

не наблюдается. С повышением температуры литья и уменьшением молекулярной массы полимера увеличивается молекулярная подвижность уже в поверхностном слое.

Таким образом, в работе выявлено влияние структуры на относительное разрывное удлинение полиамида-12, установлена зависимость степени ориентации кристаллитов от температурных режимов литья под давлением и молекулярной массы полимера. При этом обнаружено возникновение одноосной продольной, поперечной и смешанной двухосной ориентации. Изучено распределение каждого из типов ориентации в образцах и предложен механизм возникновения продольной ориентации при литье под давлением.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
15 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 392.
2. G. Cojazzi, A. Fishera, G. Garbuglio, V. Malta, R. Zannetti, Chimica e Industria, 54, 40, 1972.
3. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Л. З. Роговина, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 267.

УДК 541 (64 + 12.034)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Г. А. Кузнецов, В. М. Голубев

Изучению влияния давления на свойства полимерных материалов в последние годы уделяется большое внимание (см., например, [1]). Переработка полимеров в изделия в большинстве случаев проводится под давлением. Дело, однако, не ограничивается только эксплуатационно-технологическими аспектами влияния давления на поведение полимеров. Эта проблема имеет большое значение и с научной точки зрения, так как изменение такого параметра как давление может дать дополнительную информацию об особенностях конденсированного состояния полимеров. В данной работе изложены результаты изучения сжимаемости и коэффициента поглощения ультразвука при различных температурах и давлениях некоторых новых ароматических полиамидов. Для сравнительной оценки такие же измерения выполнены для поликарбоната.

Образцами для исследования служили следующие полиамиды: полиметафениленизофталамид (ПФИА), сополимер на основе ПФИА и полисульфонамид. Синтез ПФИА и сополимера осуществляли методом эмульсионной поликонденсации [2]. Сополимер был синтезирован на основе *m*- и *n*-фенилендиамина (75 и 25% соответственно) и дихлорангидрида изофталевой кислоты. Синтез полисульфонамида на основе 3,3'-диаминодифенилсульфона и дихлорангидрида изофталевой кислоты вели в растворе ДМАА [3]. Поликарбонат брали в виде промышленного образца марки «дифлон». Ароматические полиамиды и поликарбонат были аморфными по структуре (рентгеновские данные).

Методика измерения изотермического сжатия в замкнутом объеме была подробно описана [4]. Образцы из полимеров диаметром 10 и высотой 15 мм прессовали при 320° под давлением 330 кГ/см<sup>2</sup>. Охлаждение с 260° до комнатной температуры проходило без избыточного давления. Образцы из дифлона прессовали под таким же давлением при 220°; начиная со 160° охлаждали без давления. Полученные образцы помещали в рабочую ячейку, представляющую собой матрицу с двумя хорошо притер-

тыми пuhanсонами. Затем ячейку помещали между плитами универсальной испытательной машины фирмы «Инстрон», позволяющей регистрировать зависимость напряжение — деформация в диапазоне  $0-10^4 \text{ кГ/см}^2$  при различных температурах. Заданная температура в термокамере поддерживалась с точностью  $\pm 1^\circ$ . Перед измерениями образцы прогревали 30 мин. Испытания проводили при скорости сжатия  $0,5\%/\text{мин}$  в интервале абсолютных деформаций  $0,1-1,0 \text{ м.м.}$ ; точность определения нагрузки —  $1\%$  от измеряемой величины. Деформацию фиксировали с точностью до  $0,005 \text{ м.м.}$  За результат испытаний принимали среднеарифметическое из трех измерений, при этом отклонение отдельных значений от средней величины не превышало  $5\%$ .

Для ультразвуковых измерений под давлением было разработано специальное устройство [5]. При исследовании влияния давления на температуру переходов вычисляли поглощение ультразвука на единицу толщины образца полимера в децибеллах по известным формулам [6]. Измерения поглощения проводили на частоте  $2 \text{ Мгц}$  при изменении температуры от комнатной до  $250^\circ$  для дифлона и до  $400^\circ$  для полиамидов. Ошибка при измерении поглощения ультразвука  $10\%$ .

На рис. 1 проведена зависимость величины давления  $P$  от относительного изменения объема для сополимера при различных температурах. Все представленные кривые имеют заметный излом, характеризующий

