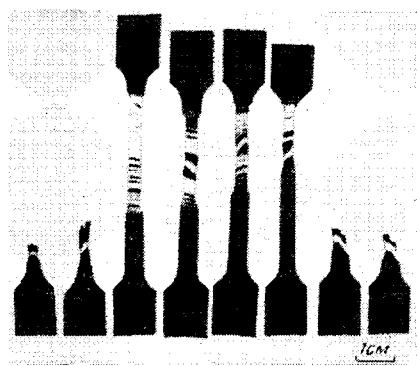


30% меньше. Такое изменение плотности может быть связано с наличием большого количества микродефектов. Это предположение подтверждается тем, что дальнейшее разрушение шейки происходит всегда по мутному (дефектному) участку (см. рисунок).

Образование шейки в режиме $\sigma=\text{const}$, вероятно, не связано с автоколебательным механизмом, а происходит по обычному механизму, рассмотренному в [2, 3]. В мутных и прозрачных участках, вероятно, реализуются разные механизмы образования шейки: в прозрачных — через вынужденно-эластическое деформирование, а в мутных — из-за развития микротрешины. Это явление напоминает картину [4] образования в полиолефинах и полиформальдегиде прозрачной шейки при малых напряжениях и мутной шейки — при более низких температурах и больших напряжениях. При этом с помощью рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии было показано, что в первом случае надмолекулярная структура



Фотография образцов после испытания; мутные участки в шейке на фотографии — черные

ра не изменяется — кристаллиты и фибриллы сохраняют свои размеры, а во втором происходит их значительное уменьшение, вероятно, вследствие развития микротрешины.

Таким образом, в сформированной шейке образца полиалкилентерефталата наблюдаются две различные области, механизм образования которых различен.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
29 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кечекьян, Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 2424, 1970.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Мир», 1972.
3. Г. И. Баренблагт, Rheol. Acta., 13, 924, 1974.
4. С. Б. Ратнер, Л. О. Бунина, И. М. Абрамова, В. С. Биль, Л. А. Зезина, Л. Г. Казарян, Е. В. Самардуков, Докл. АН СССР, 223, 653, 1975.

УДК 541(64+15):547(313.2+344+35)

ДЕЙСТВИЕ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА СОПОЛИМЕРЫ ЭТИЛЕНА С ЖЕЛЕЗО- И БОРСОДЕРЖАЩИМИ СОМОНОМЕРАМИ

Богомазова Н. В., Лещенко С. С., Соболева Н. С.,
Карпов В. Л.

Для направленного проведения радиационного модифицирования с целью получения материалов с заданным комплексом свойств необходимо знать, как влияют особенности химического строения на протекание радиационно-химических процессов. Благодаря однотипности ответвлений, природу которых можно менять, а число поддается регулированию и определению, модельными соединениями для выяснения влияния разветвле-

ний, присутствующих как дефекты строения в ПЭ, стали сополимеры этилена.

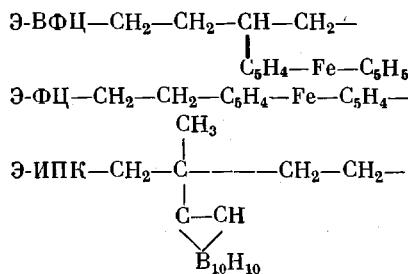
На примере сополимеров этилена с пропиленом, α -бутиленом, винил-ацетатом [1–7] было показано, что наличие разветвлений в цепи ПЭ определяет место протекания радиационно-химических превращений, однако превалирование той или иной радиационно-химической реакции зависит

Изменение прочностных свойств (σ , $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ и ε , %) сополимеров Э-ИПК, Э-ВФЦ и Э-ФЦ в зависимости от поглощенной дозы

Сомономер	Содержание, мол. %	Доза излучения, Мрад									
		0		25		50		100		150	
		σ	ε	σ	ε	σ	ε	σ	ε	σ	ε
ИПК	0,55	103	527	126	807	130	876	139	831	159	369
	2,7	70	184	103	448	113	610	118	336	92	265
ФЦ	0,28	88	62	125	77	123	109	127	134	122	103
	1,04	84	20	91	26	82	29	96	57	113	69
	1,5	33	37	86	67	89	51	92	154	93	127
ВФЦ	1,5	136	259	160	265	162	275	147	289	140	230

от особенностей строения боковой группы. Ранее [8, 9] было рассмотрено влияние на радиационно-химические процессы и свойства облученных материалов боковых групп, содержащих атомы фосфора и олова.

