

I. Небольшая кристаллизация наблюдается и на термограмме, соответствующей $t=30$ мин., она обусловлена наличием большого числа изотермически (при -55°) образовавшихся зародышей, облегчающих кристаллизацию при нагревании образца в процессе измерения. Такой же характер имеют термограммы вулканизованных и наполненных образцов, причем соотношение площадей разных пиков зависит от состава образцов. Так, вулканизация тетраметилтиурамдисульфидом приводит к расширению пика II, т. е. к увеличению набора наименее регулярной части кристаллов. Введение активных наполнителей (в частности, углеродной сажи) приводит к более быстрому росту как пика II, так и пика III.

Таким образом, анализ формы пиков плавления может служить способом разделения первичной и вторичной кристаллизации.

Приняв, как обычно, что кристаллы, плавящиеся при более высокой температуре, имеют лучшую упорядоченность, можно сделать следующие выводы: на ранней стадии изотермической кристаллизации происходит образование наиболее упорядоченной структуры (зародышобразование)*, затем на более упорядоченных центрах идет интенсивная кристаллизация всего полимерного материала. Кристаллизация завершается образованием наименее регулярных структур. Одновременно, по-видимому, идет дополнительное упорядочение регулярной части кристаллов.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
21 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Сочава, Г. И. Церетели, Высокомолек. соед., A13, 1501, 1971; B13, 155, 1971.
2. Г. И. Церетели, И. В. Сочава, Высокомолек. соед., A13, 2612, 1971.
3. J. Mitsuishi, M. Ikeda, J. Polymer Sci., 4, A-2, 283, 1966.
4. Z. Pelzbauer, R. S. J. Manley, J. Polymer Sci., 8, A-2, 649, 1970.
5. N. Bekkedahl, J. Res. Nat. Bur. Standards, 13, 411, 1934; Rubber Chem. and Technol., 8, 5, 1935.
6. L. A. Wood, N. Bekkedahl, J. Appl. Phys., 17, 362, 1946; J. Res. Nat. Bur. Standards, 36, 189, 1946; Rubber Chem. and Technol., 19, 1145, 1946.
7. А. Н. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, 1964, № 10, 7; 1965, № 3, 41.
8. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 6, 48; № 7, 57.
9. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, Высокомолек. соед., B10, 555, 1968.
10. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Докл. АН СССР, 99, 1037, 1954; 100, 105, 1955.

УДК 541.64:539.2

О ВЛИЯНИИ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА НА ОБРАЗОВАНИЕ ОККЛЮЗИЙ В КАУЧУКОВЫХ ЧАСТИЦАХ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

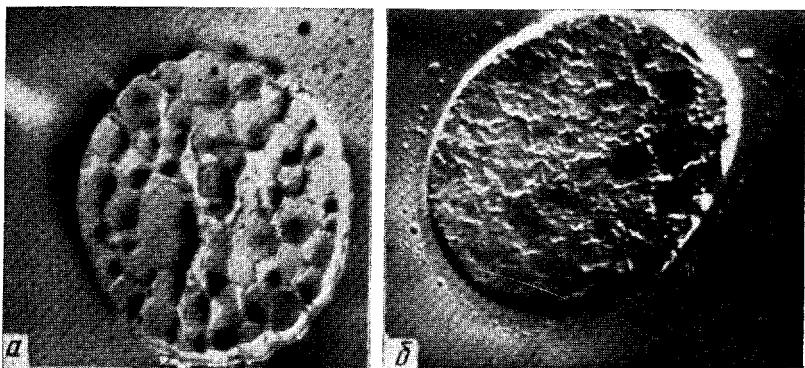
В. Д. Енальев, Б. В. Кравченко, Н. А. Носкова

Физико-механические свойства ударопрочного полистирола (УПС) в значительной степени зависят от размера каучуковых частиц [1], содержащих окклюдированный ПС. Увеличение количества окклюдированного ПС в каучуковой фазе увеличивает ее объем и равносильно увеличению количества каучука в УПС [2, 3].

Формирование каучуковых частиц происходит в процессе привитой сополимеризации через образование множественной полимер-полимерной эмульсии. Молау [4] показал, что стабилизатором капель каучуковой фазы таких эмульсий является привитой сополимер, который концентрируется на поверхности раздела фаз.

