

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. Кязеев, 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.

ного модуля сдвига в зависимости от температуры, при которой выдерживали образец, в диапазоне частот 1—15 Гц. Относительная погрешность измерения всех величин не превышала 5% в области стеклообразного состояния и 10% в области перехода в высокоэластическое состояние.

Основной релаксационный процесс (α -релаксация), связанный с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние, для сополимеров БА+БМА наблюдался в области $-40 - +10^\circ$, а для ПБМА в области $30 - 70^\circ$.

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости G' , G'' и $\tan \delta = G''/G'$ в области перехода для образцов БА+БМА, а на рис. 3 — для

Исследованные спиленые эластомеры

Образец *, №	БА		Сшивавший агент, мол. %	Обозначение сшивавшего агента	Образец *, №	БА		Сшивавший агент, мол. %	Обозначение сшивавшего агента
	вес. ч.	БМА				вес. ч.	БМА		
1	50	50	—	—	12			2,5	ДАЭГ
2			1,0	ТАИЦ	13			5,0	»
3			2,5	»	14			1,0	ДМЭГ
4			5,0	»	15			2,5	»
5			1,0	ДАЦ	16			5,0	»
6			2,5	»	17	0	100	—	—
7			5,0	»	18			1	ДМЭГ
8			1,0	ТАТ-2	19			5	»
9			2,5	»	20			10	»
10			5,0	»					
11			1,0	ДАЭГ					

* Образцы 1, 2, 4, 6, 11, 13, 17—20 имели размеры $10 \times 2 \times 0,25$ см, остальные — $10 \times 3 \times 0,6$ см.

ПБМА. На рис. 4 и рис. 5 представлена зависимость от температуры величины $v = \sqrt{G'/\rho}$, имеющей смысл скорости распространения изгибных волн и несущей дополнительную информацию о процессе релаксации [3].

Характерной особенностью процесса релаксации является его мультиплетность, точнее дублетность, проявляющаяся как в структуре максимумов G'' и $\tan \delta$, так и в отчетливо выраженных переломах кривых $v(T)$ (рис. 4, 5). Это позволяет выделить две области перехода, характеризуемые различным наклоном кривых, которые ниже будут обозначаться буквами A и B . Для оценки сравнительной интенсивности релаксационных процессов в областях A и B были проведены измерения энергии активации * E_a для релаксационных максимумов G'' (в области A) и $\tan \delta$ (в области B). Величины E_a , рассчитанные по смещению максимумов при изменении частоты по известной методике [2], приведены на рис. 6, из которого видно, что во всех случаях релаксационные процессы в области B заметно более активны, чем в области A .

Добавление сшивателя существенно влияет на свойства полимеров. С увеличением концентрации сшивателя главные релаксационные максимумы G'' и $\tan \delta$ (рис. 1—3) смещаются в сторону повышения температуры. Каждущаяся энергия активации E_a сначала резко увеличивается, а затем уменьшается почти до прежнего уровня (рис. 6). Важной особенностью полученных результатов является также аномальная, N-образная зависимость модуля сдвига в стеклообразном состоянии от степени спшивания, т. е. модуль G' сначала растет, затем уменьшается и начинает снова возрастать (рис. 7).

* Здесь имеется в виду «каждущаяся» энергия активации [2], не имеющая строго термодинамического смысла и характеризующая, по-видимому, лишь интенсивность некоторого кооперативного процесса.

