

ния этой пленки в качестве подложки использовали покровные стекла толщиной 0,15 мм, частично прозрачные в ИК-области спектра. Это позволило оценить толщину пленки путем сопоставления интенсивности полос валентных колебаний групп  $-\text{CH}_2-$  2853 и  $2926 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью этих полос в спектре пленки ПЭ толщиной  $3,5 \pm 0,1 \text{ мкм}$ . Согласно полученным данным, ее толщина составляет  $0,25-0,29 \text{ мкм}$ . Представляло интерес исследовать строение этого слоя, так как физико-химические процессы, протекающие в нем, определяют адгезионные свойства ПЭ.

Для получения спектра пропускания в широком интервале частот пленку отделяли с помощью лезвия бритвы со стеклянной подложки площадью  $200 \text{ см}^2$  и снимали в слое толщиной 10 мкм между окнами из КВг. Как видно из полученного спектра (рис. 4, б), в этом слое наблюдается большое количество ассоциированных OH-групп,  $\text{C}=\text{O}$  и кислородсодержащих мостицых связей. В области карбонильного поглощения, помимо перечисленных выше полос, наблюдается полоса поглощения  $1775 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующая о наличии перэфирных групп  $-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-$ . Резкое возрастание перэфирных и ассоциированных

OH-групп подтверждает предположение о том, что увеличение  $\text{C}=\text{O}$ -групп связано с разрывом основной цепи ПЭ, приводящим к падению адгезионной прочности поверхностного слоя.

Некоторое возрастание адгезии при дальнейшем увеличении времени формирования покрытия связано со структурированием поверхностного слоя ПЭ, на что указывает рост кислородных мостиков (полоса  $800-1500 \text{ см}^{-1}$ ) при температурно-временном режиме, соответствующем второму максимуму (рис. 3).

Ленинградский технологический институт  
им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
25 XI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Яковлев, В. Ф. Здор, В. И. Каплан, Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе, «Химия», 1971, стр. 93.
2. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Адгезия полимеров к металлам, «Наука и техника», 1971, стр. 233.
3. Л. Б. Коварская, Диссертация, 1972.
4. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970, стр. 335.

УДК 541.64 : 539.19

## О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ЭЛАСТОМЕРАХ

*Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина*

Ранее было показано [1], что энергия активации процесса сегментальной подвижности зависит от температуры, исходя из работ Фогеля и Фульчера [2, 3], согласно формуле

$$U = \frac{U_\infty}{1 - \frac{T_0}{T}}, \quad (1)$$

где

$$T_0 = T_c^{\text{cr}} - 50^\circ, \quad (2)$$

$T_c^{\text{ст}}$  — стандартная температура структурного стеклования,  $U_{\infty}$  — значение  $U$  при  $T \rightarrow \infty$ . При этом известное эмпирическое уравнение Вильямса — Ландела — Ферри [4], описывающее температурную зависимость времен релаксации в некотором интервале температур выше температуры стеклования  $T_c$ , обусловлено температурной зависимостью энергии активации в этом интервале температур.

Нами исследовалась температурная зависимость энергии активации процесса сегментальной подвижности ( $\alpha$ -релаксация) серных вулканизатов каучуков: полизопренового (СКИ-3) с равновесным модулем  $E_{\infty} = 12,8 \text{ кГ/см}^2$  и стереорегулярного полибутадиенового «Юропен-цис-1,4» (СКД)