В работе [10] упоминается об использовании ферроцена и его производных для повышения термической стабильности облученного полиэтилена. В данной работе на примере сополимеров этилена с винилферроценом (ВФЦ), ферроценом (ФЦ) и изопропенилкарбораном (ИПК) рассмотрено влияние железо- и борсодержащих звеньев на некоторые радиационно-химические процессы. Приведены результаты исследования устойчивости таких сополимеров к термоокислению до и после облучения. В качестве объектов исследования использовали сополимеры этилена с содержанием сомономеров 0,28–3 мол. %. Синтез и некоторые свойства этих полимеров описаны в [11]. Их общая формула



Облучение проводили γ -излучением Co^{60} при комнатной температуре в атмосфере гелия (мощность дозы 1–4 Мрад/час) в диапазоне 0–300 Мрад.

Изменение прочностных характеристик изучали с помощью динамометра Д-4. Устойчивость к термоокислению проверяли по изменению давления кислорода в статической установке при 160° и давлении кислорода 400 тор.

Данные по изменению прочностных свойств сополимеров Э-ИПК, Э-ВФЦ и Э-ФЦ, приведенные в таблице, показывают, что сополимеры Э-ИПК и Э-ВФЦ при малом содержании сомономера имеют прочностные характеристики, близкие к значениям, наблюдаемым у ПЭ; при облучении

разрывная прочность, как и у ПЭ, проходит через максимум. Относительное удлинение при разрыве в области малых доз несколько увеличивается, что, очевидно, связано с ростом ММ в результате радиационного спшивания, а затем уменьшается после образования пространственной сетки. Оптимальные прочностные характеристики для Э-ИПК и Э-ВФЦ наблюдаются при облучении до 100–150 Мрад.

Из таблицы видно, что облучение сополимеров Э-ФЦ с малым содержанием звеньев ФЦ также приводит к некоторому росту разрывной прочности, но эластичность сополимеров этого класса ниже, чем у Э-ВФЦ и Э-ИПК.

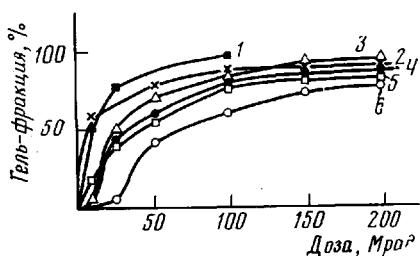


Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от дозы облучения для ПЭ (1) и сополимеров, содержащих 1,5 мол. % ВФЦ (2); 0,55 (3) и 1,1 мол. % ИПК (4); 0,28 (4) и 1,5 мол. % ФЦ (5)

мых сополимеров лежит в области содержания сомономера повышается роль процесса деструкции. Для сополимеров этилена с 0,28 и 1,5 мол. % ФЦ, 0,55 и 2,7 мол. % ИПК $\beta/\alpha=0,38$ и $0,56$; $0,3$ и $0,47$ соответственно.

Для сополимера этилена с 20 мол. % ИПК превалирующим процессом становится радиационная деструкция. Очевидно это является следствием увеличения содержания четвертичных атомов углерода. По-видимому, надо учесть и то, что карборановая группа отличается большим дипольным моментом (4,5 Дебая для о-карборана [12]) и наличием делокализованных связей. В присутствии таких групп возможно повышение межмолекулярного взаимодействия, и данные по радиотермолюминесценции для сополимеров Э-ИПК подтверждают это предположение [13]. Увеличение межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами приводит к понижению сегментальной подвижности проходных молекул, с участием которых главным образом протекает радиационное спшивание, и способствует увеличению вероятности процесса деструкции.

Введение в цепь ПЭ звеньев ВФЦ повышает сегментальную подвижность макромолекулы, о чем свидетельствует сдвиг β -максимума на кривых радиотермолюминесценции в область более низких температур [13], и следствием этого является большая эффективность радиационного спшивания сополимеров Э-ВФЦ по сравнению с ПЭ (рис. 1). Таким образом, несмотря на то что введение сомономерных звеньев в цепь ПЭ всегда понижает регулярность строения макромолекулы, эффективность межмолекулярного радиационно-химического спшивания возрастает только в случае, когда присутствие сомономерных звеньев способствует повышению подвижности проходных молекул.