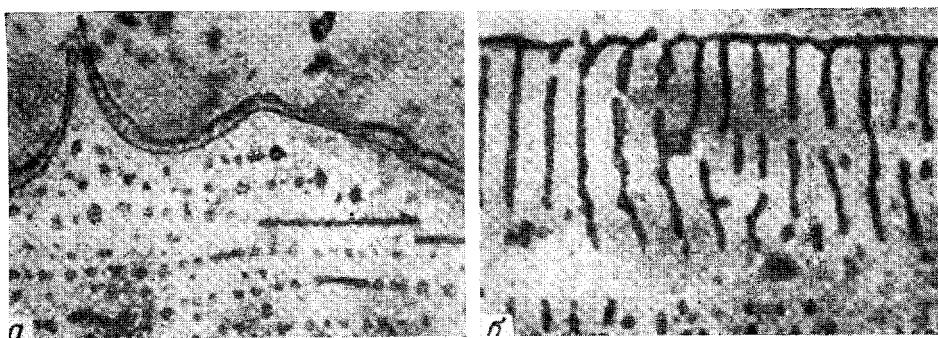
* Кристаллизация в процессе охлаждения и нагревания «смазывает» этот эффект для каучука высокой регулярности.

К статье В. Д. Енальева и др., к стр. 129



Электронно-микроскопические фотографии каучуковых частиц УПС, полученного привитой сополимеризацией (а) и смещением стирольных растворов каучука и ПС с последующей дополимеризацией (б). Увеличение 13 000 (а) и 6000 (б)

К статье П. М. Горбунова, к стр. 147



Фотографии микродефектов, сформировавшихся в пленках со сложной формой края (а) и при условиях, когда ровная граница края пленки находилась под углом 90° к направлению действия электрического поля (б)

Нами замечено, что привитой сополимер стабилизирует не только капли раствора каучука в непрерывной фазе, представляющей собой раствор ПС в стироле, но и окклюзий первого и второго рода [4] внутри капель каучуковой фазы. Состав окклюзий совпадает с составом непрерывной фазы.

Для проверки этого явления был приготовлен УПС сополимеризацией 6%-ного раствора полибутадиенового каучука в стироле при перемешивании до 18–24%-ной конверсии стирола с последующей дополнительной полимеризацией фортополимера в массе без перемешивания. При этих условиях в момент формирования морфологии УПС (инверсии фаз) в системе присутствует привитой сополимер.

Во втором случае дополнительные сополимеризовали аналогичный по концентрации каучука и ПС фортополимер, полученный смешением 6 и 10%-ных стирольных растворов каучука соответственно с 30 и 50%-ными растворами ПС в стироле. Это исключало возможность присутствия в системе привитого сополимера в момент инверсии фаз.

Размер и структуру каучуковых частиц в УПС определяли с помощью электронного микроскопа. В первом случае (рисунок, а) УПС содержит каучуковые частицы практически одинаковые по размерам и с большим количеством полистирольных окклюзий, во втором случае (рисунок, б) — каучуковые частицы более крупные с небольшим количеством окклюзионного ПС (см. вклейку к стр. 123).

Это может быть объяснено тем, что привитой сополимер концентрируется не только на поверхности раздела капель каучуковой и непрерывной фаз, но и на поверхности капель окклюдированной полистирольной фазы, стабилизирует их, т. е. препятствует их выходу в полистирольную матрицу при дальнейшей полимеризации.

Таким образом, открывается возможность регулирования объема каучуковой фазы (ПС — каучук), т. е. улучшения физико-механических свойств УПС, путем изменения времени появления привитого сополимера и его количества в ходе сополимеризации стирола с каучуком.

Донецкий государственный
университет

Поступила в редакцию
22 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. B. W. Bender, J. Appl. Polymer Sci., 9, 288, 1965.
2. G. Cigna, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1781, 1970.
3. E. R. Wagner, L. M. Robeson, Rubber Chem. and Technol., 43, 1129, 1970.
4. G. E. Molau, J. Polymer Sci., A3, 1267, 4235, 1965.

УДК 541.64:535.37

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦА НА КРИВУЮ РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Г. И. Мухамедов, В. А. Аулов, Ю. А. Зубов,
Н. А. Словохотова, Н. Ф. Бакеев**

Ранее [1–3] было показано, что молекулярная подвижность играет определяющую роль в процессах, приводящих к термолюминесценции облученных полимеров. Учитывая релаксационный характер молекулярной подвижности в полимерах с широким спектром времен релаксации, естественно ожидать сильного влияния предыстории образца на кривую радиотермолюминесценции (РТЛ) полимера. В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния условий приготовления образца на кривую РТЛ полиэтилена (ПЭ).