

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физики, 9, 1791, 1939.
 2. J. K. Knowles, A. G. H. Dietz, Trans. ASME, 77, 177, 1955.
 3. А. А. Аскадский, Физикохимия полиарилатов, «Химия», 1968.
 4. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 620, 1964.
 5. Е. И. Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, «Наука», 1968.
-

УДК 541.64:539.2:546.3

О ВЛИЯНИИ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА НА СФЕРОЛИТНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА

Н. И. Егоренков, В. Н. Цыганок

Известно [1, 2, 8], что характер надмолекулярной структуры ПЭ зависит не только от термодинамических условий кристаллизации, но и степени окисления макромолекул. На ранней стадии окисления наблюдается увеличение размеров сферолитов ПЭ [2, 8]. В присутствии металлов кинетика окисления ПЭ существенно меняется: металлы могут как ускорять, так и подавлять окисление [3–6].

Для некоторых металлов (медь, свинец) катализ при контактном окислении сменяется автоингибицированием [4, 5]. При контактном окислении наблюдаются также значительные изменения в поверхностных слоях металлов (растворение и окисление металла, восстановление металла из окислов) [5, 7]. Следует ожидать, что контактные реакции в наполненном металлом ПЭ могут вызывать существенное изменение надмолекулярной структуры.

Целью данной работы явилось изучение влияния частиц свинца на сферолитную структуру ПЭ.

В экспериментах использовали порошок нестабилизированного ПЭ высокой плотности (марка П21006-075, ГОСТ 16338-70) и порошок свинца (марка ПС-1, ЦМТУ, 4452-54).

В порошок полимера вводили частицы свинца размером 20–50 мкм. Из порошка прессованием между пленками ПТФЭ при 443° К (время прессования – 300 сек.) получали пленки ПЭ толщиной 60 ± 5 мкм. Пленки помещали на предметные стекла и подвергали термообработке на воздухе при 423° К, затем пленки охлаждали со скоростью $\sim 0,2$ град/сек. Изменение сферолитной структуры наблюдали в поляризационном микроскопе МИН-8, окисление контролировали методом ИК-спектроскопии и характеризовали оптической плотностью D карбонильных групп – $1710–1720\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 1).

На рис. 2 представлена сферолитная структура ПЭ вокруг частицы свинца в зависимости от времени окисления полимера t . При окислении ПЭ наблюдается уменьшение диаметра d частицы свинца, т. е. ее растворение (рис. 1, кривая 2). Растворение частицы хорошо видно на фотографии (рис. 2, см. вклейку к стр. 365).

В начальный момент термообработки сферолитная структура полиэтилена вокруг частицы практически такая же, как и вдали от нее. Затем вокруг частицы появляется кольцо крупных сферолитов. При увеличении

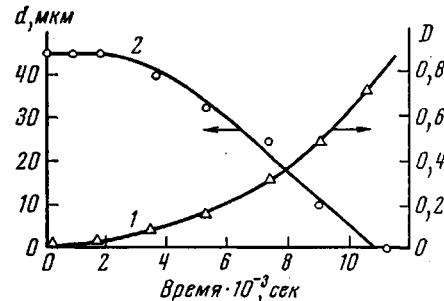


Рис. 1. Кинетика окисления ПЭ (1) и растворения частицы свинца в процессе окисления ПЭ (2)