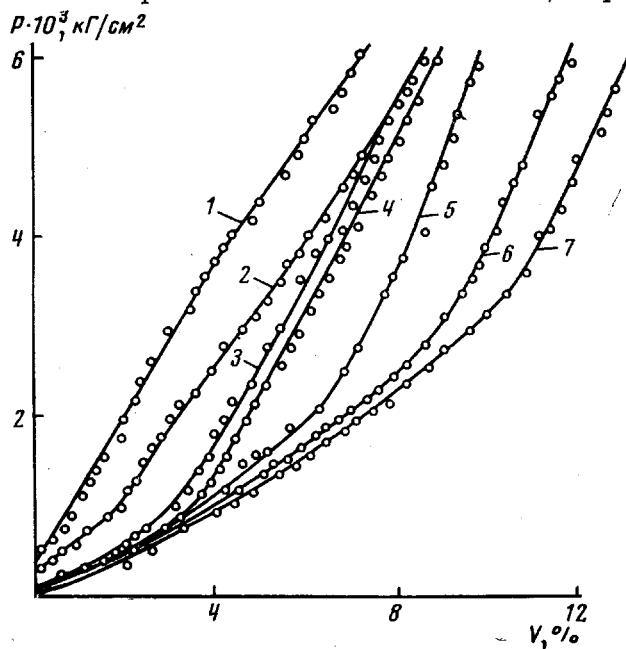


Рис. 1. Зависимость давления от относительного изменения объема образца из сополимера на основе ПФА при  $260$  (1),  $270$  (2),  $290$  (3),  $300$  (4),  $320$  (5),  $335$  (6),  $350^\circ$  (7)

переход полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное. Из рис. 1 видно, что чем выше температура, тем при более высоком давлении происходит стеклование полимера. Проводя касательные в области наибольшего изменения наклона кривой, можно найти величину давления, при котором стекнулся полимер. Изменение температуры стеклования  $T_c$  в зависимости от давления для сополимера показано на рис. 2. Эту зависимость можно аппроксимировать прямой, наклон которой дает  $\Delta T_c / \Delta P$  для данного полимера. Такие же измерения выполнены для других полимеров, полученные результаты имеют качественно аналогичный вид. Рассчитанные из этих данных величины  $\Delta T_c / \Delta P$ , а также скачки коэффициента сжимаемости  $\Delta \beta$  при температуре стеклования даны в таблице. Там же приведены величины  $T_c$  исследованных полимеров при атмосферном давлении, найденные с помощью крутильного маятника [7].

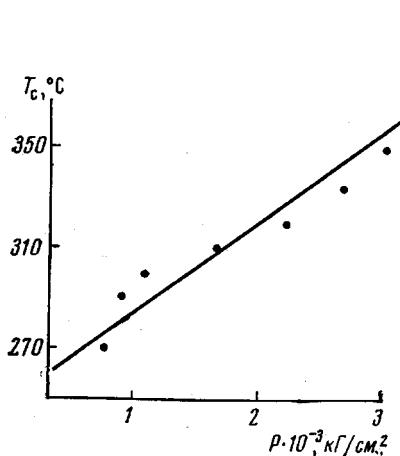


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от давления для сополимера на основе ПФИА

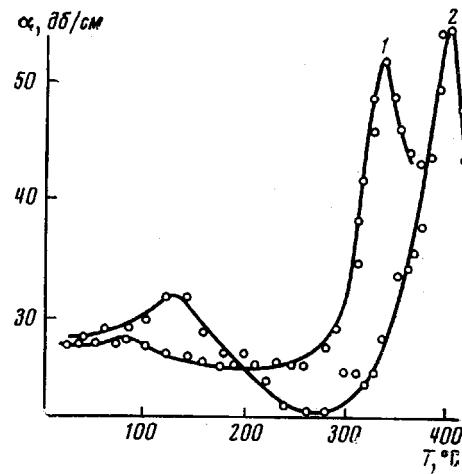


Рис. 3. Температурная зависимость поглощения ультразвука в образце из сополимера на основе ПФИА, полученная при давлении 140 (1) и 2200 кГ/см<sup>2</sup> (2)

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  ультразвука в сополимере при двух давлениях. Обнаружено два экстремума в поглощении, которые относятся, к так называемым,  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходам [8, 9] с соответствующими температурами  $T_\alpha$  и  $T_\beta$ . При повышении давления эти переходы наблюдаются при более высоких температурах. Рассчитанные из этих измерений величины  $\Delta T_\alpha / \Delta P$  для данного сополимера, а также для ПФИА и поликарбоната даны в таблице. Для сополимера найдены также величина  $\Delta T_\beta / \Delta P = 0,028$ . Для других полимеров из-за большого разброса экспериментальных данных это отношение не удалось определить надежно.

Обращает на себя внимание тот факт, что величины  $\Delta T_c / \Delta P$  и  $\Delta T_\alpha / \Delta P$  практически совпадают (таблица). Аналогичная корреляция имеет место и между данными изотермического сжатия и диэлектрической поляризации при разных давлениях для ПВА [10], ПВХ [11–13], поликарбоната [10, 14]. Однако для последнего имеющиеся значения  $\Delta T_c / \Delta P$  в пределах 0,040–0,044 значительно выше, чем результаты наших измерений (ср. таблицу). Вряд ли эти различия связаны с методическими ошибками, так как в обоих случаях для исследования привлекали независимые методы измерений. Скорее всего, причину следует искать в различиях между образцами использованных поликарбонатов, вызванных как влиянием условий синтеза, так и переработки. Укажем, например, что для ПС известные величины  $\Delta T_c / \Delta P$  лежат в пределах 0,02–0,059 [1, 4, 12, 15].

