

Опыты проводили на капиллярном вискозиметре при температурах от 160 до 190°, соответствовавших вязкотекучему состоянию обоих компонентов. Вязкость гетерогенной системы для всего интервала концентраций рассчитывали по уравнениям Кулезнева и Такаянаги [4]. Оба уравнения предполагают аддитивное изменение вязкости с увеличением или уменьшением концентрации одного из компонентов. Полученные экспериментальные данные не описываются ни одним из названных уравнений. Уменьшение вязкости относительно исходной величины и последующее экстремальное возрастание соответствуют тем же концентрациям ПВТМС, что и в случае определения газопроницаемости.

Таким образом, для смесей ПДМС и ПВТМС обнаружен эффект аномального изменения газопроницаемости при малых концентрациях ПВТМС. Аналогичное отклонение вязкостных свойств от закона аддитивности также наблюдалось в диапазоне концентраций ПВТМС 1–5 %. Природа и специфичность обнаруженного явления подробно исследуются.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
6 XII 1976

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Pasternak, J. F. Schimshimer, J. Heller, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 467, 1970.
2. B. E. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 155, 1965.
3. K. Bohme, *Angew. Makromolek. Chem.*, 47, 243, 1975.
4. Р. Ф. Голд, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 45.

УДК 541.64:539.2:547.313

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Кириллов В. Н., Тертерян Р. А., Абелиов Я. А.

Изучению множественных релаксационных переходов различными методами (диэлектрических потерь; радиотермолюминесценции; рефрактометрии; динамическими методами на частотах $\nu=0,2-10$ Гц и т. д.) в статистических сополимерах этилена с полярными мономерами, в частности с винилацетатом, посвящено значительное количество экспериментальных работ [1–7]. Наилучшего выявления областей релаксационных явлений добиваются низкочастотными методами, поэтому в настоящей работе впервые предпринята попытка обнаружения зон переходов в сополимере этилена с винилацетатом (Э–ВА) в зависимости от состава компонентов по изменению тепловых свойств полимеров, в частности термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В качестве объектов исследования взяты сополимеры Э–ВА, содержащие 0–42 вес.% сомономера, синтезированные путем сополимеризации при давлении 1000 кГ/см² и температуре 140° в присутствии в качестве инициатора перекиси третичного бутила [8]. Сополимеры представляют собой композиционно однородные вещества и характеризуются статистическим распределением мономерных звеньев; степень кристалличности и их монотонно снижается по мере увеличения содержания звеньев ВА и при 45 вес.% становится равной нулю [9].

Определение ТКЛР сополимеров проводили на оптическом дилатометре в интервале температур от –160° до температуры плавления полимера. Образец размером 70×14×2 мм помещали горизонтально в термостат, обеспечивающий высокую равномерность температурного поля в образце и позволяющий осуществлять нагревание и охлаждение системы по заданной программе. Предварительное охлаждение образцов проводили со скоростью 5 град/мин. Измерение осуществляли в режиме линейного разогрева системы со скоростью 3 град/мин. Регистрацию перемещения концов образца производили при помощи микроскопа МГ-1 в параллельном пучке света. Температуру образца измеряли медь-константовой термопарой.

Температурные зависимости ТКЛР сополимеров Э–ВА различного состава приведены на рис. 1. Анализ кривых $\alpha = f(T)$ позволяет выявить несколько характерных областей переходов. Наряду с традиционной, хорошо наблюдаемой зоной β -релаксации, которую можно отождествить с областью появления сегментальных движений в аморфных участках –

