

водит к существенному изменению сегментальной подвижности в цепи полимера и, следовательно, к резкому изменению скорости процесса перехода $\gamma' \rightarrow \alpha$. При температурах же выше 110—120° сегментальная подвижность резко растет с увеличением температуры, что наблюдается в виде увеличения эффективной энергии активации процесса.

Выводы

Исследована кинетика образования α -структуры в пленке ПК-4 при термической обработке. Найдены эффективные константы скоростей и энергия активации γ' — α -перехода в области 170—200°.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Vogelsong, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
2. E. M. Bradbury, A. Elliott, Polymer, 4, 47, 1963.
3. Э. Э. Торнау, А. Н. Мачюлис, Труды АН ЛитССР, Б4(56), 117, 1969.
4. Ch. Ruscher, V. Grobe, H. Versaumler, Faserforsch. und Tekstiltechn., 12, 214, 1961.
5. А. Н. Мачюлис, А. В. Квиклис, А. А. Жечюс, Физ.-химич. механ. материалов, 5, 962, 1969.
6. J. Rubin, R. D. Androws, Polymer Engng and Sci., 8, 302, 1968.
7. А. Н. Мачюлис, А. В. Квиклис, Э. Э. Торнау, В. С. Маркин, Ю. В. Мойсеев, Г. Е. Заикова, Труды АН ЛитССР, Б4(63), 151, 1970.
8. А. Н. Мачюлис, Диссертация, 1969.
9. W. Wegner, Chemieforsch., 1966, N 38, 632.
10. Л. Л. Фомина, Т. В. Михальцева, Пласт. массы, 1970, № 9, 55.

УДК 541.64:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРОЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО БЛОКА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

*А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева,
М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин*

Ранее было обнаружено [1], что процесс полимеризации олигомеров проходит через стадию образования надмолекулярных структур.

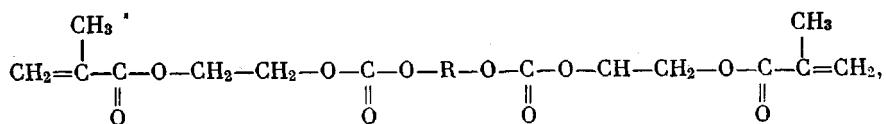
При исследовании кинетики полимеризации олигоэфирокрилатов было высказано предположение [2], что пространственно-сплитые полимеры на основе олигоэфирокрилатов по своей структуре представляют собой набор трехмерных агрегатов, в которых звенья макромолекул пространственно связаны между собой химическими связями, а сами агрегаты могут быть соединены как химическими, так и ван-дер-ваальсовыми или водородными связями.

Было показано [2], что при заданных условиях отверждения, числе и типе концевых групп механические свойства отверженных олигоэфирокрилатов определяются в основном природой олигомерного блока, связывающего полиметакрилатные цепи в пространственно-сплитую структуру.

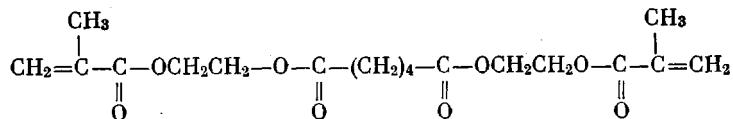
В данной работе исследовали влияние строения олигомерного блока * полимеров на основе бис-(α , ω -метакрилоксиэтиленкарбонатов) некоторых

* Олигомерным блоком в данном случае мы называем часть молекулы, заключенную между концевыми двойными связями.

гликолей (этилен-, диэтилен- и бутиленгликолей), условно обозначенных ОКМ [3], общей формулы



где $\text{R} = —(\text{CH}_2)_2 — (\text{ОКЭМ})$; $—(\text{CH}_2)_2 — \text{O} — (\text{CH}_2)_2 — (\text{ОКДМ})$;
 $—(\text{CH}_2)_4 — (\text{ОКБМ})$,
и α, ω -диметакрилат бис-(оксиэтилен)адипината (МЭА)



на характер надмолекулярной структуры и механические свойства сетчатых полимеров. МЭА был получен взаимодействием монометакрилового эфира этиленгликоля с дихлорангидридом адипиновой кислоты. Очистку МЭА проводили аналогично [4].

Полимеризацию ОКМ и МЭА осуществляли в изотермических условиях в присутствии окислительно-восстановительной системы: гидроперекись кумола (0,5%) и раствор V_2O_5 в трибутилфосфате (0,1%).

