

такую конформацию, которая обеспечивает выход на поверхность возможно большего числа диметилсиликсановых звеньев или метильных групп, тогда как β -цианэтилсиликсановые группы, обладающие полярными группировками, обращены внутрь жидкости.

С увеличением содержания в молекуле олигомера метил- β -цианэтилсиликсановых звеньев увеличивается энергия активации вязкого течения, энергия межмолекулярного взаимодействия и поверхностная энтропия аналогично тому, как это наблюдалось нами в случае метилперфторпропильтиоксанов [1]. Отсюда в соответствии с изложенными ранее соображениями [1] можно заключить, что введение в молекулу ПДМС метил- β -цианэтилсиликсановых звеньев приводит к повышению уровня межмолекулярного взаимодействия в основном благодаря образованию флоктуационной сетки связей между полярными группировками соседних молекул. Гибкость же цепи молекулы при этом, по-видимому, существенно не изменяется.

Таким образом, результаты настоящего исследования подтверждают полезность предложенного нами ранее подхода к оценке причин, приводящих к повышению уровня межмолекулярных взаимодействий в олигоорганосиликсанах при изменении их состава.

Авторы благодарят Н. А. Иванову за определение молекулярных масс олигомеров.

Поступила в редакцию
3 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Лавыгин, И. И. Скороходов, М. В. Соболевский, Д. В. Назарова, М. Б. Логарев, О. Н. Кудинова, Г. В. Воропаева, Высокомолек. соед., A18, '90, 1976.
2. O. K. Quayle, K. A. Smart, J. Amer. Chem. Soc., 66, 935, 1944.
3. S. Fordham, Proc. Roy. Soc., 194, 1, 1948.
4. H. W. Fox, P. W. Taylor, W. A. Zisman, Industr. and Engng Chem., 39, 1401, 1947.

УДК 541.64:536.63

ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИКАРБОНАТА

Г. Я. Земляной, В. П. Дущенко

В данной работе проведено изучение температурной зависимости удельной теплоемкости $C_p(T)$ отечественного поликарбоната (ПК) марки «дифлон» в области температур перехода в высокоэластическое состояние и плавления при различной степени кристалличности α .

Экспериментальному исследованию подвергали нефракционированный полимер с различными молекулярными массами. Образцы готовили из порошка прессованием при 540° К и давлении 200 ат с последующим отжигом их в вакууме (10^{-2} тор) при 463° К. Время отжига варьировали от 2 до 11 суток. α определяли дилатометрическим методом в спирте по кварцевому эталону. Молекулярные массы исходных порошков рассчитывали по характеристической вязкости раствора полимера в метиленхлориде с помощью уравнения Штаудингера – Куна [1].

Как показали опыты, время кристаллизации для получения минимальной, обнаруживаемой дилатометрически, и максимальной кристалличности сильно зависит от M . Так, в диапазоне $M=20\,000$ –35 000 при температуре кристаллизации, равной 463° К, в первом случае оно меняется от нескольких часов до нескольких суток, во втором – от нескольких суток до нескольких десятков суток.

Для измерений теплоемкости при различных температурах в динамическом режиме использовали один из вариантов метода теплового анализа [2, 3]. Разогревание образцов осуществляли равномерно со скоростью 2,7 град/мин. Случайные отклонения измеряемой величины в условиях каждого опыта не превышали 0,5%.

На рисунке приведена зависимость $C_p(T)$, полученная для образцов различной степени кристалличности. Для большей наглядности кривые смещены по оси ординат друг относительно друга в порядке возрастания χ на величину $2 \text{ кДж/кг}^\circ\text{К}$. Численные значения C_p относятся к аморфным образцам.

При температурах, меньших температуры стеклования, теплоемкость растет по линейному закону. Однако у образцов с $M=28\,500$ при $\chi=13\%$ в области температур $365\text{--}370^\circ\text{К}$ зависимость $C_p(T)$ обнаруживает слабый излом, соответствующий, вероятно, переходу, упомянутому в [1].

Скачок теплоемкости, обусловленный переходом в высокоэластическое состояние, как и следует ожидать, уменьшается по мере увеличения χ . При дальнейшем повышении температуры C_p закристаллизованных образцов монотонно увеличивается. Кривые $C_p(T)$ при этом располагаются ниже кривой теплоемкости аморфного образца.

