развитие ориентации [2]). Чтобы максимально исключить релаксационные процессы, снятие спектров вытянутых образцов проводили при комнатной температуре во время деформации со скоростью 3 мм/час . При этом не наблюдали увеличения дихроического отношения во время снятия спектра.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре УРС-50и с напряжением трубы 30 kV , K_α -излучением меди, длиной волны 1,54 \AA . Кривые азимутального распределения интенсивности рефлекса 110 снимали на дифрактометре ДРОН с трубкой ВСВ-9.

Результаты и их обсуждение

В результате рентгенографических исследований недеформированных образцов установлено, что ПП в процессе смешения сохраняет основные параметры кристаллической решетки. Рентгенограммы смесей имеют такие же четкие максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям, равным 6,3; 5,25; 4,85; 4,2 и 4,0 \AA , как и у исходного ПП, и совпадают с литературными данными [3]. Введение ТЭП до 10% не уменьшает степени упорядоченности ПП. Картина рентгеновской дифракции практически не меняется. С увеличением содержания ТЭП выше 10% степень упорядоченности уменьшается, но межплоскостные расстояния не меняются, это свидетельствует о том, что изменения, происходящие в структуре ПП, осуществляются на надмолекулярном уровне.

На рис. 1 представлена зависимость дихроического отношения от состава смеси для полосы поглощения 842 см^{-1} (кривая 1), связанной с конформационной упорядоченностью ПП, и полосы 696 см^{-1} (кривая 2), характерной для внеплоскостных колебаний бензольного кольца ТЭП [4]. Из рисунка видно, что при одной и той же степени вытяжки дихроическое отношение полосы ПП проходит через максимум при содержании 10% ТЭП. Аналогичная зависимость наблюдалась нами для полос 998 и 1168 см^{-1} , связанных с конформационной упорядоченностью в ПП [4]. Из рисунка видно также, что при добавлении 5% ТЭП полистирольные звенья более упорядочены, чем в самом ТЭП, это проявляется в увеличении дихроического отношения для полосы 696 см^{-1} . При увеличении количества ТЭП в смеси выше 10% дихроическое отношение падает и приближается к исходному ТЭП.

Ранее было показано [1], что введение в ПП до 10% ТЭП приводит к изменению сферолитной структуры, дальнейшее увеличение содержания ТЭП в смеси способствует созданию неравномерной по размерам сферолитной структуры. Прохождение дихроического отношения через максимум при 10% содержания ТЭП в смеси объясняется увеличением подвижности

структурных образований в ПП. Мелкие и однородные сферолиты легче перестраивают свою структуру в направлении оси вытяжки.

Результаты, полученные методом ИК-спектроскопии в поляризованном свете, хорошо согласуются с результатами рентгенографических исследований. Известно, что степень ориентации кристаллитов можно оценивать на основании результатов измерения азимутального распределения интенсивностей рефлексов. Мерой ориентации кристаллитов относительной оси текстуры может служить угол полуширины. На рис. 2 представлена зависимость угла полуширины кривой азимутального распределения интенсивностей рефлекса 110 ($6,3 \text{ \AA}$) от состава. Можно заметить, что наименьший

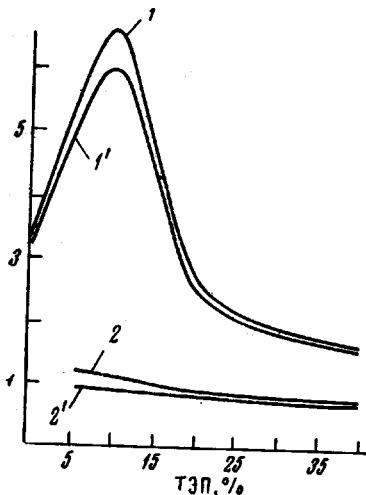


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость дихроического отношения D от содержания ТЭП (см. текст)

Рис. 2. Зависимость угла дезориентации ϕ от состава смеси

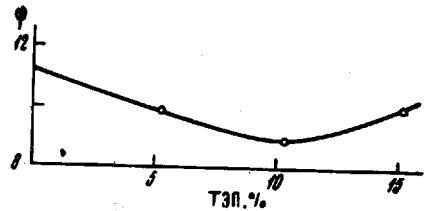


Рис. 2

угол наблюдается у композиции, содержащей 10% ТЭП, что соответствует наибольшей степени ориентации.

