

Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C поли- n -бензамида, поли- n -фенилентерефталамида и их модельных соединений

Соединение	Среда	$-\text{NH}-$	C_6H_5 (^1H)	C_1	$\text{C}_{(2)6})$	CO	C_1'	$\text{C}_{(2)6})$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	ДМСО		7,5–7,9			169,6 175,4	132,8 137,7	129,7 130,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	H_2SO_4		7,2–7,7	140,9	125,2	167,2	133,0	129,9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$	ДМСО	10,34	7,8–8,2	125,3	130,5	172,4	137,5	130,5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_5$	H_2SO_4	9,77	7,1–7,67	125,8	131,5	173,2	139,9	134,3
ПБА	H_2SO_4			b	b	174,7	b	b
ПФТА	H_2SO_4							

Причесания: Нумерация атомов углерода

b — уширенный сигнал в области 120—140 м.д.

ра, можно сделать вывод, что в жидкокристаллическом растворе все молекулы полимера связаны с молекулами кислоты, т. е. в доменах существует равномерное распределение молекул полимера и кислоты. Возможны два крайних состояния системы поликатион — противоионы: контактная ионная пара, удерживаемая электростатическими силами и водородной связью, и диссоциированное состояние. К сожалению, спектры ЯМР в данном случае не позволяют сделать выбор между этими двумя случаями.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Папков, В. Г. Куличихин, Жидкокристаллическое состояние полимеров, «Химия», 1977, стр. 86.
2. M. Arpin, C. Strazielle, Polymer, 18, 591, 1977.
3. V. N. Tsvetkov, G. I. Kudryavtsev, I. N. Shtennikova, T. V. Peker, E. N. Zakharova, V. D. Kalmykova, A. V. Volokhina, Europ. Polymer J., 12, 512, 1976.
4. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, T. V. Peker, G. I. Kudryavtsev, A. V. Volokhina, V. D. Kalmykova, Europ. Polymer J., 13, 455, 1977.
5. В. З. Никонов, П. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1963.
6. M. Liler, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1, 71, 1974.
7. C. Nagata, O. Hamada, S. Tanaka, Nippon Kagaku Kaishi, 7, 1029, 1976.
8. А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, Высокомолек. соед., Б15, 645, 1973.
9. А. В. Грибанов, Н. Г. Бельникович, А. И. Кольцов, Высокомолек. соед., Б18, 440, 1976.

УДК 541.64:539(2+3)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СТОЙКОСТЬ К РАСТРЕСКИВАНИЮ ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

Карасев А. Н., Андреева И. Н., Карасева М. Г., Чепурко Л. А.

В линейном полиэтилене с незначительным количеством короткоцепочных ответвлений, имеющем широкое ММР, ответственной за высокие стойкость к растескиванию и механические свойства при растяжении при повышенных температурах является высокомолекулярная компонента ММР [1, 2].

Наличие короткоцепочных и длинноцепочных ответвлений в ПЭ приводит к различию свойств разветвленного и линейного ПЭ. Представляет интерес проверить, с одной стороны, сохраняется ли решающая роль высокомолекулярной компоненты в придании вышеуказанных свойств ПЭ, имею-

