

протекания этих стадий. Судя по тому, что в этом ряду проявляется влияние только стерического фактора, который в большей мере действует на второй стадии, можно считать, что стадия внедрения является лимитирующей и определяющей скорость гомополимеризации в целом.

Выражаем глубокую благодарность В. А. Беляеву за предоставление окиси триметилэтилена.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, Г. С. Солововникова, А. К. Пантелейева, Высокомолек. соед., B17, 135, 1975.
2. В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, «Химия», 1967.
3. Г. Н. Горшкова, З. Б. Баринова, В. Т. Александров, В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 312.
4. В. А. Пономаренко, А. М. Хомутов, С. И. Ильченко, А. В. Игнатенко, Н. М. Хомутова, Высокомолек. соед., A13, 1551, 1971.
5. Д. Фуркува, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965, стр. 177, 259.

УДК 541.64:539.3

ПАДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МОДУЛЯ СДВИГА И ПЛОТНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ПРИ ЕГО ОРИЕНТАЦИИ

И. И. Перепечко, О. В. Старцев

Изучая вязкоупругие свойства ПТФЭ с различной кратностью вытяжки, мы обнаружили, что с ростом ориентации уменьшается скорость звука и динамический модуль упругости. В то же время известно, что у всех кристаллических полимеров эти параметры возрастают при ориентации [1]. Например, в изотропных образцах полиэтилена плотности $0,952 \text{ г}/\text{см}^3$ на частоте 220 герц скорость продольных звуковых волн c_l при комнатной температуре составляет $1,54 \cdot 10^5 \text{ см}/\text{сек}$, а при одноосной деформации образцов (степень вытяжки — 10) скорость звука достигает значения $3,5 \cdot 10^5 \text{ см}/\text{сек}$. Напротив, у изотропного исходного образца ПТФЭ при комнатной температуре $c_l = 8,0 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{сек}$ ($f = 220 \text{ герц}$), а в образце, растянутом в 4 раза, $c_l = 6,5 \cdot 10^4 \text{ см}/\text{сек}$. При этом модуль Юнга уменьшился соответственно от $1,4 \cdot 10^{10}$ до $0,78 \cdot 10^{10} \text{ дин}/\text{см}^2$. Еще большее изменение обнаружено для динамического модуля сдвига G' . Если в исходном изотропном ПТФЭ $G' = 5,5 \cdot 10^9 \text{ дин}/\text{см}^2$, то в образце, вытянутом в 4 раза, $G' = 0,78 \cdot 10^9 \text{ дин}/\text{см}^2$. Таким образом, оказалось, что при увеличении кратности вытяжки ПТФЭ его динамический модуль сдвига уменьшается в несколько раз.

В качестве исходных образцов были выбраны лопатки ПТФЭ длиной 80 и толщиной 2,7 мм. Вытяжку ПТФЭ проводили при комнатной температуре на разрывной машине со скоростью движения зажимов 500 мм/мин. Динамический модуль сдвига измеряли методом свободных крутильных колебаний [1] на частоте $\sim 1 \text{ герц}$. Одновременно была измерена плотность исследованных образцов. Оказалось, что с ростом кратности вытяжки плотность ПТФЭ монотонно уменьшается. Например, при вытяжке ПТФЭ в 2 раза его плотность понижается на 10%.

Для выяснения причин такого сильного падения динамического модуля сдвига и плотности были проведены температурные измерения G' с помощью крутильного маятника в интервале температур $-196-100^\circ$. Результаты измерений представлены на рисунке. На нем кривая 1 описы-

вает температурную зависимость G' в исходном образце, кривые 2 и 3 соответствуют образцам с дву- и четырехкратной вытяжкой. Из рисунка видно, что при увеличении кратности одноосной вытяжки G' уменьшается во всем исследованном интервале температур. Рассмотрим зависимости $G' = f(T)$ в исходном образце и образце, подвергнутом четырехкратному растяжению. Будем характеризовать падение динамического модуля сдвига при данной температуре в ориентированном образце отношением $\sigma = G_1'/G_3'$ (G_1' — динамический модуль сдвига исходного образца, G_3' — динамический модуль сдвига образца, подвергнутого четырехкратной вытяжке). Рисунок показывает, что если при температуре жидкого азота $\sigma = 1,7$, то в интервале температур $-100-0^\circ$ σ возрастает до 3,0, а между 30 и 100° достигает значения 4—5.