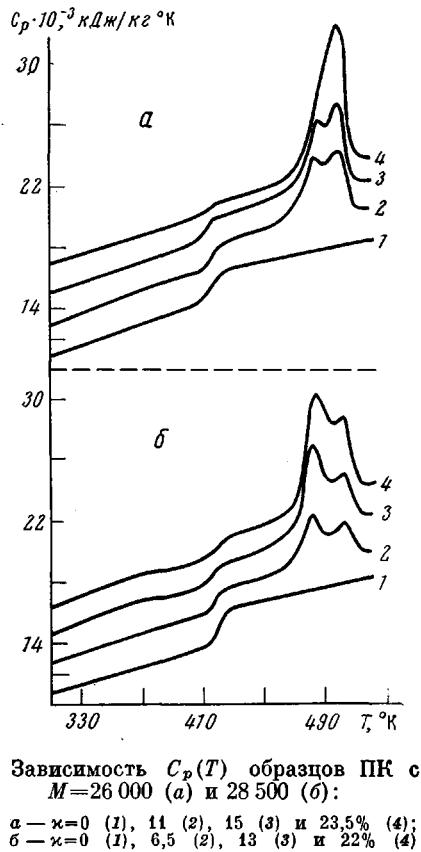
Как следует из рисунка, на кривых теплоемкости в температурном интервале плавления отчетливо проявляются два пика. Один из пиков (второй) соответствует температуре $500\text{--}503^\circ\text{К}$. Следует отметить, что при плавлении порошка, из которого готовили образцы, наблюдается один пик, температура которого также принадлежит указанному интервалу. По-видимому, как в случае монолитных образцов, так и в случае порошка, при этой температуре происходит плавление одной и той же кристаллической структуры.

Первый пик соответствует температуре на $15\text{--}20^\circ\text{К}$ меньшей, чем температура второго пика. Высоты первого и второго пиков на рисунке зависят от χ и M . Так, для полимера с меньшей молекулярной массой при увеличении χ отмечается преимущественный рост второго пика (рисунок, а). Вместе с «подавлением» первого пика вторым сужается температурный интервал плавления из-за сдвига первого пика в сторону больших температур. По достижении $\chi\sim 22\%$ первый пик исчезает.

В случае более высокомолекулярного полимера картина выглядит иначе (рисунок, б). С повышением χ оба пика растут практически одинаково, и даже при максимальной степени кристалличности (22%), достигнутой при указанной температуре отжига, они отчетливо разделены, хотя интервал плавления заметно сужен.

Разделение пиков на кривой плавления наблюдалось для некоторых высокомолекулярных соединений и обсуждалось ранее в ряде работ [4]. Насколько нам известно, такая особенность поведения C_p при плавлении кристаллического ПК в литературе не отмечалась. Вполне возможно, что механизм возникновения «дублета» в этом случае отличается от описанных в упомянутых выше работах.

Если учесть большую жесткость цепей ПК и, по-видимому, как следствие, малую скорость процесса их складывания, можно предположить, что в кристаллизующемся блоке вначале возникает метастабильная, разрых-



Зависимость $C_p(T)$ образцов ПК с $M=26\,000$ (а) и $28\,500$ (б):
а — $\chi=0$ (1), 11 (2), 15 (3) и 23,5% (4);
б — $\chi=0$ (1), 6,5 (2), 13 (3) и 22% (4)

ленная, кристаллическая структура, из которой затем формируется более устойчивая структура.

Подобное предположение высказано в работах [5–9], в которых указанная мультиплетность, наблюдаемая у других полимерных веществ, объясняется разделением кристаллитов в закристаллизованных образцах либо по степени дефектности, либо по толщине ламелей.

Тот факт, что при длительном отжиге в образцах меньшей молекулярной массы первый пик исчезает, а в случае полимера более высокой молекулярной массы это не имеет места, можно объяснить следующим образом. Температура, при которой производилась кристаллизация обеих групп образцов (463°K), обеспечивает должную подвижность макромолекул в образцах первой группы. Это способствует молекулярной упаковке, соответствующей наиболее совершенной при данной температуре кристаллической структуре, которая при достаточной продолжительности отжига становится единственной.

Энергия активации процесса перестройки макромолекул в наиболее устойчивую структуру растет с увеличением молекулярной массы. Поэтому для более громоздких молекул образцов второй группы эта температура недостаточна, и развитие процесса складывания цепей в основной модификации сильно заторможено.

С этой точки зрения представляется реалистическим предположение о «ступенчатом» характере кристаллизации ПК. Разделение «ступеней» при максимальной кристалличности существенно зависит от молекулярной массы и температуры отжига образцов.

Эти же факторы решающим образом влияют и на максимальное значение степени кристалличности.

Николаевский государственный
педагогический институт
им. В. Г. Белинского

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
2. Ю. П. Барский, Труды НИИСтройкерамики, 1953, вып. 8, 143; 1961, вып. 17, 79; 1962, вып. 20, 99.
3. Ю. К. Годовский, Ю. П. Барский, Пласт. массы, 1965, № 7, 57.
4. Б. Я. Тейтельбаум, Л. Л. Тузова, Высокомолек. соед., A15, 917, 1973.
5. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Синтез и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1967.
6. B. C. Edwards, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1387, 1975.
7. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 13, 1417, 1975.
8. G. Coppola, P. Fabbri, B. Pallesi, G. C. Alfonso, E. Pedemonte, Makromolek. Chem., 176, 767, 1975.
9. A. Fichera, R. Zannetti, Makromolek. Chem., 176, 1885, 1975.

УДК 541.64:539.3:535.37

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ И КАПРОНОМ МЕТОДОМ РТЛ

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

Впервые для изучения молекулярных движений в смесях эластомеров метод радиотермолюминесценции (РТЛ) был использован в [1]. Нами была показана возможность применения РТЛ при исследовании смесей кри-