Свойства исследованных образцов ПЭ и модельных образцов

Образец	Материал	Плотность, г/см ³	ПТР*, г/10 мин	[η] ₁₀₀ , см ³ /г	Стойкость к растрески- ванию, часы	Предел текучести при растяжении (кГ/см ²) при T, °C				Разрушающее напряже- ние при растяжении (кГ/см ²) при T, °C				Удлинение при разрыве (%) при T, °C				Истинная прочность (кГ/см ²) при T, °C	
						-40	20	60	100	-40	20	60	100	-40	20	60	100	60	100
ВМ	ПЭ развет- вленный	0,920	0,05 **	—	—	311	90	63	10	346	176	106	23	300	350	380	235	510	77
1	ПЭ линей- ный	0,950	0,6	3,6	850–1000 и более	424	257	126	50	300	206	215	69	100	790	1540	2170	3520	1570
A	Смесь	0,941	0,46	2,0	800	408	195	90	35	311	215	157	70	200	710	970	1020	1680	780
2	ПЭ линей- ный	0,950	3,2	2,8	30–45	445	258	122	47	—	183	155	53	30	780	1700	1750	2800	980
3	То же	0,950	4,6	2,8	320–480	430	240	120	50	—	180	185	65	70	660	1600	1660	3150	1140
B	Смесь	0,943	1,7	1,6	100	416	188	90	34	280	143	120	51	60	490	830	820	1120	470
4	ПЭ линей- ный	0,951	23	1,6	Хрупкая	444	256	125	48	444	141	95	34	20	440	1900	620	1900	450
																	1240 ***		

* Показатель текучести расплава определен при нагрузке 5 кГ;

** 21 кГ.

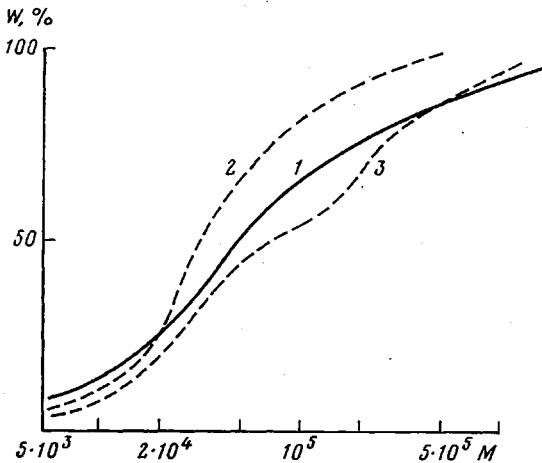
*** Рассчитано по протекшей части [1].

щему коротко- и длинноцепные ответвления, с другой,— что лучше с точки зрения повышения стойкости к растрескиванию и механических свойств — наличие или отсутствие разветвленности в высокомолекулярной компоненте при одной и той же ее молекулярной массе.

Исследованы образцы линейного ПЭ с различным значением показателя текучести расплава (образцы 1, 2, 3 и 4), фракция разветвленного высокомолекулярного ПЭ и модельные образцы — смеси линейного ПЭ с разветвленным высокомолекулярным ПЭ (смеси А и Б). Свойства изученных образцов приведены в таблице, а методы определения свойств и ММР описаны ранее [1].

Разветвленную высокомолекулярную фракцию выделяли методом фракционирования из ПЭ высокого давления, полученного в трубчатом реакторе, с показателем текучести расплава, равным 0,2 г/10 мин (при нагрузке 2,16 кГ) и плотностью 0,9211 г/см³.

Растворителем служил толуол, а осадителем — триэтиленгликоль. Количество выделенной высокомолекулярной фракции составляло ~18%. Ввиду ограниченного



Интегральные кривые ММР образцов 1 (1), 4 (2) и образца Б (3)

объема аппаратуры получение необходимого количества высокомолекулярной фракции производили многократным повторением фракционирования. Собранные вместе 20 фракций с близким значением характеристической вязкости повторно растворяли и высаждали. Все операции по выделению высокомолекулярной фракции производили в присутствии термостабилизатора. Модельными образцами служили смеси линейного ПЭ и разветвленной высокомолекулярной фракции, имеющие показатель текучести расплава (при нагрузке 5 кГ), равный 0,46 (А) и 1,7 г/10 мин. В качестве вторых компонент в смесях А и Б использовали образцы линейного ПЭ 2 и 4 соответственно имеющие показатели текучести расплава (при той же нагрузке 5 кГ) 3,2 и 23 г/10 мин. Количество высокомолекулярной компоненты составляло 33%.

Модельные образцы изготовлены методом вальцевания на микровальцах при температуре 160—170° в течение 2 час. с применением 0,2% термостабилизатора Нонокс WSP [2].