На рис. 1 (кривые 1' и 2') представлена также зависимость дихроического отношения от состава смеси для полос 842 и 696 см^{-1} после релаксации при комнатной температуре в течение двух месяцев. Из рисунка видно, что для полосы 842 см^{-1} при содержании 10% ТЭП в смеси наблюдается большее падение дихроического отношения. Это, вероятно, объясняется большей подвижностью надмолекулярных структур ПП, а также действием ТЭП, который стремится развернуть полипропиленовые цепи в первоначальное положение. Дихроическое отношение полосы 696 см^{-1} показывает, что ТЭП после релаксации приближается к дихроизму ТЭП в свободном состоянии.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать следующее заключение о морфологических особенностях модифицированного ПП: в смесях, содержащих до 10% ТЭП, в результате большей подвижности структурных образований наблюдается большая ориентация полипропиленовых цепей, причем, вероятно вследствие поверхностного взаимодействия полистирольных звеньев со структурными образованиями ПП осуществляется совместная ориентация ПП и ТЭП. Дальнейшее увеличение содержания ТЭП в смеси приводит к участию в деформации в первую очередь его самого, в результате чего уменьшается ориентация полипропиленовых звеньев.

Выводы

Во всех изучаемых системах термоэластопласт (ТЭП) располагается лишь между сферолитами, вызывая измельчение структур при содержании до 10%. Это приводит к изменению физико-механических свойств модифи-

цированного полипропилена (ПП). При низких температурах ответственным за прочностные свойства является ТЭП, в результате чего улучшается морозостойкость и ударная вязкость, при повышении температуры ответственным за прочностные свойства становится ПП, что приводит к возрастанию относительного удлинения при сохранении теплостойкости ПП.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
12 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутина, З. И. Салина, Б. В. Андрианов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 61, стр. 229.
2. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, изд-во «Высшая школа», 1966.
3. В. Е. Гуль, В. В. Корвига, А. М. Вассерман. Докл. АН СССР, 146, 3, 1962.
4. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 3, 1967.

УДК 541.64 : 678 : 675'523'46

СИНТЕЗ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

В. И. Логунова, Л. Б. Соколов

Ранее при синтезе полiamидов из дигалогенангидридов карбоновых кислот воду всегда применяли в качестве одной из фаз гетерогенной системы, которую отделяли от зоны реакции полимерообразования или применением несмешивающихся с водой растворителей или же высаливателей в случае растворителей, смешивающихся с водой. При изучении некоторых из таких систем было высказано предположение [1], что при проведении реакции между диаминами и галогенангидридами кислот в водно-органических смесях вода играет двойную роль — гидролизующего и одновременно значительно ускоряющего реакцию ацилирования агента. Этим, а также увеличением растворимости, объясняется рост молекулярного веса полиметафениленизофтalamida при синтезе в двухфазной системе тетрагидрофуран (ТГФ) — вода — Na_2CO_3 с увеличением содержания воды в органической фазе [1].

Значительное ускорение реакции ацилирования аминов галогенангидридами в присутствии больших количеств воды было показано на примере реакции анилина и дифторангидрида изофталевой кислоты (ФАИК) в различных смесях ТГФ с водой [2], при этом скорость гидролиза ФАИК увеличивается несколько меньше, чем скорость ацилирования.

Таким образом, реальной является возможность получения некоторых полiamидов на основе дигалогенангидридов в гомогенных водно-органических средах.

В данной работе изучали особенности синтеза полiamидов в водно-органических системах, которые были гомогенными, по крайней мере, в начальный момент образования полимера при широком варировании количества воды.

Результаты и их обсуждение

Было изучено влияние содержания воды в водно-органических смесях на удельную вязкость полигексаметиленизофтalamida (ПГИА) при синтезе его из ФАИК и гексаметилендиамина (ГМДА). В качестве органической компоненты использовали полностью смешивающиеся с водой ТГФ, диоксан и ацетон. Из результатов, представленных на рис. 1, *a*, видно, что до определенного предела (5—10% воды в системе) удельная вязкость полимера возрастает и (для смесей ТГФ и диоксана с водой) остается высокой в присутствии больших количеств воды. Так, если в сухом диоксане (0,03% влаги) удельная вязкость ПГИА 0,3, то в смеси диоксан — вода (90: 10) — 1,1, а в смеси диоксан — вода (80: 20) она составляет 0,7. Как