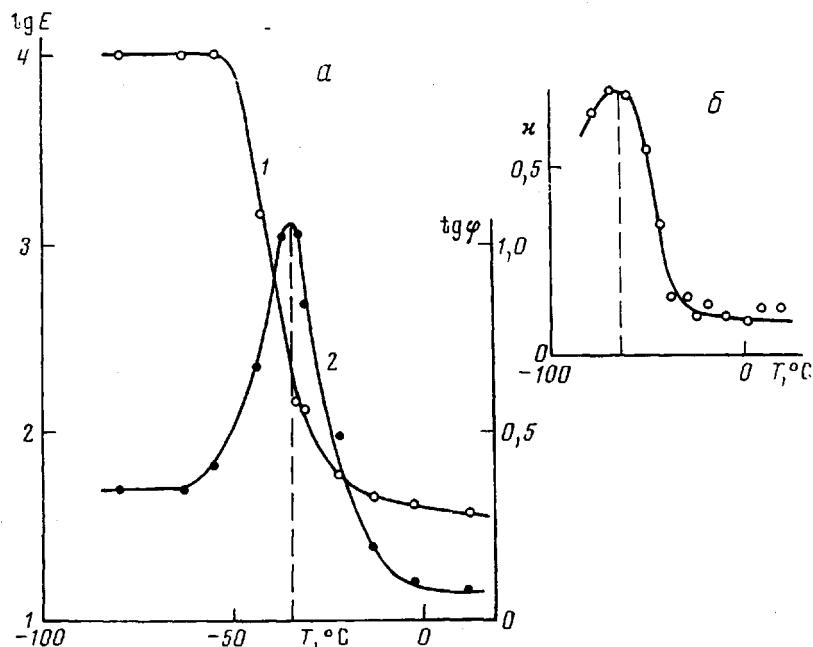


Рис. 1. Температурная зависимость динамического модуля  $E$  ( $\text{кГ/см}^2$ ) (1) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \varphi$  (2) для эластомера СКИ-3 при частоте  $\omega = 3,1 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$  (а) и температурная зависимость коэффициента механических потерь  $x$  для СКИ-3 при частоте  $\omega = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$  (б)

с равновесным модулем  $E_{\infty} = 12 \text{ кГ/см}^2$ . Процесс  $\alpha$ -релаксации, ответственный за стеклование полимеров, изучали на маятниковом эластометре Кувшинского и Сидоровича [5, 6] (длительность удара  $t = 0,01 \text{ сек}$ ) и на частотном релаксометре ДИП при круговой частоте  $\omega = 0,015 \text{ сек}^{-1}$  в интервале температур от  $-80$  до  $20^\circ$  при деформации одноосного сжатия.

Температурные зависимости динамического модуля  $E_1$  и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \varphi$ , полученные на маятниковом эластометре, и температурная зависимость коэффициента механических потерь  $x$ , полученная на частотном релаксометре ДИП, представлены для вулканизата СКИ-3 соответственно на рис. 1.

В области перехода из высокоэластичного в стеклообразное состояние наблюдается максимум механических потерь, связанный с потерей сегментальной подвижности (механическое стеклование). Кроме того, в области проявления процесса сегментальной подвижности резко изменяется температурная зависимость динамического модуля (рис. 1, а).

Энергию активации процесса сегментальной подвижности определяли по температурному положению максимумов механических потерь при

данной частоте  $\omega$ . При ударной деформации вводится эквивалентная частота  $\omega = \pi/t$  ( $\omega = 3,1 \cdot 10^2$  сек. для маятникового эластометра). Если максимум механических потерь наблюдается при  $T = T_m$  ( $T_m$  — температура механического стеклования, зависящая от частоты деформации), то при этой температуре, согласно [7,8], имеет место условие

$$\omega t \approx \sqrt{\frac{1 - K^2}{K^2}}, \quad (3)$$

где  $\tau$  — время сегментальной релаксации при  $T = T_m$ ,  $\omega$  — круговая частота при периодических деформациях,  $K$  — коэффициент морозостойкости

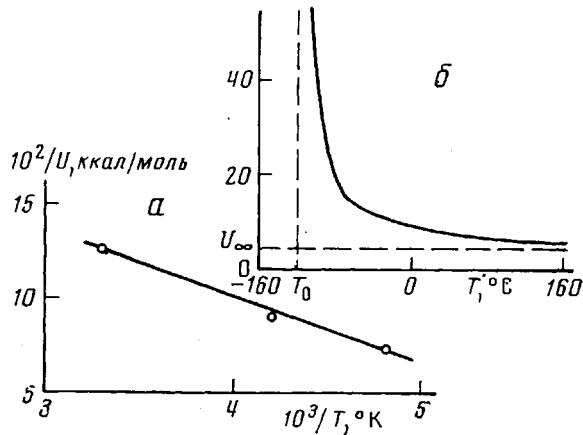


Рис. 2. Зависимость  $1/U$  процесса сегментальной подвижности от  $1/T$  для эластомера СКИ-3 (а) и температурная зависимость энергии активации  $U$  процесса сегментальной подвижности для СКИ-3 (б)

кости, равный 0,1 при  $T_m$  [9], а следовательно,  $\omega t = 10$ . Далее известно, что время релаксации выражается известной формулой

$$\tau = Be^{U/kT}, \quad (4)$$

где  $B$  — предэкспоненциальный коэффициент, согласно [10], для сегмента  $B = 5 \cdot 10^{-12}$  сек.,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Из этой формулы рассчитывается энергия активации  $U$  процесса сегментальной подвижности, если известны  $B$  и  $\tau$  при  $T = T_m$ . Для эластомера СКИ-3 при  $T_m = 238^\circ$  К энергия активации процесса сегментальной подвижности составляет 11 ккал/моль (рис. 1, а), при  $T_m = 208^\circ$  К (рис. 1, б) — 13,7 ккал/моль. По данным релаксации напряжения, при  $T = 303^\circ$  К энергия активации сегментальной подвижности  $U = 8$  ккал/моль. Кроме того, известно [11], что для полизопрена (натурального каучука) энергия активации процессов релаксации напряжения и вязкого течения составляет также 8 ккал/моль.

