

СТРУКТУРА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

При исследовании жидких каучуков СКН-18 [1], имеющих степень полимеризации меньше критической ($M < 10^4$) и полученных методом блочной полимеризации (образец 1) и в эмульсии (образец 2), нами обнаружено различие их реологических свойств, особенно заметное в области малых напряжений сдвига (рис. 1). Кривые получены на комплексном эластострикозиметре [2]. Установлено, что молекулярная масса, химический состав, разветвленность, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров исследуемых образцов практически одинаковы.

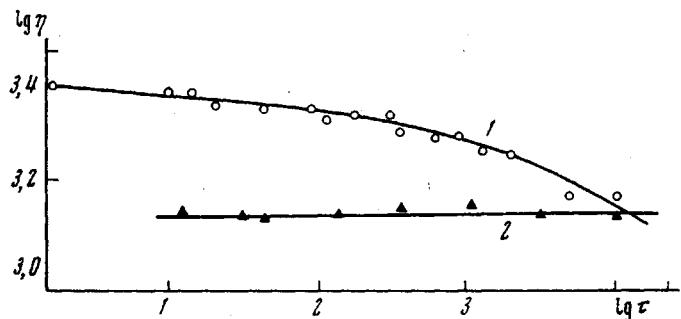


Рис. 1. Кривые течения низкомолекулярных каучуков СКН-18.
Цифры у кривых — номера образцов

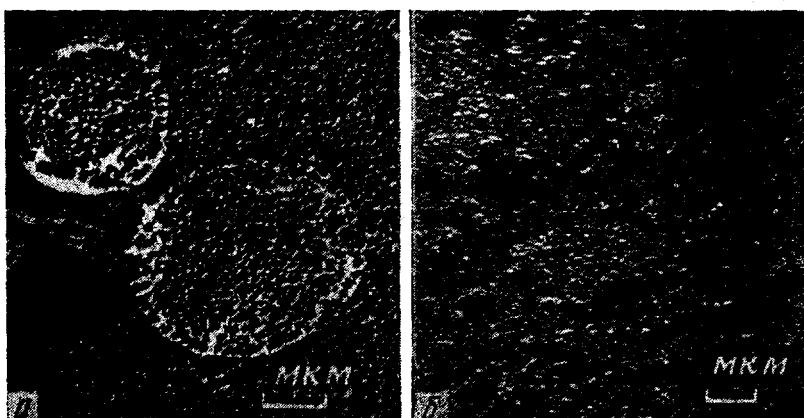


Рис. 2. Микрофотографии низкомолекулярного каучука СКН-18. Образцы 1 (а) и 2 (б)

Была исследована структура указанных полимеров методом электронной микроскопии. Работу проводили на электронном микроскопе JEM-7 методом палладий-углеродных реплик. При этом образец каучука, переведенный в стеклообразное состояние при температуре жидкого азота, помещали в прорези охлаждаемого столика стандартной установки ВУП-1. Столик закрепляли в установке и охлаждали жидким азотом. После достижения необходимого вакуума (порядка $2 \cdot 10^{-5}$ мм) проводили скол образцов каучука. Образцы оттеняли палладием. Чтобы избежать конденсации паров масла из диффузионного насоса на поверхность скола, распыление палладия начинали перед тем, как делать скол. Полученные

реплики отмывали от каучука хлороформом, наносили на медную сетку и рассматривали под электронным микроскопом.

Оказалось, что в жидких каучуках СКН-18 в процессе полимеризации образуются относительно крупные (до 5 мкм), устойчивые к механическому воздействию агрегаты. Аномально вязкий каучук (кривая 1, рис. 1) наряду с мелкоглюбулярной структурой имеет образовавшиеся при полимеризации агрегаты глобул с четко выраженной поверхностью раздела (рис. 2, а).

В образце 2 подобные образования отсутствуют (рис. 2, б). Представленные данные позволяют сделать вывод, что наличие агрегатов из глобул в одном из образцов обуславливает его аномальную вязкость в области малых напряжений сдвига.

E. B. Грузинов, A. И. Крашенинников, [Z. Я. Берестнева]

M. A. Лагутин, B. A. Морозов

Поступило в редакцию
15 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. A. И. Крашенинников, B. A. Морозов, B. П. Шаболдин, L. Я. Галишникова, Высокомолек. соед., A14, 274, 1972.
2. A. A. Трапезников, Вестн. АН СССР, 1960, № 6, 70.

УДК 541.64:536

МУЛЬТИПЛЕТНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ В ГЛАВНОЙ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ОБЛАСТИ

При изучении вязкоупругого поведения ряда аморфных полимеров, таких как полисульфон (ПСФ), поликарбонат (ПК) и другие низкочастотными акустическими методами нами обнаружено, что в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние в этих полимерах наблюдаются два температурных перехода, которые легко обнаруживаются по изменению температурного коэффициента скорости звука.

На рисунке (кривая 1) приведена температурная зависимость низкочастотной скорости поперечных волн $C = \sqrt{G'}/\rho$ (где G' – действительная часть комплексного динамического модуля сдвига, ρ – плотность) ПСФ марки П-1700 ($\rho = 1,242 \text{ г/см}^3$), полученная при измерениях на крутильном маятнике на частоте $f \approx 1 \text{ гц}$. Известно [1], что C линейно зависит от температуры, а наклон кривой $C = f(T)$ изменяется в тех точках, где изменяется характер молекулярной подвижности. Из рисунка (кривая 1) видно, что в области перехода ПСФ из стеклообразного состояния в высокоэластическое наблюдаются два температурных перехода, кажущиеся энергии активации которых близки и составляют 130 (172°) и 140 ккал/моль (181°). Аналогичная картина, полученная и для ПК марки «макролон» ($\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$), приведена на кривой 2. На кривой $C = f(T)$ наблюдаются два перехода при 129 и 139°.

Мы считаем, что существование двойных переходов, обусловленных стеклованием, связано с тем, что в линейных аморфных полимерах возможны разные уровни надмолекулярной организации. Естественно предположить, что температурный переход, фиксируемый на графике $C = f(T)$ при более низкой температуре, связан с «размораживанием» микроброуновского сегментального движения в более рыхлых и менее