Было проведено изучение устойчивости к термоокислительному старению у исследуемых сополимеров. Как следует из рис. 2, только в присутствии звеньев ВФЦ наблюдается замедление процесса окисления и тем в большей степени, чем выше содержание звеньев ВФЦ (рис. 2, б). В результате облучения у всех трех типов сополимеров, как и в ПЭ, устойчивость к окислению падает. Причиной этого является накопление радиационных дефектов — транс-винилевых двойных связей, поперечных свя-

Результаты по изменению растворимости исследуемых сополимеров приведены на рис. 1. Превалирующим процессом является радиационно-химическое спшивание. При одном и том же содержании звеньев сомономеров наиболее эффективно радиационное спшивание протекает в сополимерах Э-ВФЦ, что особенно заметно в области малых доз. Отношение вероятности процесса деструкции к спшиванию β/α для сополимера этилена с 1,5 мол. % ВФЦ равно 0,18.

В зависимости от содержания звеньев сомономеров гель-точка у исследуемых сополимеров лежит в области 0,5–20 Мрад. С ростом содержания сомономера повышается роль процесса деструкции. Для сополимеров этилена с 0,28 и 1,5 мол. % ФЦ, 0,55 и 2,7 мол. % ИПК $\beta/\alpha=0,38$ и $0,56$; $0,3$ и $0,47$ соответственно.

Для сополимера этилена с 20 мол. % ИПК превалирующим процессом становится радиационная деструкция. Очевидно это является следствием увеличения содержания четвертичных атомов углерода. По-видимому, надо учесть и то, что карборановая группа отличается большим дипольным моментом (4,5 Дебая для о-карборана [12]) и наличием делокализованных связей. В присутствии таких групп возможно повышение межмолекулярного взаимодействия, и данные по радиотермолюминесценции для сополимеров Э-ИПК подтверждают это предположение [13]. Увеличение межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами приводит к понижению сегментальной подвижности проходных молекул, с участием которых главным образом протекает радиационное спшивание, и способствует увеличению вероятности процесса деструкции.

Введение в цепь ПЭ звеньев ВФЦ повышает сегментальную подвижность макромолекулы, о чем свидетельствует сдвиг β -максимума на кривых радиотермолюминесценции в область более низких температур [13], и следствием этого является большая эффективность радиационного спшивания сополимеров Э-ВФЦ по сравнению с ПЭ (рис. 1). Таким образом, несмотря на то что введение сомономерных звеньев в цепь ПЭ всегда понижает регулярность строения макромолекулы, эффективность межмолекулярного радиационно-химического спшивания возрастает только в случае, когда присутствие сомономерных звеньев способствует повышению подвижности проходных молекул.

Было проведено изучение устойчивости к термоокислительному старению у исследуемых сополимеров. Как следует из рис. 2, только в присутствии звеньев ВФЦ наблюдается замедление процесса окисления и тем в большей степени, чем выше содержание звеньев ВФЦ (рис. 2, б). В результате облучения у всех трех типов сополимеров, как и в ПЭ, устойчивость к окислению падает. Причиной этого является накопление радиационных дефектов — транс-винилевых двойных связей, поперечных свя-

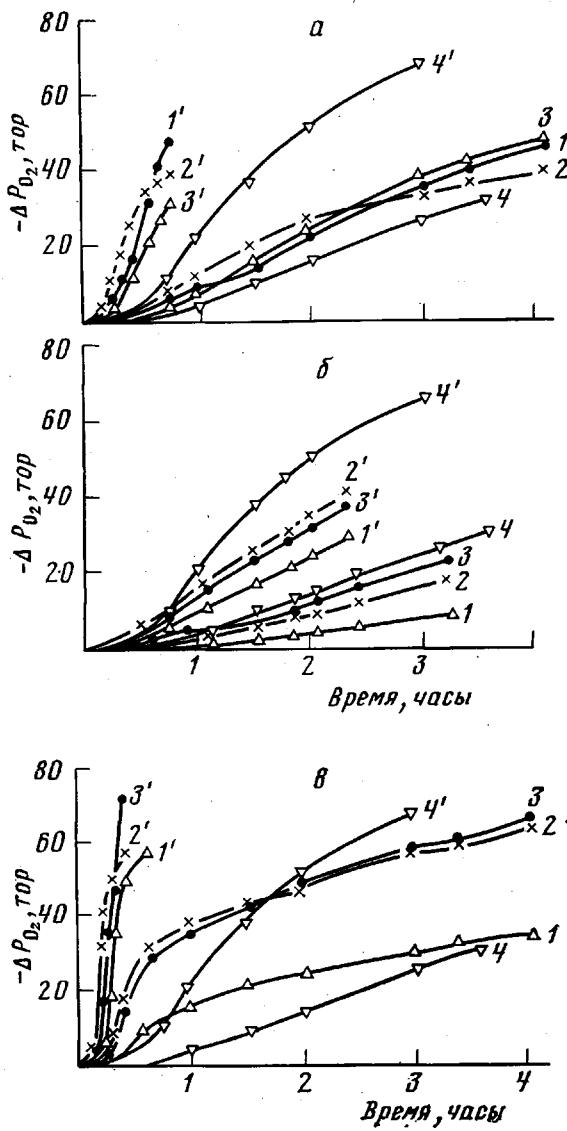


Рис. 2. Зависимость изменения давления кислорода от времени окисления для сополимеров, содержащих ИПК (а), ВФЦ (б) и ФЦ (в):