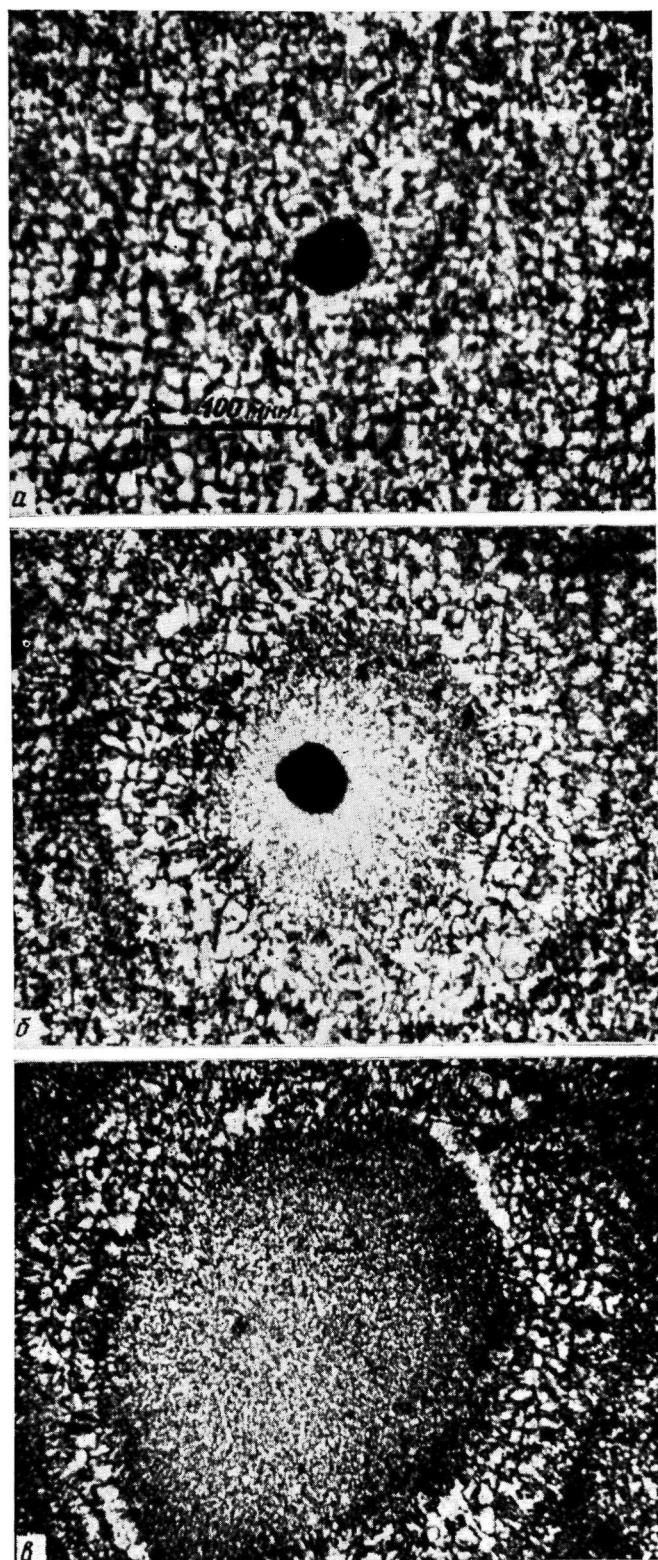


Рис. 2. Сферолитная структура ПЭ вокруг частицы свинца в зависимости от времени окисления ПЭ: *a* — 0; *б* — $7,2 \cdot 10^3$; *в* — $14,4 \cdot 10^3$ сек.

длительности термообработки расплава кольцо крупных сферолитов удаляется от поверхности частицы, а вокруг последней возникают очень мелкие сферолиты. Когда частица свинца полностью растворяется, на ее месте остается зона мелкой сферолитной структуры, окруженная кольцом крупных сферолитов.

Полученные данные показывают, что частица металла может влиять на сферолитную структуру полимера на расстоянии более 100 мкм.

Известно [5], что свинец ускоряет окисление ПЭ. Так как размер сферолитов при термоокислении расплава полиэтилена увеличивается [2, 8], то кольцо крупных сферолитов вокруг частицы свинца на ранней стадии термообработки может быть обусловлено более интенсивным окислением полимера в граничном со свинцом слое. Катализ контактного окисления ПЭ на свинце связан с растворением последнего и диффузией в расплав металлов содержащих соединений — продуктов окисления [5]. По мере диффузии фронт интенсивного окисления и соответственно кольцо крупных сферолитов удаляется от частицы. Причины измельчения сферолитной структуры полиэтилена в зоне, примыкающей к частице свинца, а также на месте частицы свинца после ее растворения, не совсем ясны. По-видимому, это связано с наличием свинецсодержащих соединений или сдвиговых деформаций, обусловленных уменьшением размера частицы свинца.

Институт механики
металлополимерных систем
АН БССР

Поступила в редакцию
25 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Ванн, Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, «Мир», 1964, стр. 431.
2. Р. Бальгенас, Я. Ю. Бальгенене, Высокомолек. соед., Б12, 373, 1970.
3. Л. Б. Коварская, А. Т. Санжаровский, Пласт. массы, 1971, № 8, 37.
4. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, Высокомолек. соед., Б14, 787, 1972.
5. Н. И. Егоренков, Д. Г. Лин, В. А. Белый, Докл. АН СССР, 207, 379, 1972.
6. М. М. Калинин, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., А10, 2355, 1968.
7. Н. И. Егоренков, Сб. Новые клеи и технология склеивания, МДНТП, 1973, стр. 24.
8. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971, стр. 207.

УДК 541.64:539.107:543.422.23

ИЗУЧЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ И ПРОДУКТАХ ИХ МОДИФИКАЦИИ МЕТОДОМ ЯМР

**В. С. Минкин, Л. А. Аверко-Антонович,
Г. В. Романова, П. А. Кирпичников**

В литературе практически отсутствуют сообщения о влиянии различных способов модификации полисульфидных олигомеров (тиоколов) на гибкость цепи получаемого полимера. Одним из наиболее доступных путей модификации тиоколов является их взаимодействие с непредельными мономерами, приводящее, как показано в [1, 2], к получению олигомеров с концевыми SH-группами, способными вулканизоваться подобно тиоколам.

В настоящей работе изучена молекулярная подвижность тиоколов и некоторых продуктов их модификации методом ЯМР.

В работе использовали полисульфидный олигомер НВЕ-2 (тиокол) и продукты его модификации метилметакрилатом (ММА) и этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА). Модификацию осуществляли совместным нагреванием исходных компонентов в тече-