

Еще более наглядно сравнительно небольшое влияние напряжения на скорость кристаллизации СКУ-8 можно наблюдать по изменению его деформационных кривых по мере возрастания степени кристалличности исходного материала (рис. 2, б). Кривая 3, рис. 2, б представляет собой типичную деформационную кривую для полностью аморфного полимера (она приведена в нижней части рисунка в увеличенном масштабе).

Таким образом, исходная степень кристалличности эластомера скажется сильнее всего на начальном участке деформационной кривой (участок II), а наличие поперечных связей приводит к вырождению участка II; наклон кривой на участке III тем меньше зависит от исходных значений  $C$ , чем быстрее эластомер кристаллизуется в процессе растяжения.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
21 I 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд. 2, «Химия», 1967.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшивили, Высокомолек. соед., 6, 169, 1272, 1407, 1964.
3. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1325, 1953.
5. Е. Н. Andrews, B. Reeve, J. Mater. Sci., 6, 547, 1971.
6. П. М. Горбунов, Высокомолек. соед., A11, 389, 1969.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 6, 1022, 1964.
8. М. Ф. Бухина, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 67, 1968.
9. А. И. Марей, Г. Т. Ткаченко, Г. Е. Новикова, З. Я. Берестнева, Высокомолек. соед., A11, 1900, 1969.
10. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, Механика полимеров, 1972, 222.
11. И. И. Новак, Высокомолек. соед., 5, 1945, 1963.

УДК 541.64 : 547.458.82 : 535.5 : 539.3

#### ОПТИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФЕНИЛКАРБАМАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

М. Г. Витовская, А. Н. Черкасов, Л. И. Куценко

В последнее время уделяется значительное внимание изучению оптических свойств разбавленных растворов производных целлюлозы, поскольку в них наиболее убедительно проявляется жесткокепное строение макромолекул этих полимеров. Так, изучение [1] двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке и электрическом поле в растворах фракций фенилкарбамата целлюлозы (ФКЦ) показало, что для макромолекул ФКЦ характерна значительная равновесная и кинетическая жесткость, большое значение сегментной анизотропии и наличие дипольно-ориентационного порядка вдоль цепи.

Представляет интерес выяснить, в какой мере обнаруженные молекулярные особенности сохраняются и проявляются в оптических свойствах данного полимера в блочном состоянии. С этой целью в данной работе изучалось явление фотоупругости сухих и пластифицированных пленок ФКЦ, а также их некоторые механические свойства.

Исследованный полимер ФКЦ со степенью замещения  $\gamma = 2,1$  был получен тем же способом, что и образцы в работе [1];  $[\eta] = 0,4 \text{ дL/g}$  (диоксан),  $M = 4 \cdot 10^4$  [1]. Пленки толщиной 60—80  $\mu\text{мм}$  приготавливали из растворов в диоксане выпариванием на ртути.

В поляризационном микроскопе наблюдали изотропную аморфную структуру отлитых пленок. По методикам, описанным в [2,3], изучали двойное лучепреломление  $\Delta n$  и деформацию  $\Delta l/l_0$  под действием одноосного растягивающего напряжения  $\sigma_p$  при различных температурах. Для каждого  $\sigma_p$  определяли «равновесные» значения  $\Delta n$  с учетом развития эффекта во времени.

При температуре 20—150° фотоэластический эффект в пленках возникает практически мгновенно с воздействием нагрузки и не изменяется во времени  $t$ . Выше 160° при подаче и снятии напряжения с образца изменение  $\Delta n = f(t)$  имеет вид релаксационных кривых, что указывает на начало перехода полимера в состояние размягчения и «размораживание» подвижности его макромолекул. При 170—190° время релаксации весьма мало (несколько минут).

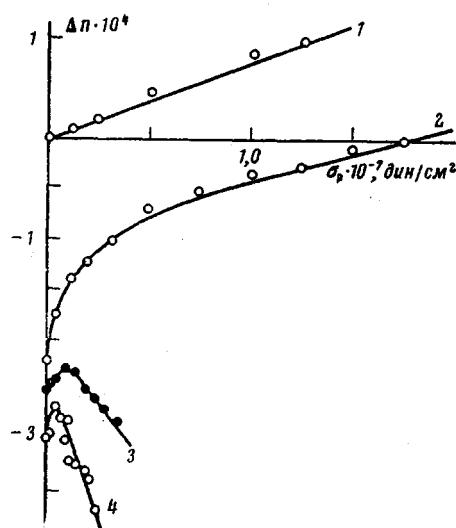


Рис. 1. Зависимости равновесного ДЛП от растягивающего напряжения  $\sigma_p$  при 20 (1), 165 (2), 178 (3), 190° (4)