Диаграмма дифференциального термического анализа подтвердила высокое качество смешения, о чем свидетельствовало наличие на диаграмме смеси лишь одного пика плавления.

Определение молекулярной массы и длинноцепных разветвлений выделенной фракции производили методами скоростной седиментации и вискозиметрии разбавленных растворов. На основе этих данных получено значение $M_{\eta} = 4 \cdot 10^5$. Длинноцепную разветвленность оценивали по теоретическим соотношениям Зимма и Штокмайера [3]. Средневесовое число трифункциональных узлов ветвлений, рассчитанное при предположении о хаотической разветвленности макромолекул, в исследованной фракции равно пяти *.

Кривая ММР смеси Б рассчитана по соотношению компонент и по известному ММР образца линейного ПЭ (рисунок).

* Определение молекулярной массы и длинноцепной разветвленности проведено М. П. Платоновым.

Влияние разветвленности высокомолекулярной компоненты на механические свойства ПЭ прослеживается двумя путями. Во-первых, это сопоставление свойств смеси и исходного линейного образца ПЭ. Во-вторых — сопоставление свойств смеси и линейного ПЭ, имеющих одинаковые кривые ММР, так как, учитывая существенное влияние ММР на свойства ПЭ, влияние разветвленности правильнее прослеживать на образцах, имеющих близкие кривые ММР.

Из сравнения свойств исходных образцов 2 и 4 линейного ПЭ с соответствующими смесями А и Б следует, что разрушающее напряжение при положительных температурах и стойкость к растрескиванию повышаются при введении в линейный ПЭ разветвленной высокомолекулярной фракции, однако удлинение и истинная прочность при разрыве существенно поникаются. В то же время введение в линейный ПЭ линейной же высокомолекулярной компоненты существенно улучшает все показатели механических свойств и стойкость к растрескиванию смеси [2].

Однако сопоставление свойств смеси Б и образца 1, имеющих близкие кривые ММР (рисунок), показывает, что замена линейного высокомолекулярного «хвоста» на разветвленный приблизительно того же молекулярно-массового состава привела к резкому ухудшению как стойкости к растрескиванию, так и механических свойств.

В настоящей работе экспериментально трудно разделить влияние коротко- и длинноцепной разветвленности на свойства. Вместе с тем в литературе в настоящее время считается общепринятым, что увеличение короткоцепной разветвленности (уменьшение плотности) увеличивает стойкость к растрескиванию [4]. Это позволяет сделать вывод, что ухудшение, по крайней мере, стойкости к растрескиванию связано непосредственно с наличием длинноцепной разветвленности в высокомолекулярной компоненте ПЭ. Такое различие в поведении линейного и разветвленного ПЭ можно пояснить следующим образом.

Известно, что механические свойства кристаллических полимеров зависят от количества проходных цепей между элементами надмолекулярной структуры [5]. Очевидно, что прочные проходные цепи могут быть образованы наиболее длинными молекулами из имеющихся в полимере [1, 2]. Появление значительного количества длинных боковых ответвлений при неизменной массе молекулы уменьшает длину ее основной цепи, что в свою очередь должно привести к снижению количества проходных цепей. При этом боковые ответвления, имея не столь большую длину как основная цепь (в особенности, если учесть при этом складчатую структуру молекул ПЭ в закристаллизованном состоянии), вряд ли могут сами образовать проходные цепи.

Схтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
7 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, Н. М. Домарева, К. И. Косматых, М. Г. Карасева, Н. А. Домнечева, Высокомолек. соед., A12, 1127, 1970.
2. А. Н. Карасев, И. Н. Андреева, М. Г. Карасева, Н. М. Домарева, Пласт. массы, 1974, № 6, 40.
3. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 17, 1301, 1949.
4. В. кн. Конструкционные свойства пластмасс, под ред. Э. Бэра, «Химия», 1967, стр. 331.
5. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1968, стр. 220, 532.