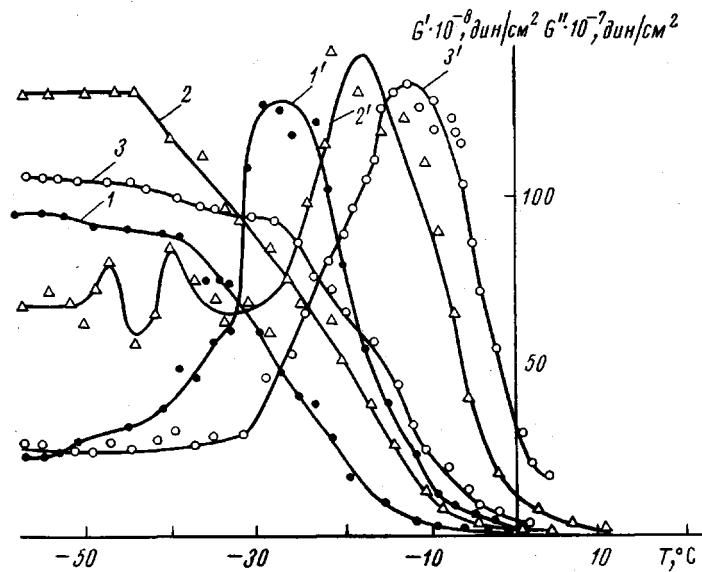


Рис. 1. Зависимость действительной G' (1–3) и мнимой G'' (1'–3') компонент модуля сдвига от температуры для сополимеров ВА+БМА (1, 1'), то же содержащих 1 (2, 2') и 5 мол.% ТАИЦ (3, 3')

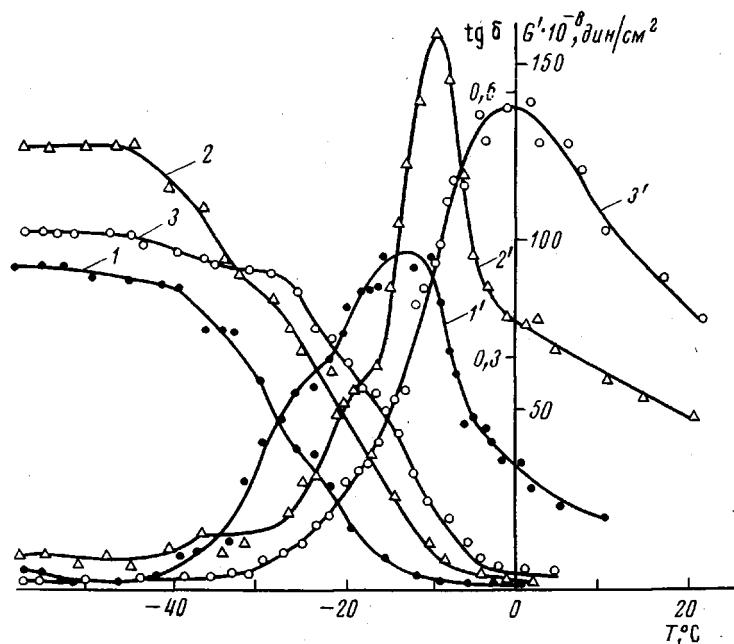


Рис. 2. Зависимость G' (1–3) и $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ (1'–3') от температуры (обозначения те же, что и на рис. 1)

Описанные выше особенности процесса перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое могут быть качественно объяснены в рамках современных представлений о структуре аморфных полимеров, включающей различные уровни надмолекулярной организации, например домены, объединенные в супердомены или фибриллы [4–6]. В стеклообразном состоянии аморфные проходные цепи, соединяющие упорядочен-

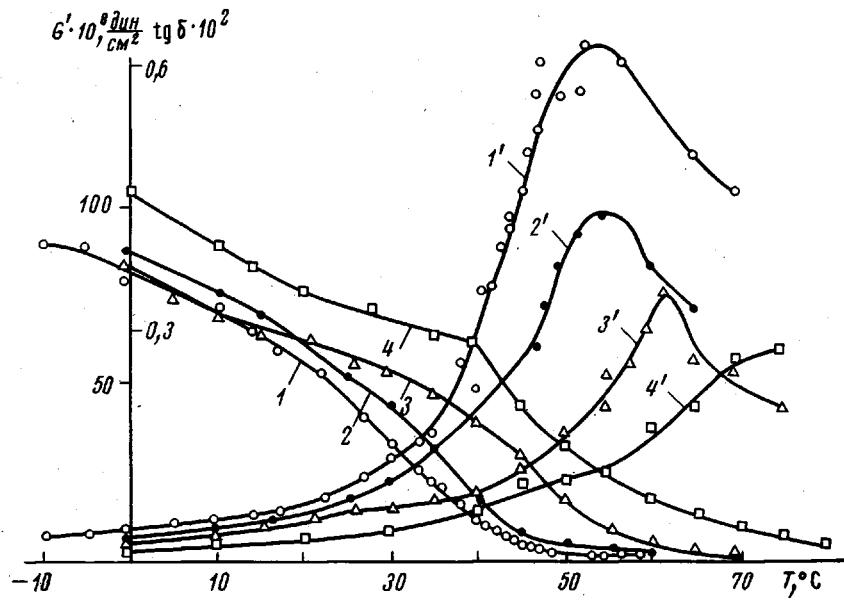


Рис. 3. Зависимость G' (1-4) и $\operatorname{tg} \delta$ ($1'-4'$) от температуры для ПБМА (1, 1') и ПБМА, содержащего 1 (2, 2'); 5 (3, 3') и 10 мол.-% ДМЭГ (4, 4')