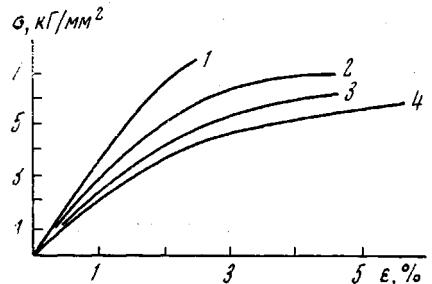


Рис. 1. Диаграммы растяжения полимеров с разным строением олигомерного блока: ПОКЭМ (1), ПОКДМ (2), ПОКБМ (3), ПМЭА (4)

Образцы для испытания на растяжение получали в литьевых формах, внутренняя часть которых для предотвращения адгезии была изготовлена из тefлона.

Отверждение образцов осуществляли по ступенчатому режиму: реакционную смесь, содержащую инициирующую систему, тщательно дегазировали, заливали в форму и выдерживали в ней сутки при 20°. Затем образцы извлекали из формы и термообрабатывали в течение 25–30 час. при 140 и 120° для полимеров ОКМ и МЭА соответственно.

Глубина превращения, по данным ИК-спектров, в полученных полимерах составляла 95–97%.

Испытание полимеров на растяжение проводили на машине фирмы «Инстрон» при 20° и скорости деформации $7—9 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

Структуру блочных образцов полимеров исследовали методом электронной микроскопии путем снятия углеродных реплик с поверхности сколов, подвергнутых предварительно кислородному травлению [1].

Результаты исследования механических свойств образцов приведены на рис. 1 и в таблице.

Полимеры ряда ОКМ отличаются друг от друга лишь длиной и гибкостью олигомерных мостиков. Увеличение длины олигомерного блока в ряду ОКЭМ < ОКДМ < ОКБМ приводит к росту деформации (рис. 1) при одном и том же напряжении. Прочность полимеров и модуль упругости возрастают в ряду ПОКБМ < ПОКДМ < ПОКЭМ (таблица).

При сравнении механических характеристик ПОКЭМ с его аналогом ПМЭА, в котором главные цепи и концентрации поперечных связей одинаковы с ПОКЭМ, но две карбонатные группы $—\text{O}—\text{C}—\text{O}—$ в олигомер-