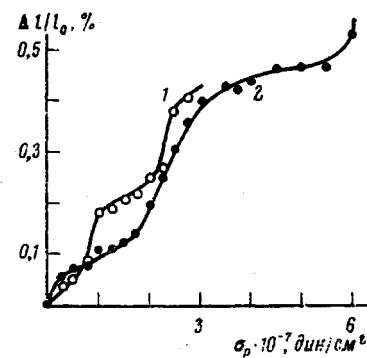


Рис. 2. Зависимости относительной деформации  $\Delta l/l_0$  от напряжения при -125° (1), -95° (2)

Исходная оптическая изотропность пленок ФКЦ, находящихся в зауженном устройстве в отсутствие внешних воздействий ( $\sigma_p = 0$ ), сохраняется до 80—100°. Под действием напряжения в них возникает положительное ДЛП. Знак эффекта, независимость его от времени, пропорциональность приложенному напряжению (рис. 1, кривая 1), большое значение модуля Юнга ( $E_0 = 150 \text{ кГ/мм}^2$ ) — позволяют приписать этому эффекту атомарную природу.

С повышением температуры  $>100^\circ$  в первоначально изотропных пленках при  $\sigma_p = 0$  появлялось отрицательное двойное лучепреломление  $\Delta n_0$ , достигающее значительных величин. При действии напряжения этот «начальный эффект» убывал с одновременным развитием положительной анизотропии; при достаточно больших  $\sigma_p$  кривая  $\Delta n = f(\sigma_p)$  асимптотически выходила на прямую (рис. 1, кривая 2). При очень высоких температурах (170—195°) исчезновение  $\Delta n_0$  под действием нагрузок прерывалось резким ростом отрицательного  $\Delta n$  (рис. 1, кривые 3, 4), обусловленного преимущественной ориентацией сегментов макромолекул ФКЦ вдоль оси растяжения.

Специальные исследования показали, что «начальная анизотропия»  $\Delta n_0$  обнаруживалась лишь в тех пленках, у которых при высоких температурах в результате самопроизвольного поворота верхнего свободно висящего конца пленки относительно ее вертикальной оси плоскость пленки оказывалась расположенной к падающему лучу под углом, отличным от 90°. Такая самопроизвольная деформация образцов происходит, по-видимому, за счет развития внутренних напряжений в местах механических неоднородностей пленок ФКЦ. На вероятность существования

таких неоднородностей в образцах ФКЦ может указывать нелинейный (ступенчатый) характер изменения деформации  $\Delta l/l_0$  с напряжением (рис. 2).

На рис. 3 (кривая 1), приведены температурные зависимости коэффициентов фотоупругости  $\varepsilon = \Delta n/\sigma_p$ , определенные из линейных участков экспериментальных кривых  $\Delta n = f(\sigma_p)$ . Здесь же кривая 2 отражает изменение модуля Юнга с температурой. Видно, что в интервале от 20 до 170° коэффициенты  $\varepsilon$  практически не зависят от температуры и имеют сравнительно небольшое значение, характерное для стеклообразных полимеров. Резкий скачок  $\varepsilon$  в область отрицательных значений при 180—190° соответствует переходу полимера в высокоэластическое состояние. Изменение механических свойств (модуля Юнга) не имеет столь резкого

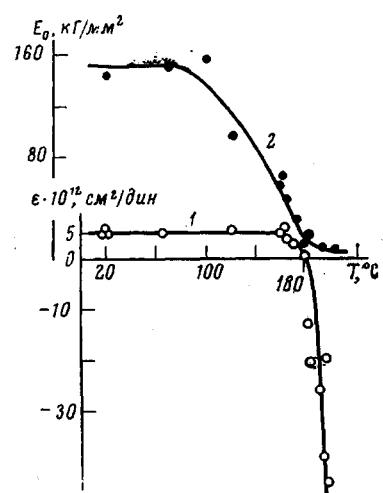


Рис. 3. Изменение коэффициентов фотоупругости  $\varepsilon$  (1) и модулей упругости  $E_0$  (2) с температурой

характера (рис. 3, кривая 2). Метод фотоупругости оказывается, таким образом, более чувствительным для определения температуры размягчения  $T_g$ , которая для ФКЦ равна  $185 \pm 5^\circ$ .