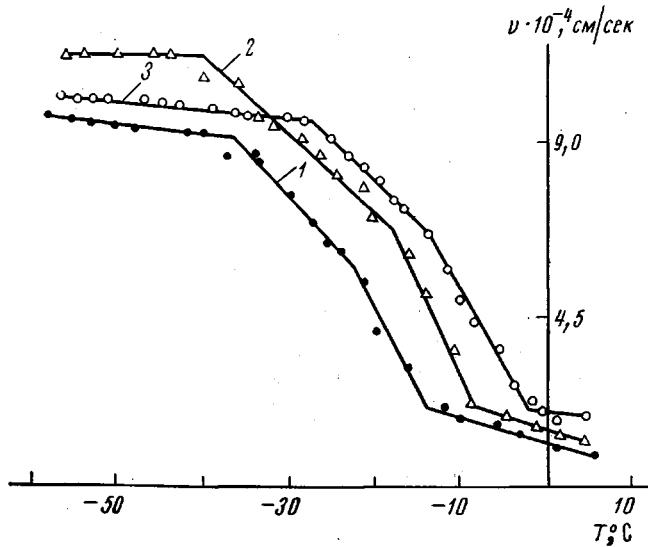


Рис. 4. Зависимость величины $\nu = \sqrt{G'/\rho}$ от температуры: 1 – БА+БМА; 2 – БА+БМА+ТАИЦ 1 мол.-%; 3 – БА+БМА+ТАИЦ 5 мол.-%

ные области, «заморожены», и сильные межмолекулярные взаимодействия внутри упорядоченных областей дают заметный вклад в модуль упругости. В области А (рис. 3 и 5) ослабляется взаимодействие между более плотными надмолекулярными образованиями за счет «размораживания» аморфных участков между ними, и вклад подвижности внутри таких областей становится менее существенным. В области В температура достаточна для активации подвижности внутри домена. Большие значения кажущейся энергии активации в этой области могут быть связаны как с

большой кооперативностью процесса, в котором принимают участие крупные кинетические элементы (например, складки домена), так и с большой жесткостью цепей внутри плотных образований. В высокоэластическом состоянии механическое поведение полимера определяется только энтропийной упругостью проходных цепей. Отметим, что сходное объяснение дублетной структуры перехода, наблюдавшейся в ряде аморфных полимеров (ПС, поликарбонат и др.), дается в работах [2, 3], где упорядоченные структуры отождествляются с «антикриSTALLИЧЕСКИМИ КЛАСТЕРАМИ». Введение сшивок приводит к более сильному межмолекулярному взаимодействию

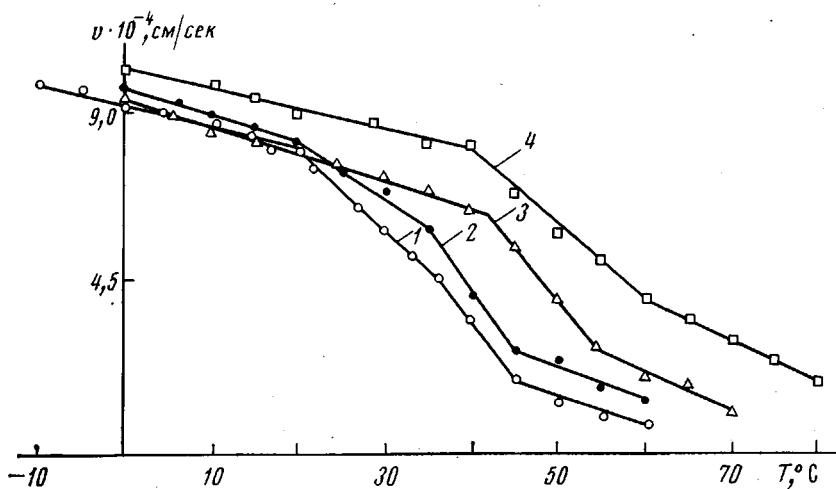


Рис. 5. Зависимость величины $v = \sqrt{G' / \rho}$ от температуры для ПБМА (1) и ПБМА, содержащего 1 (2), 5 (3) и 10 мол. % (4)

ствию за счет ковалентных связей в аморфной части полимера, что дает как увеличение модуля упругости, так и сдвиг релаксационных максимумов и увеличение энергии активации в обеих релаксационных областях.