а: 0,55 (1, 1'), 2,7 мол.% (2, 2'), 1,1 (3, 3'); б: 2,8 (1, 1'), 2,04 (2, 2'), 1,67 мол.% (3, 3'); в: 1,04 (1, 1'), 0,52 (2, 2'), 0,28 мол.% (3, 3'); 1, 4' — ПЭ; 1—4 — образцы необлученные, 1'—4' — облученные дозой 100 Мрад

зей и т. п. [14]. Но в случае облученных образцов окисление сополимеров этилена с ВФЦ протекает медленнее, чем в ПЭ.

Тот факт, что для сополимеров этилена с ФЦ, у которых звенья ФЦ включены в главную цепь [11], не наблюдается замедления окисления (рис. 2, в), заставил предположить, что антиокислительным действием обладают лишь звенья ФЦ, локализованные в боковых цепях и непосредственно связанные с главной цепью.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Kamath, A. Barlow, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2023, 1967.
2. P. H. Kamath, A. Barlow, Anal. Chem., 37, 1266, 1965.
3. Б. Г. Федотов, А. Г. Сирота, Е. И. Рябиков, П. А. Ильченко, В. К. Заплетняк, В. И. Алешин, А. Л. Гольденберг, Пласт. массы, 1967, № 2, 3.
4. С. С. Лещенко, Н. С. Соболева, З. С. Егорова, Р. А. Тертерян, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А14, 620, 1972.
5. Г. Г. Джигашвили, Н. А. Словохотова, С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А13, 1087, 1971.
6. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Химия», 1973, стр. 78, 172.
7. С. С. Лещенко, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1976.
8. Н. С. Соболева, С. С. Лещенко, С. М. Самойлов, С. Д. Янкова, Р. А. Тертерян, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б17, 738, 1975.
9. Н. С. Соболева, С. С. Лещенко, Н. В. Богомазова, А. А. Корытко, Р. А. Тертерян, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б17, 742, 1975.
10. В. К. Кязев, Н. А. Сидоров, Облученный полиэтилен в технике, «Химия», 1974, стр. 97.
11. С. М. Самойлов, В. Н. Монастырский, А. Ф. Жигач, Высокомолек. соед., А18, 731, 1976.
12. О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Тарновский, Справочник по дипольным молекулам, «Высшая школа», 1971.
13. С. М. Самойлов, В. А. Аулов, Высокомолек. соед., А18, 984, 1976.
14. Ж. Д. Павлова, С. С. Лещенко, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 6, 431, 1972.

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ИЗ СТЕКЛООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОЕ В СПИТАХ ЭЛАСТОМЕРАХ ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Зверев И. В., Клемин В. А., Лебедев В. Т.,
Лубянцева И. К., Островский Л. А., Хвиливицкий Р. Я.

Исследование механических свойств спиных аморфных полимеров представляет не только практический интерес как возможная основа для методов неразрушающего контроля*, но и позволяет надеяться на получение более детальной информации о структуре аморфных гомо- и сополимеров вообще, поскольку использование спивателей различной химической природы в определенном интервале их концентраций дает возможность контролируемым образом влиять на межмолекулярные взаимодействия [1].

В данной работе приводятся результаты исследования релаксационных процессов в спиных полимерах бутилметакрилата (БМА) и сополимерах бутилакрилата с бутилметакрилатом (БА+БМА), взятых в соотношении 1 : 1. В качестве спивателя использовали триаллилизоцианурат (ТАИЦ), диаллилмоноизонитилизоцианурат (ДАИЦ), α , β -ди-1(3,5-диаллилизоциануратоэтан) (ТАТ-2), диакрилатэтиленгликоль (ДАЭГ), диметакрилатэтиленгликоль (ДМЭГ) (таблица). Исследования проводили с помощью крутильного маятника, в основном аналогичного описанному в [2]. Экспериментальная установка позволяла определять компоненты G' и G'' комплекс-

* Заметим, что многие стандартные методы исследования для спиных полимеров практически неприменимы вследствие их нерастворимости.