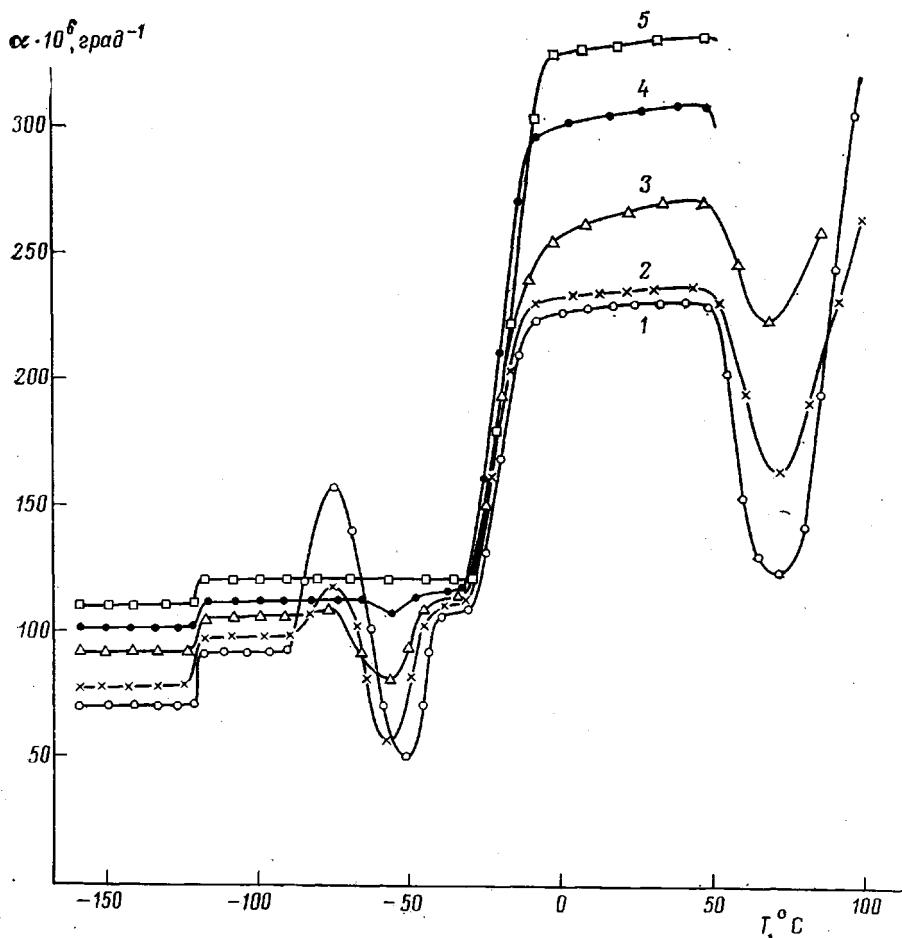


Рис. 1. Температурные зависимости ТКЛР сополимеров Э – ВА, содержащих 0 (1); 11,5 (2); 26,0 (3); 37,5 (4) и 42,0 вес.% ВА (5)

стеклованием, обнаружены также менее выраженные релаксационные зоны – γ , γ' , α .

В районе -120° наблюдается скачкообразное возрастание ТКЛР, связанное с увеличением подвижности системы, при этом с ростом содержания ВА в сополимере величина этого скачка несколько уменьшается, а температура перехода остается постоянной. Данный γ -релаксационный процесс связывают в ПЭ как с переориентацией дефектных участков в кристаллических областях [10], так и с движением в аморфных зонах – вращением участков цепи, состоящих из 3–4 групп CH_2 относительно колinearных связей, типа движения «коленчатого вала» [11]. В почти полностью аморфном полимере (при содержании ВА, равном 42 вес.%; $\alpha=6\%$) γ -переход не исчезает, что дает возможность отнести его к возбуждению движений в аморфных участках, при этом введение групп ВА затормаживает эти движения. Аналогичные результаты получены в работе [5].

Область релаксационного γ' -перехода ($-90 - -40^\circ$), по нашему предположению, можно связать с возникновением подвижности в кристаллических участках, что подтверждается ее исчезновением при 42 вес.% ВА. С увеличением содержания ВА в сополимере наблюдается некоторое смещение зоны в область положительных температур.

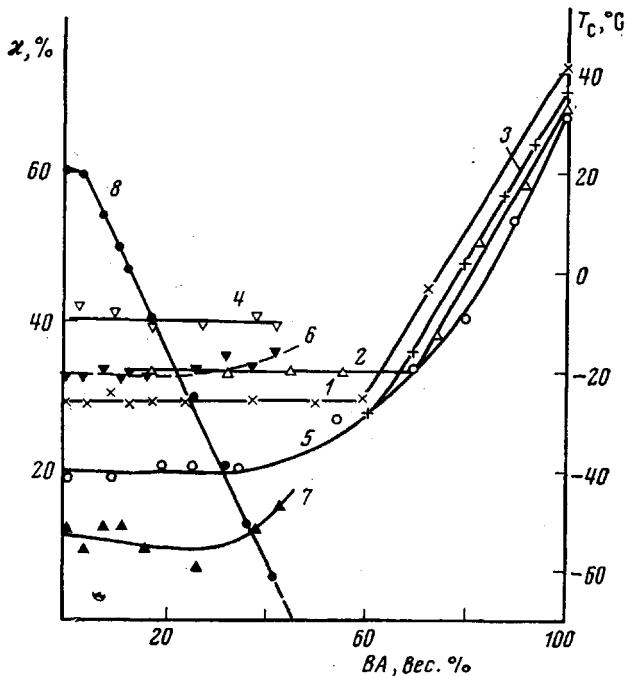


Рис. 2. Зависимость T_c (1-7) и степени кристалличности (8) от состава сополимеров Э - ВА