#### Температура стеклования, ее изменение в зависимости от давления и скачок сжимаемости для полиамидов и поликарбоната

Наименование полимера	$T_c$ , °C	$\Delta T_c / \Delta P$	$\Delta T_\alpha / \Delta P$	$\Delta \beta \times 10^5$ ( $\text{kG}/\text{cm}^2$ ) <sup>-1</sup>
		$^\circ\text{C}/(\text{kG}/\text{cm}^2)$	$^\circ\text{C}/(\text{kG}/\text{cm}^2)$	
ПФИА	270	—	0,035	—
Сополимер на основе ПФИА	260	0,034	0,036	3,6
Полисульфонамид	280	0,025	—	2,7
Поликарбонат	160	0,01	0,013	0,8

Исследованные здесь объекты относятся к классу термостойких полимеров и обладают ценных физико-механическими свойствами, в частности высокой ударной прочностью [14, 16, 17]. Природа этого явления еще не имеет надежного объяснения. Однако в ряде работ [14, 16] указывается, что именно низкотемпературные релаксационные процессы обуслов-

ливают эту высокую прочность. Найдено, что для цоликарбоната отношение  $T_\beta / T_\alpha$  составляет 0,36 против величин 0,5—0,8 для других стеклообразных полимеров [14, 16]. Нами с помощью крутильного маятника на частоте 1 Гц для дифлона получено  $T_\beta / T_\alpha = 0,35$ . Для других ароматических полiamидов величина этого отношения также 0,36—0,40 [7, 18]. Такое совпадение трудно считать случайным. В связи с этим возникает вопрос о молекулярном механизме низкотемпературных переходов. Поэтому интересно обратить внимание на зависимость их от давления. Можно предположить, что  $\beta$ -релаксация в этих полимерах вызвана тепловым движением кинетических единиц, меньших, чем сегменты, движение которых приводит к высокоэластическому состоянию. Такое объяснение было предложено для вторичной диэлектрической дисперсии в ПВХ, которая с повышением давления также смещалась к более высокой температуре [19]. С другой стороны, положение вторичной диэлектрической дисперсии в ПММА практически вообще не зависит от давления, что можно понять, если приписать эту дисперсию заторможенному вращению боковых метоксикарбонильных групп [19]. Вернемся опять к ароматическим поламидам. В недавней работе [20] сделано предположение, что  $\beta$ -релаксация в этих полимерах обусловлена крутильными колебаниями амидных групп. Однако трудно в таком случае ожидать заметной зависимости температурной области вторичной дисперсии от давления. Поэтому предложенный механизм  $\beta$ -перехода, видимо, требует уточнения. Логично допустить, что в таких полимерах с сильным внутри- и межмолекулярным взаимодействиями [21, 22] происходит кооперативное движение с участием больших фрагментов макроцепи. В свете этих замечаний представляется большой интерес изучение вторичных и других переходов в ароматических полимерах в зависимости от давления.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
24 II 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. Б. Айнбиндер, К. И. Алксне, Э. Л. Тюнина, М. Г. Лака, Свойства полимеров при высоких давлениях, «Химия», 1973.
- Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
- В. М. Савинов, Л. Б. Соколов, А. В. Иванов, С. С. Гитис, Е. П. Краснов, Г. А. Кузнецов, А. Г. Ушакова, Пласт. массы, 1967, № 6, 45.
- S. Matsuoka, B. Maxwell, J. Polymer Sci., 32, 131, 1958.
- Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов, Пласт. массы, 1972, № 4, 64.
- Л. Берман, Ультразвук и его применение в науке и технике, «Мир», 1968.
- Г. А. Кузнецов, М. Е. Блинников, Н. И. Никифоров, В. А. Васильев, Пласт. массы, 1972, № 5, 70.
- Р. Бойер, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
- Ю. В. Зеленев, Сб. Релаксационные явления в полимерах, под ред. Г. М. Бартенева и Ю. В. Зеленева, «Химия», 1972, стр. 25.
- J. M. O'Reilly, J. Polymer Sci., 57, 429, 1962.
- Л. А. Игонин, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 128, 127, 1959.
- K.-H. Hellwege, W. Knappe, P. Lehman, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 183, 110, 1962.
- P. Heydemann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 193, 16, 1963.
- C. Матсугака, И. Ишида, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 285.
- Н. И. Шишkin, Физика твердого тела, 2, 322, 1960.
- R. F. Boyer, Polymer Engng. Sci., 8, 161, 1968.
- Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, Л. Б. Соколов, Т. В. Прокопова, Т. Г. Смолякова, В. А. Крупин, Сб. Электронная техника, Калуга, 1972, № 6, стр. 128.
- Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, В. П. Лебедев, В. Г. Журавлев, В. М. Савинов, Высокомолек. соед., A16, 2711, 1974.
- P. Марвин, Дж. Мак-Кинни, Свойства полимеров и нелинейная акустика, «Мир», 1969, гл. 3.
- Г. А. Кузнецов, Н. И. Никифоров, В. С. Домкин, Т. В. Шишенкова, Л. Н. Фоменко, Высокомолек. соед. A17, 1341, 1975.
- Г. А. Кузнецов, В. М. Савинов, В. К. Беляков, Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., A11, 1491, 1969.
- О. Я. Федотова, Е. И. Нестерова, Г. С. Карапников, Высокомолек. соед., A16, 2571, 1974.