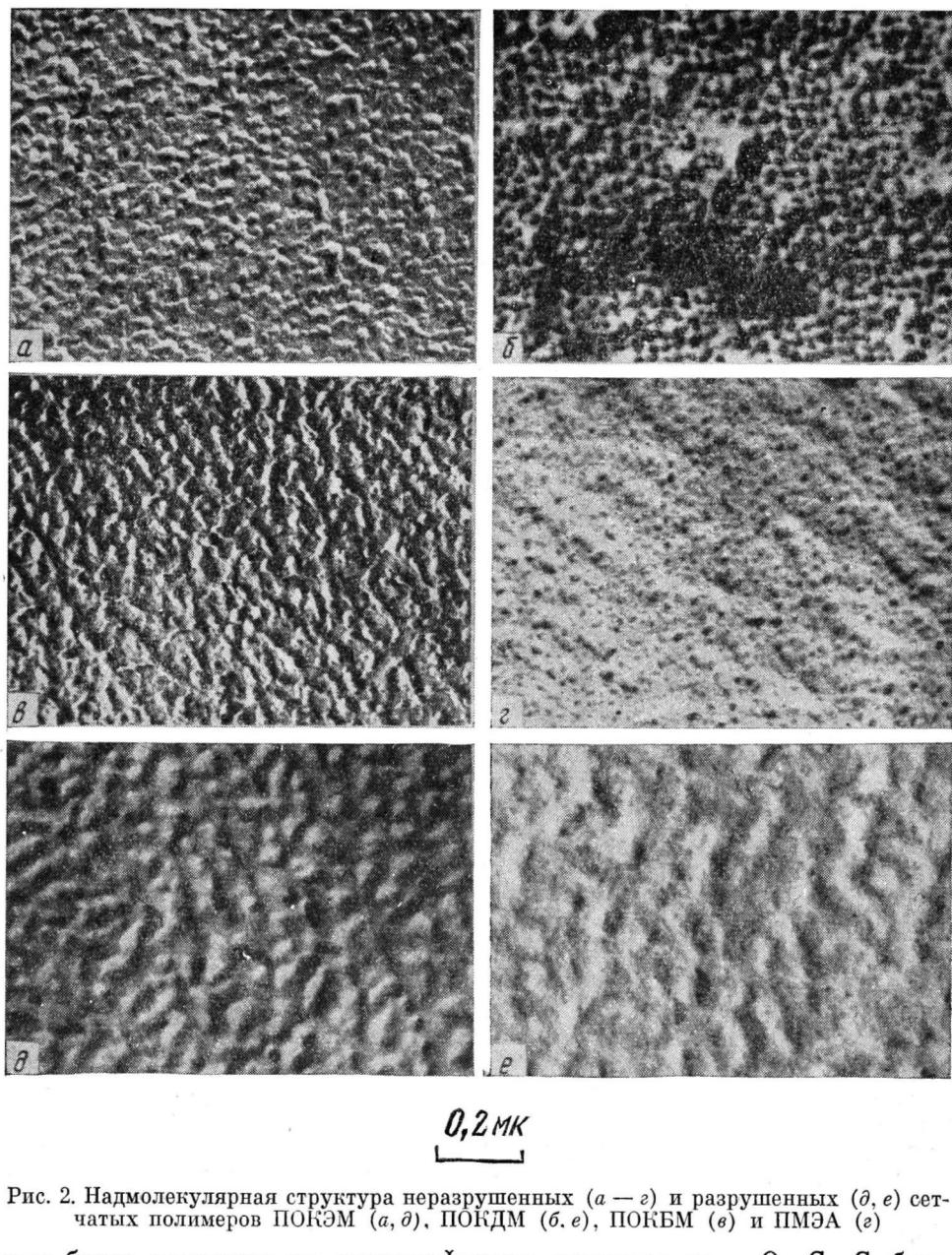


Рис. 2. Надмолекулярная структура неразрушенных (*a* — *е*) и разрушенных (*д*, *е*) сетчатых полимеров ПОКЭМ (*а*, *д*), ПОКДМ (*б*, *е*), ПОКБМ (*в*) и ПМЭА (*г*)

ном блоке заменены на сложноэфирные группировки $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$, было



обнаружено, что диаграмма растяжения ПМЭА расположена ниже, чем для ПОКЭМ (рис. 1). ПОКЭМ отличается от ПМЭА большими жесткостью, прочностью и модулем упругости (таблица).

Эта закономерность также наблюдалась при сравнении температур стеклования линейных алифатических полиэфиров с алифатическими поликарбонатами [5, 6].

Таким образом, в алифатическом ряду менее жесткими являются полимеры, содержащие не карбонатные, а сложноэфирные группы. Из сравнения ПОКДМ и ПОКБМ видно, что несколько более высокие значения прочности и модуля упругости наблюдаются для ПОКДМ.

Для выяснения причины специфического влияния строения исходных соединений на механические свойства сетчатых полимеров исследовали

надмолекулярную структуру тех же образцов. Из рис. 2 видно, что морфология структурных элементов и их размер существенно зависят от природы пространственно-сетчатого полимера. При этом заметное влияние на морфологию надмолекулярных образований оказывают длина и строение самого олигомерного блока.

В случае исследовавшихся полимеров, отличающихся только длиной олигомерного блока (ПОКЭМ и ПОКБМ), характерно наличие анизодиаметрических структурных элементов.

Для полимера ОКДМ, отличающегося от ПОКБМ наличием кислородного мостика и большей гибкостью цепи, наблюдается глобулярная структура с диаметром глобул около 300 Å и более плотной упаковкой струк-

Предельные деформационно-прочностные характеристики и плотность полимеров

| Полимер | Плотность d_{20} , г/см ³ | Прочность при растяжении σ_{\max} , кГ/мм ² | Деформация при растяжении ϵ_{\max} , % | Модуль упругости E , кГ/мм ² |
|---------|--|---|---|---|
| ПОКЭМ | 1,365 | 7,6 | 2,6 | 391 |
| ПОКДМ | 1,349 | 6,8 | 4,6 | 295 |
| ПОКБМ | 1,322 | 6,1 | 4,7 | 248 |
| ПМЭА | 1,250 | 5,8 | 5,6 | 206 |

турных элементов. Полимер МЭА в отличие от ПОКЭМ обладает глобулярной, более рыхлой, чем у ПОКДМ, структурой с размером глобул от 100 до 400 Å. Таким образом, приходим к выводу, что различия в диаграммах растяжения ПОКЭМ и ПМЭА обусловлены различным характером надмолекулярных образований.