При очень большой концентрации сшивок (для ПБМА при $c \geq 5\%$) мультиплетность перехода сглаживается и исчезает вовсе (рис. 5). Этот факт вместе с наблюдаемой немонотонностью зависимости модуля сдвига в стеклообразном состоянии от количества сшивателя дает основание считать, что достаточно большая концентрация сшивателя ($c \geq c_{kp}$, где c_{kp} лежит в интервале 1–5%) препятствует образованию более плотных надмолекулярных структур (доменов); это и приводит к уменьшению величины G' , несмотря на общее увеличение жесткости неупорядоченной части структуры полимера из-за внедрения сшивок. В работе [2] отмечалось монотонное уменьшение модуля упругости эпоксидных полимеров в стеклообразном состоянии с ростом степени сшивания. Этот эффект объясняется в [2] тем, что сшиватель препятствует сближению соседних цепей при переходе в стеклообразное состояние, уменьшая тем самым межмолекулярное взаимодействие. Однако таким образом трудно объяснить N-образное поведение модуля, наблюдаемое в нашем случае. Можно предположить также, что при $c \approx c_{kp}$ одна сшивка приходится в среднем на один минимальный упорядоченный элемент структуры (например, домен или внутридоменную складку), что позволяет грубо оценить размер этого элемента в 15–30 мономерных звеньев. Принимая длину мономерного звена равной 3 Å, получим характерный размер 50–100 Å, что согласуется с данными работ [4, 6]. При дальнейшем росте концентрации сшивателя он продолжает внедряться между проходными цепями, и жесткость полимера снова растет.

Таким образом, основной релаксационный процесс при переходе полимеров ПБМА и сополимеров БА+БМА из стеклообразного в высокоэластическое состояние состоит из двух характерных этапов. По-видимому, более низкотемпературный этап обусловлен размораживанием молекулярной подвижности цепей, связывающих более плотные надмолекулярные структуры, а высокотемпературный – размораживанием сегментальной подвижности внутри таких структур.

Зависимость модуля сдвига полимеров в стеклообразном состоянии от концентрации сшивателя имеет немонотонный характер и включает па-

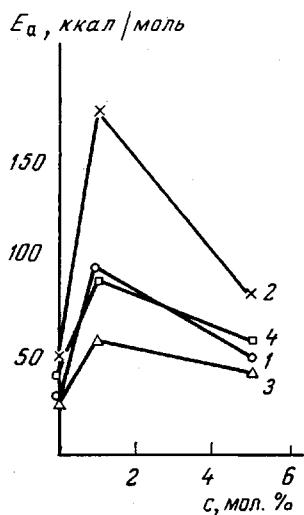


Рис. 6

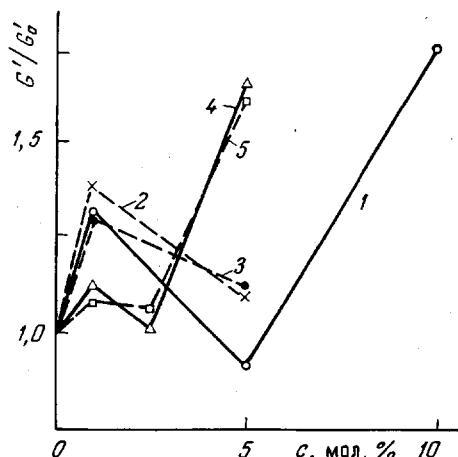


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость кажущейся энергии активации для областей А и В от концентрации сшивателя для сополимера БА+БМА+ТАИЦ (1, 2) и гомополимера ПБМА+ДМЭГ (3, 4)

Рис. 7. Зависимость приведенного модуля G'/G_0' в стеклообразном состоянии от концентрации сшивателя:

1 – ПБМА+ДМЭГ; 2 – БА+БМА+ТАИЦ; 3 – БА+БМА+ДАП; 4 – БА+БМА+ТАТ-2;
5 – БА+БМА+ДМЭГ при 0 (1) и -55° (2-5)

дающий участок в области концентрации 1–5 %. Это свидетельствует о качественных изменениях в надмолекулярной структуре полимера под влиянием сшивок – последние, вероятно, препятствуют образованию более плотных структур. Сделанная на основе этого предположения приблизительная оценка показывает, что средний наименьший упорядоченный элемент состоит из 15–30 мономерных звеньев, что соответствует размеру 50–100 Å.

