

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Ходжемирова, Т. С. Никитина, А. Г. Даствян, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A15, 1304, 1973.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
3. G. C. Berry, J. Chem. Phys., 44, 4550, 1966.
4. M. Fixman, J. Chem. Phys., 36, 3123, 1962.
5. K. Kamide, Makromolek. Chem., 128, 197, 1969.
6. K. Kamide, T. Kawai, Chem. High Polymer Japan, 20, 506, 1963.
7. M. Fixman, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
8. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
9. G. C. Berry, H. Nomura, K. G. Mayhan, J. Polymer Sci., 5, A-2, 1, 1967.
10. Е. П. Пискарёва, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 180, 1395, 1968.
11. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарёва, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A12, 2644, 1970.
12. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
13. T. W. Bates, W. H. Stockmayer, Macromolecules, 1, 17, 1968.

УДК 541.64:535.376

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНА С СОПОЛИМЕРОМ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИОКСОЛАНОМ МЕТОДОМ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Ю. С. Липатов, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня,
Г. Я. Боярский

Возможность получения материалов с новыми свойствами в результате смешения полимеров обуславливает интерес к физико-химическим исследованиям таких систем. Несомненно перспективным методом в этом плане является метод радиотермолюминесценции (РТЛ), с помощью которого в работах [1, 2] изучены смеси различных эластомеров. Показано, что

анализ кривой высовечивания дает возможность судить о взаиморастворимости компонентов смеси и получении совмещенной системы. Исследование механических свойств смеси полиэти-

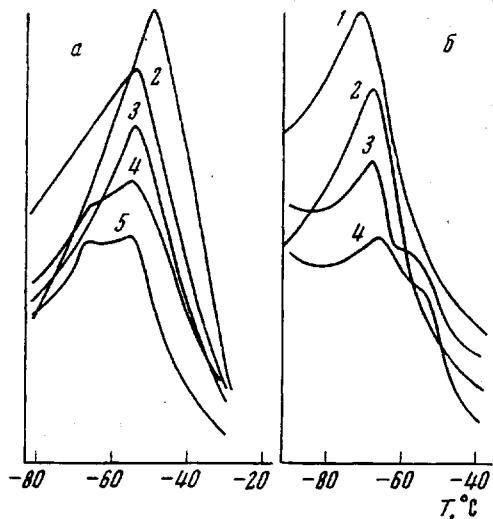


Рис. 1

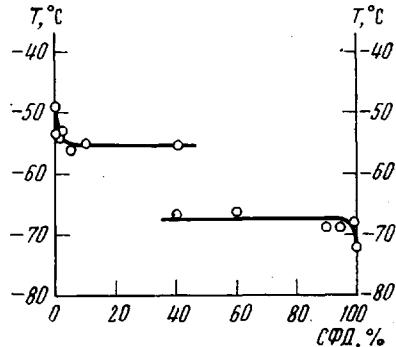


Рис. 2

Рис. 1. Кривые РТЛ смесей ПЭ с СФД при содержании СФД в ПЭ, равном 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 10 (4) и 40 вес.% (5) (а), и содержании ПЭ в СФД, равном 0 (1); 1 (2); 5 (3) и 40 вес.% (4) (б)

Рис. 2. Зависимость температур стеклования ПЭ и СФД от соотношения компонентов смеси

лена низкого давления (ПЭ) с сополимером формальдегида с диоксоланом (СФД), проведенных в нашей лаборатории, показало значительное улучшение ее механических характеристик по сравнению с таковыми для исходных компонент. В связи с этим представлялось целесообразным изучение такой смеси методом РТЛ.

Методика эксперимента

Объектами исследования служили смеси ПЭ с СФД. Плотность ПЭ составляла $0,939 \text{ г}/\text{см}^3$, т. пл. 130° , степень кристалличности 63%. Применяли промышленный СФД (Кусковского химкомбината) с плотностью $1,405 \text{ г}/\text{см}^3$, т. пл. 168° и кристалличностью 52%. Соотношения смеси ПЭ : СФД составляли $0,5 : 99,5 - 99,5 : 0,5$ (вес. %). Смеси приготавливали на лабораторном экструдере в течение 5 мин. при 185° ; при этом достигалось кинетическое равновесие. Изучали образцы в виде пластинок размером $25 \times 10 \times 1 \text{ мм}$. Кривые РТЛ записывали на приборе, аналогичном описанному в [2]. Скорость размораживания составляла 7 град/мин., точность измерения температуры — $\pm 1^\circ$. Облучение производили электронами с энергией $\sim 10^5 \text{ эВ}$ при температуре жидкого азота на воздухе. Доза облучения 2 Мрад.

Результаты и их обсуждение

В качестве характерных максимумов свечения были выбраны максимумы при -49° для ПЭ и -72° для СФД. Положение этих максимумов определяется подвижностью в аморфной фазе указанных полимеров и совпадает с имеющимися в литературе данными о температурах стеклования, определенных для них другими методами [3].

Как видно из рис. 1, а, при малых добавках СФД (до 2%) максимум, соответствующий температуре стеклования ПЭ, смещается в сторону низких температур (до -55°), и, начиная с 5%-ной добавки СФД, положение максимума остается постоянным вплоть до 40%. 10%-ная добавка СФД приводит к появлению второго максимума, который наиболее четко проявляется на кривой РТЛ смеси с 40% СФД и находится около -67° .

В случае малых добавок ПЭ к СФД ($\sim 1\%$) максимум свечения сдвигается до -67° (рис. 1, б). При дальнейшем увеличении процентного содержания ПЭ положение максимума остается неизменным и, начиная с 5%-ных добавок ПЭ, появляется новый максимум при температуре, близкой к смещенному максимуму ПЭ при малых добавках СФД. Изменения температур максимумов свечения, соответствующих температурам стеклования ПЭ и СФД, в зависимости от соотношения компонентов смеси приведены на рис. 2.

Полученные данные позволяют судить об изменениях в аморфных областях ПЭ и СФД при их смешении. При малых добавках СФД и ПЭ (до 2%) и ПЭ к СФД (до 1%) происходит локальное или сегментальное растворение [4], в результате чего наблюдается один смещенный пик свечения как для ПЭ, так и для СФД. При дальнейшем увеличении содержания ПЭ в СФД и, соответственно СФД в ПЭ, аморфная фаза уже состоит из двух областей или двух «насыщенных растворов», что приводит к появлению двух смещенных температур стеклования.

Авторы выражают благодарность Е. В. Лебедеву за предоставление образцов полимерных смесей.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 162, 370, 1965.
2. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., A9, 2257, 1967.
3. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
4. С. С. Вуюцкий, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 3.