Из полученных данных следует, что длина и строение олигомерного блока в случае рассматриваемых полимеров оказывают существенное влияние на морфологию надмолекулярных структур, определяя через последнее характер деформационно-прочностных свойств полимеров.

Можно предположить, что прочность и деформация полимеров на основе олигоэфиракрилатов определяются, главным образом, числом и природой химических связей, возникающих между надмолекулярными структурами.

В отличие от предельного значения напряжения, модуль упругости и относительное удлинение при растяжении более значительно зависят от морфологии надмолекулярных структур.

На рис. 2, *δ*, *e* представлены структуры полимеров, подвергнутых максимальному удлинению при растяжении, полученные методом реплик с поверхности сколов разрушенных образцов из ПОКЭМ и ПОКДМ, существенно различающихся по величине относительного удлинения.

Видно, что деформация образцов сопровождается изменением характера морфологии надмолекулярных образований, причем, по-видимому, имеет место разрыв химических связей между структурными элементами.

Из сравнения плотности полимеров (таблица) видно, что значение плотности падает в ряду ПОКЭМ > ПОКДМ > ПОКБМ > ПМЭА, коррелируя с описанными выше данными. Коэффициенты упаковки, вычисленные согласно [7], равны 0,701; 0,703; 0,699; 0,671 соответственно. Более рыхлая упаковка в случае ПМЭА (по сравнению с ПОКЭМ), возможно,

O
||
обусловлена большей длиной сложноэфирной группировки —C—C—O—
(4,92 Å) по сравнению с карбонатной —O—C—O— (4,74 Å).



Выводы

1. Исследовано влияние природы олигоэфиракрилатов на диаграммы растяжения и надмолекулярную структуру сетчатых полимеров на их основе.

2. Показано, что для исследовавшихся полимеров длина и строение олигомерного блока оказывают существенное влияние на морфологию надмолекулярных структур.

Для полимеров с жесткими цепями на основе бис-(α , ω -метакрил-оксиэтиленкарбоната) этиленгликоля (ПОКЭМ) и 1,4-бутиленгликоля (ПОКБМ) характерна структура из анизодиаметрических элементов. При введении в цепь кислородного мостика, увеличивающего гибкость цепи, наблюдается глобулярная структура.

3. Различный характер диаграмм растяжения ПОКЭМ и α , ω -диметакрилат-(бис-оксиэтилен)адипината (ПМЭА) обусловлен различной морфологией надмолекулярных образований: ПОКЭМ обладает анизодиаметрической структурой, ПМЭА — рыхлой глобулярной структурой.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
2. А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кефели, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967, стр. 85.
3. А. А. Берлин, Ю. М. Сивергин, Н. Л. Маршавина, Н. Б. Миренская, Т. Я. Кефели, Е. С. Алимпиева, Высокомолек. соед., А13, 2676, 1971.
4. А. А. Берлин, В. Т. Шашкова, Н. Б. Миренская, Ю. М. Сивергин, Т. Я. Кефели, Plaste und Kautschuk, 18, 12, 1971.
5. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958.
6. Г. Шнелл, Физика и химия поликарбонатов, изд-во «Химия», 1967.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., А12, 494, 1970.

УДК 541.64 : 547.345

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИЭТИЛСИЛИЛАЛКАДИЕНОВ

*К. А. Макаров, Т. К. Соловьева, И. Н. Ткачук,
А. Ф. Николаев*

Полимеризационная способность непредельных кремнийорганических соединений изучена слабо. До настоящего времени исследовали, в основном, винильные кремнийсодержащие мономеры [1].

В представленной работе приводятся результаты исследования радиальной полимеризации 1-триалкилсилилалкадиенов, содержащих в цепи более реакционноспособную, по сравнению с винильной, 1,3-алкадиеновую группировку [2].

Экспериментальная часть

1-Триэтилсилилбутадиен-1,3 (1-ТЭСБ-1,3) и 1-триэтилсилил-3-метилбутадиен-1,3 (1-ТЭСМБ-1,3) были получены гидросилилированием алкенилацетиленовых углеводородов [3]. Чистоту мономеров контролировали газожидкостной хроматографией и по физическим константам. Растворители очищали обычным путем [4]; они имели показатели чистых веществ. Кинетику полимеризации изучали хроматографически по методике [5]. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (ПБ) в количестве 1% от веса мономеров, а в качестве растворителя, который служил сдновременно «меткой», этилбензол в количестве 30% от веса мономеров.