Наиболее удачно свойства ПТФЭ могут быть описаны структурной моделью Хоземана — Бонара [2], согласно которой молекулы полимера образуют складчатые кристаллы, соединенные небольшим числом проходных цепей. Было показано [1], что стеклование аморфной прослойки ПТФЭ происходит в области -100° . Вследствие этого температурный переход, проявляющийся в виде резкого понижения G' на кривых 1—3 в интервале температур $-120- -80^\circ$, связан с размораживанием сегментальной подвижности проходных цепей. Из рисунка видно, что с ростом кратности вытяжки наклон кривой $G' = f(T)$ в области стеклования возрастает, указывая на увеличение интенсивности перехода аморфной прослойки из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Из этого следует вывод: высокоскоростное одноосное растяжение приводит к аморфизации ПТФЭ.

В области стеклования значение G' во многом зависит от состояния аморфной прослойки. Ниже температуры стеклования различие в эффективности межмолекулярного взаимодействия складок кристаллов и «замороженных» проходных цепей меньше, чем в высокоэластическом состоянии, где эффективность межмолекулярного взаимодействия аморфной прослойки ослабляется за счет интенсивного сегментального движения проходных цепей. По этой причине при температурах, превышающих температуру стеклования, и происходит увеличение σ , так как ориентированный образец более аморфен, чем исходный.

Переход на кривых 1—3, наблюдаемый при комнатной температуре по резкому понижению динамического модуля сдвига, вызван фазовым переходом первого рода в кристаллитах ПТФЭ, заключающимся в изменении типа элементарной ячейки от триклинистой к гексагональной [1]. Так как этот переход вызывает еще большее увеличение σ при температурах $30-100^\circ$, то можно ожидать, что ориентация сопровождается разрушением части кристаллитов ПТФЭ.

Исследования ПТФЭ методом рентгеноструктурного анализа, проведенные на установке УРС-50И(М) при комнатной температуре, также показали, что интенсивность рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию $\sim 4,8 \text{ \AA}$, уменьшается при двукратной вытяжке на 40%, что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности.

Таким образом, причины сильного падения динамического модуля сдвига при высокоскоростной ориентации могут быть связаны с такими структурными изменениями, которые приводят к некоторой аморфизации ПТФЭ за счет разрушения части кристаллитов, разрыхления аморфных областей и увеличения свободного объема.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
24 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. Y. Ohzawa, Y. Wada, J. Appl. Phys. Japan, 3, 436, 1964.

УДК 541.64:547(1'128+284.3)

О ПРИРОДЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛОСИЛОКСАНОВ В РАСТВОРЕ АЦЕТОНА

*B. B. Пчелинцев, Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский,
M. A. Волкова*

В качестве катализаторов анионной полимеризации циклосилоксанов широко используются силоксандиолы щелочных металлов. Скорость полимеризации ими некоторых циклотетрасилоксанов, как было показано ранее [1], возрастает на несколько порядков при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в ацетоновом растворе. При этом порядок реакции по катализатору изменяется от 0,5 до 1 и сильно уменьшается зависимость скорости реакции от природы противоиона. Было высказано предположение, что эти результаты свидетельствуют об изменении природы активных центров: при полимеризации в массе активными центрами являются ионные пары, при полимеризации в полярном растворителе — свободные ионы [1].

Первое подтверждение этого предположения было получено нами [2] при изучении электропроводности растворов силоксандиолятов натрия (СН) и калия (СК) в октаметилциклотетрасилоксане (Д-4), а также в Д-4 в присутствии небольших количеств ацетона или ДМФ, являющихся активаторами анионной полимеризации циклосилоксанов. Было установлено, что во всех случаях эквивалентная электропроводность λ растворов СН и СК в Д-4 не превышает $1 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{г-экв}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и, следовательно, концентрация свободных ионов очень мала.

В настоящей работе изучена электропроводность растворов СН и СК в ацетоне и в его смесях с Д-4 или с декаметилцикlopентасилоксаном (Д-5). СН и СК представляли собой полидиметилсилоксандиолы общей формулы $\text{MeO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{ Me}(\text{Me} = \text{Na или K}, n = 5-7)$.

В табл. 1 приведены значения предельных эквивалентных электропроводностей λ_0 для указанных растворов СН и СК и вычисленные для концентрации силоксандиолятов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л степени диссоциации СН и СК. Значения λ_0 для растворов СН и СК в ацетоне сравнимы с известными из литературы [3] предельными эквивалентными электропроводно-