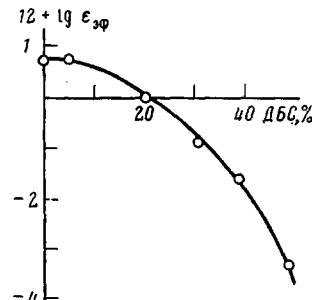


Рис. 4. Зависимость  $\lg \varepsilon_{\text{аф}}$  от содержания ДБС в пленках ФКЦ

В этой же области температур происходит термодеструкция ФКЦ — пленки становятся бурыми и хрупкими. Для уменьшения термодеструкции полимера и возможности количественного определения оптических свойств ФКЦ в высокоэластическом состоянии проводилось введение в полимер пластификатора — дибутилсебацината (ДБС), что понижало  $T_g$ . При этом в качестве рабочей температуры была выбрана температура  $65 \pm 5^\circ$ , при которой заведомо не могли иметь места эффекты термодеструкции и изгиба пленок при повышенных температурах. Для каждой степени пластификации определяли эффективные коэффициенты  $\varepsilon_{\text{eff}}$  фотоупругости с учетом изменения ДЛП во времени и напряжения. На рис. 4 дана в логарифмическом масштабе зависимость  $\varepsilon_{\text{eff}}$  от содержания ДБС. Видно, что с ростом ДБС происходит переход  $\varepsilon_{\text{eff}}$  от положительных к очень большим отрицательным значениям. При 50%-ном содержании ДБС и  $65^\circ$  ФКЦ практически находится в высокоэластическом состоянии, о чем, в частности, свидетельствует быстрое установление  $\Delta t$  во времени после приложения напряжения к пленке (время релаксации несколько минут). Коэффициент  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , соответствующий этим условиям, имеет большое отрицательное значение,  $\varepsilon_{50} = -21 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$ . Это значение в 5 раз превышает коэффициент фотоупругости ПС, наиболее оптически анизотропного среди гибкоцепных полимеров в высокоэластическом состоянии ( $\varepsilon_{\text{PC}} = -4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{дин}$ ). В то же время найденное значение хорошо коррелирует с удельной анизотропией  $\Delta n/\Delta t = -(55 \pm 5) \cdot 10^{-10}$ , полученной для этого же образца по измерению динамического ДЛП в диоксане (показатели преломления диоксана и ДБС близки) и  $\Delta n/\Delta t$  для

фракции ФКЦ [1] с такой же характеристической вязкостью. Большое значение коэффициента  $\varepsilon$  в высокомолекулярном состоянии указывает на большую величину сегментной анизотропии молекул ФКЦ и соответственно значительную их скелетную жесткость и ориентационно-осевую упорядоченность. В то же время из полученных данных следует, что, несмотря на большую жесткость молекулярных цепей, фотоупругие свойства пленок ФКЦ не имеют тех специфических особенностей, которые наблюдались нами при изучении фотоупругих свойств лестничных полисилоксанов [2, 3] и которые отличали их от свойств гибкоцепных аморфных полимеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кузенко, П. Н. Лагренко, Высокомолек. соед., A17, 61, 1975.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Высокомолек. соед., A14, 2603, 1972.
3. А. Н. Черкасов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 2494, 1974.

УДК 541 (49 + 64) : 547.495

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА С МОЧЕВИНОЙ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

М. М. Тарноруцкий, Л. С. Школьникова, А. Е. Лорей,  
В. И. Динойн, Л. И. Зыкова

Известно, что высокомолекулярный полиоксистилен (ПОЭ) способен образовывать комплексы с поликислотами [1, 2], металлоорганическими соединениями [3], галоидами ртути [4]. О комплексах ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной имеются некоторые сведения в литературе [5—7]. Авторы работы [5] полагают, что структура комплексов ПОЭ — мочевина и ПОЭ — тиомочевина подобна структуре классических клатратных соединений мочевины с предельными углеводородами [8, 9]. Однако такое представление о структуре комплексов ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной не согласуется с заключением, сделанным в работе [10], в которой методами комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии в поляризованном свете показано, что структура комплексов ПОЭ — мочевина отличается от структуры известных кратратов мочевины. В данной работе методами ИК-спектроскопии, химического, рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов исследовано влияние молекулярной массы ПОЭ, концентрации исходных компонентов, способа получения и ряда других факторов на состав его комплексов с мочевиной и тиомочевиной и особенности их физико-химических свойств.

Синтез ПОЭ и определение молекулярной массы описаны в работе [11]. Комплексы получали смешением пересыщенных метанольных растворов мочевины и тиомочевины с 1%-ным раствором ПОЭ в бензоле. Состав комплекса определяли по содержанию азота и по привесу мочевины и тиомочевины. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, рентгенограммы — на дифрактометре ДРОН-1, ДТА проводили на дериватографе системы Эрдей — Паулик.

Комплексообразование ПОЭ с мочевиной и тиомочевиной протекает только в пересыщенном метанольном растворе и сопровождается перекристаллизацией компонентов. В водных растворах комплексообразование не наблюдается.