Для определения  $U_\infty$  формулу (1) можно преобразовать

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{U_\infty} - \left( \frac{T_0}{U_\infty} \right) \frac{1}{T} \quad (5)$$

Если построить зависимость  $1/U$  от  $1/T$ , то по углу наклона этой зависимости можно определить  $U_\infty$ , зная  $T_0$  (рис. 2, а). Согласно формуле (2), для СКИ-3  $T_0 = 153^\circ$  К, для СКД  $T_0 = 113^\circ$  К. Для эластомеров СКИ-3 и СКД  $U_\infty = 4,0$  ккал/моль. Таким образом, зная  $U_\infty$  и стандартную температуру структурного стеклования  $T_c$ , можно рассчитать температурную зависимость энергии активации процесса сегментальной подвижности. На рис. 2, б приведена рассчитанная по формуле (1) кривая температурной

зависимости энергии активации для СКИ-3. Энергия активации сегментальной подвижности при стандартной температуре структурного стеклования  $T_c^{\text{ст}}$  для СКД  $U_c = 13$  ккал/моль, в то время как для СКИ-3  $U_c = 18$  ккал/моль.

Таким образом, в эластомерах существенное различие в величинах энергии активации сказывается при температурах, близких к  $T_c$ , в то время как при  $T \rightarrow \infty$  эта разница сглаживается.

Институт физической химии  
АН СССР  
Научно-исследовательский  
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию  
26 IX 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Сандинов, И. В. Разумовская, Г. М. Бартенев, И. А. Лукьянов, Изв. вузов, Физика, 1968, № 11, 93.
2. H. Vogel, Z. Phys., 22, 645, 1921.
3. G. S. Fulcher, Amer. Ceram. Soc. Bull., 8, 339, 1925.
4. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 978, 1956.
6. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, В. М. Стороженко, Высокомолек. соед., A15, 1450, 1973.
7. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Ж. техн. физики, 9, 1261, 1939.
8. Г. М. Бартенев, В. Д. Зайцева, Высокомолек. соед., 1, 1309, 1959.
9. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Каучук и резина, 1960, № 8, 18; Высокомолек. соед., 4, 66, 1962.
10. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., A12, 794, 1970.
11. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970.

УДК 541.64 : 536.7

## СОСТАВ МЕЖФАЗНЫХ СЛОЕВ В ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

С. Н. Степин, Ю. Л. Вагин, В. Л. Максимов,  
И. А. Толмачев

Известно, что в процессе эмульсионной полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии высокомолекулярных защитных коллоидов и персульфатных инициаторов в ряде случаев имеет место прививка мономера на макромолекулы защитного коллоида, в результате чего образуются привитые сополимеры различного состава [1], во многом определяющие устойчивость коллоидной системы [2]. В настоящем сообщении изучен состав привитого сополимера, образующегося при эмульсионной полимеризации и сополимеризации винилацетата, а также состав и свойства межфазных защитных слоев в дисперсиях.

Исследовали дисперсию поливинилацетата (ПВА), синтезированную в присутствии 7 вес. % ПВС (содержание ацетатных групп 1,03%,  $[\eta] = 0,71$  дл/г в воде при 25°), окислительно-восстановительной системы (1,25 вес. ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,0005 вес. ч. сернокислого залкисного железа) при кислотности 0,15%; дисперсию сополимера винилацетата (65 мол. %) и дигидротималеината (35 мол. %) (СВА-1), синтезированную в присутствии 4,0 вес. ч. ПВС (содержание ацетатных групп 12%,  $[\eta] = 0,8$  дл/г в воде при 25°), 0,5 вес. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , 0,25 вес. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; дисперсию сополимера винилацетата (70 мол. %) с дигидротималеинатом (30 мол. %) (СВА-2), синтезированную в присутствии 2,5 вес. ч. оксиэтилцеллюлозы (32% связанный окись этилена), 3,0 вес. ч. проксанола-168, 0,5 вес. ч.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , 0,25 вес. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Полимеризацию и сополимеризацию проводили при 65–85° в течение 5–7 час. Очистку дисперсий проводили многократным центрифугированием и редиспергированием отфильтрованных осадков в воде с одновременным