Значения T_c определены методами механических потерь на частоте $v=0.2-1.2$ [1] (1) и $v=10$ гц [2] (2); рефрактометрии [3] (3); диэлектрических потерь, $v=100$ гц [4] (4); РТЛ [5] (5); дилатометрии (данные настоящей работы) (6) и путем определения коэффициента теплопроводности (данные настоящей работы) (7)

На дилатометрических кривых наиболее ярко выражена область β -перехода. На рис. 2 приведено изменение степени кристалличности и температуры стеклования T_c в зависимости от процентного соотношения компонентов в сополимере Э - ВА. Характер изменения T_c хорошо согласуется с результатами более ранних исследований [1-5]. На рисунке приведены также значения T_c , полученные авторами из определения коэффициента теплопроводности *. T_c не меняется при наличии в материале кристаллической фазы, что объясняется механизмом, изложенным в работе [12]: с одной стороны, T_c сополимера лежит между значениями T_c аморфных гомополимеров (величина T_c Э-ВА должна возрастать с увеличением содержания ВА, приближаясь к T_c ВА); с другой - в частично кристаллических полимерах кристаллические участки, играя роль своеобразных дефектов, затрудняют расстекловывание (величина T_c должна уменьшаться с уменьшением степени кристалличности). Полученные данные подтверждают неприменимость уравнения Гордона - Тейлора для описания T_c сополимеров Э - ВА при малых концентрациях ВА, поэтому в данном случае, видимо, целесообразно использовать теорию Канига [12].

По данным ряда авторов [1-5], T_c ПЭ значительно выше T_c аморфного ПЭ, рассчитанной в [13] и равной -123° , что связано с наличием

* Результаты изучения коэффициента теплопроводности сополимеров Э - ВА будут опубликованы в Инженерно-физическом журнале.

кристаллических упорядоченных образований, существенным образом затрудняющим β -релаксационный процесс. Отклонения в T_c сополимеров можно объяснить, с одной стороны, разными методами определения, а с другой — неидентичностью образцов.

Для полученных экспериментальных зависимостей $\alpha=f(T)$ по уравнению Симхи — Бойера: $3\Delta\alpha \cdot T_c \approx 0,115$, где $\Delta\alpha$ — разность между ТКЛР выше и ниже T_c аморфных полимеров, были определены T_c сополимеров Э — ВА. Отклонения между рассчитанными и экспериментально определенными значениями T_c достигают 30%, что указывает на неприменимость соотношения Симхи — Бойера к данному классу сополимеров.

Введение ВА приводит к уменьшению температуры плавления сополимеров Э — ВА от 115° для ПЭ до 58° для сополимера, содержащего 42 вес. % ВА [14]. С увеличением содержания ВА в сополимере интенсивность α -перехода, проявляющегося в аномальном изменении ТКЛР (рис. 1, кривые 1—3) и расположенного в диапазоне температур от 50° до температуры плавления, уменьшается, что согласуется с предположениями о характере релаксационного α -перехода, как о процессе, обусловленном переориентацией складок в кристаллитах из одного равновесного положения в другое [10].

Результаты описанного выше дилатометрического изучения релаксационных переходов в сополимерах Э — ВА хорошо согласуются с данными, опубликованными ранее; показана высокая чувствительность данного метода, что позволяет рекомендовать его для исследований подобного рода.

Поступила в редакцию
8 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 42, 357, 1960.
2. F. P. Reding, J. A. Faucher, R. D. Whitman, J. Polymer Sci., 57, 483, 1962.
3. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 190, 16, 1963.
4. M. Kakizaki, J. Shigemi, Y. Teramoto, K. Yanada, T. Hidemitsu, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 387, 1969.
5. В. Г. Никольский, Р. А. Тертерян, С. Д. Либшиц, Н. А. Миронов, Т. А. Фролова, Высокомолек. соед., Б17, 514, 1975.
6. A. Linkens, J. Vanderschueren, Sovan Han Chor, J. Gasiot, Europ. Polymer J., 12, 137, 1976.
7. A. Linkens, J. Vanderschueren, Sovan Han Chor, J. Gasiot, Europ. Polymer J., 12, 141, 1976.
8. Р. А. Тертерян, Ю. И. Бараш, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., А10, 1673, 1968.
9. В. А. Каргин, М. Б. Константинопольская, Р. А. Тертерян, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 164, 112, 1965.
10. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.
11. T. F. Schatzki, Amer. Chem. Soc. Div. Polymer Chem. Preprints, 6, 646, 1965.
12. К. Иллера, Химия и технол. полимеров, 1967, № 5, 98.
13. Д. В. Ван-Кревелен, Структура и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 63.
14. Р. А. Тертерян, А. И. Динцесс, М. В. Рысаков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 589, 1963.