Уточнение и более четкое обоснование полученных результатов могло бы быть сделано при использовании большего количества образцов с близкими концентрациями сшивателя, а также с помощью прямых методов исследования сшитых эластомеров.

Авторы выражают признательность В. А. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В.А. Каргина
Институт прикладной физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. З. С. Белоконь, А. Е. Скоробогатова, Н. Я. Грибкова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A18, 2772, 1976.
2. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
3. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустич. ж., 20, 755, 1974; 22, 749, 1976.
4. J. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromol. Sci. B5, 505, 1971.
5. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1154, 1973.
6. С. А. Аржаков, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1975.

УДК 541.64 : 539 (2+3)

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МИКРОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Түйчиев Ш., Сармина В. И., Султанов Н.,
Рашидов Д., Гинэбург Б. М., Мухаммадиева А.,
Козин В. И., Барбашов Е. А.*

В большинстве кристаллизующихся полимеров при их одноосной деформации наблюдаются различные соотношения между деформацией больших периодов ε_c и макродеформацией образца ε_0 . Известны соотношения $\varepsilon_c < \varepsilon_0$ [1], $\varepsilon_c = \varepsilon_0$ [2] и $\varepsilon_c > \varepsilon_0$ [3, 4]. Реализация тех или иных вариантов макродеформации зависит от особенности строения надмолекулярной организации полимеров и состояния полимерной цепи в аморфных участках. В этом аспекте представляет интерес выяснение поведения макродеформационных свойств полимеров, подвергнутых механическим воздействиям.

В настоящем сообщении приводятся данные, касающиеся особенности строения надмолекулярной организации ПВХ.

Объектами исследования служили ориентированные промышленные пленки из ПВХ марки В-118, толщиной 0,2 мм. Образцы были предварительно термообработаны в течение одного часа при температурах $T_o=50, 100, 150, 180^\circ$ в термокамере в воздушной среде. Затем их ступенчато нагружали и регистрировали рассеяние рентгеновых лучей под малыми и большими углами на установках КРМ-1 и УРС-50И. Использовали $Cu K\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем.

На рис. 1 приведены малоугловые и большеугловые рентгенограммы образцов, подвергнутых отжигу, а на рис. 2 представлены изменения распределения интенсивности малоуглового рассеяния при деформации образца ПВХ с $T_o=150^\circ$.

Как видно из рис. 1 термообработка сопровождается частично кристаллизацией, на рентгенограммах появляются четкие рефлексы и интенсивность рассеяния в больших и малых углах рассеяния увеличивается симметрично с ростом T_o . Деформация образцов к существенным изменениям в кристаллической структуре не приводит, поскольку положения рефлексов остаются практически неизменными и наблюдается некоторый рост их интенсивности. На малоугловых рентгенограммах с ростом ε_0 происходят следующие изменения: 1) увеличение интенсивности малоуглового рефлекса I_m и смещение рефлекса в сторону малых углов; 2) исчезновение дискретного рассеяния и возрастание диффузного составляющего экстремального рассеяния (рис. 2). Причем исчезновение малоуглового рефлекса для исходных и термообработанных образцов с $T_o=50^\circ$ происходит при меньших значениях ε_0 по сравнению с образцами с $T_o=100, 150$ и 180° . По данным рис. 2, для всех нагруженных образцов были рассчитаны величины макродеформации, т. е. деформации больших периодов ε_c . Зависимость $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ представлена на рис. 3. Из этого рисунка видно, что характер зависимости $\varepsilon_c=f(\varepsilon_0)$ изменяется с T_o . Для исходного образца наблюдаются два участка, где $\varepsilon_c=0$ (участок I), $\varepsilon_c>\varepsilon_0$ (участок II); для