6. *S. Bywater, D. J. Worsfold, G. Hollingsworth,* Macromolecules, *5*, 389, 1972.
7. *M. Kašpar, J. Trecoval,* Collect. Czechosl. Chem. Commun., *41*, 1356, 1976.
8. *M. Fontanille, G. Helary,* International Symposium on Macromolecules, Dublin, v. 1. 1977, p. 49.
9. *R. Ohlinger,* Dissertation, Hamburg, 1974.

УДК 541.64:536.4:539.5

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНА

Перепечко И. И., Насонов А. Д., Рейтбурд Л. Е., Семенкова А. Э.

Известно, что длительный отжиг может приводить к существенному изменению физических свойств линейных аморфных полимеров. Нами было обнаружено, что длительный отжиг полисульфона (ПСФ) марки «А», имевшего молекулярную массу 30 000 и плотность $\rho=1{,}242$ *г/см*^{3}, при температурах, меньших температуры стеклования T_c данного полимера, приводит к существенному изменению его механических свойств. Так, у ПСФ, отожженного в течение 100 час. при 150°, относительное удлинение при разрыве ε уменьшилось в 7 раз по сравнению с исходным, неотожженным полимером. В таблице приведены результаты измерения относительного удлинения при разрыве у ПСФ, отожженного при других температурах.

Результаты измерения относительного удлинения при разрыве

Время, часы	Относительное удлинение при разрыве, %	
	90°	120°
5	62	31
24	50	14
100	12	10

Анализ этой таблицы показывает, что во всех случаях длительный отжиг при температурах, меньших T_c, приводит к значительному уменьшению ε. Заметим, что у исходного ПСФ $\varepsilon=70\%$. Нам представляется, что это связано с тем, что при длительном отжиге изменяются параметры пространственной сетки зацеплений. В результате тепловых флуктуаций наиболее напряженные участки цепей испытывают разрыв, поэтому пространственная сетка зацеплений после отжига становится редкой. В полимере, имеющем более редкую пространственную сетку зацеплений, элементы полимерных цепей, находящиеся в стеклообразном состоянии, испытывают более сильное межмолекулярное взаимодействие, что и приводит к уменьшению ε.

Для проверки этого предположения нами были изучены акустические свойства ПСФ как исходного, так и подвергнутого отжигу при температуре 150° (в течение 100 час.) на обратном крутильном маятнике [1, 2] на частоте ~1 *Гц*. Были измерены динамический модуль сдвига G' и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в интервале температур −196 — +230°. Относительная погрешность при измерении G' составляла ~3%, $\operatorname{tg}\delta$ не превышала 8%. Так как нам удалось провести измерения в области плато высокоэластичности, то по известным формулам [1, 3] была рассчитана средняя молекулярная масса M_c между двумя соседними узлами пространственной сетки зацеплений.

Для исходного образца $M_c=1040$ *г/моль*, а для отожженного — 1650 *г/моль*. Следовательно, у отожженного ПСФ M_c в 1,6 раза больше, чем в исходном. Таким образом, оказалось, что в результате отжига сетка зацеплений у ПСФ становится более редкой.

Если наш вывод об изменении сетки зацеплений ПСФ в процессе отжига является правильным, то можно было ожидать, что в стеклообразном состоянии должна наблюдаться аномальная зависимость динамического

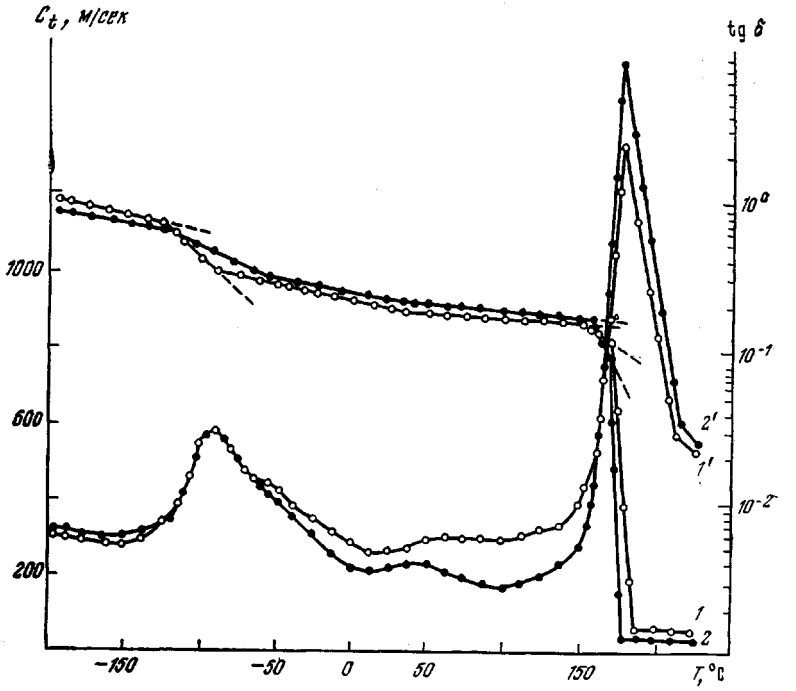

Рис. 1. Температурная зависимость низкочастотной скорости сдвиговых волн C_t и тангенса угла механических потерь tg δ в ПСФ: *1*, *1'* — исходный ПСФ; *2*, *2'* — отожженный ПСФ

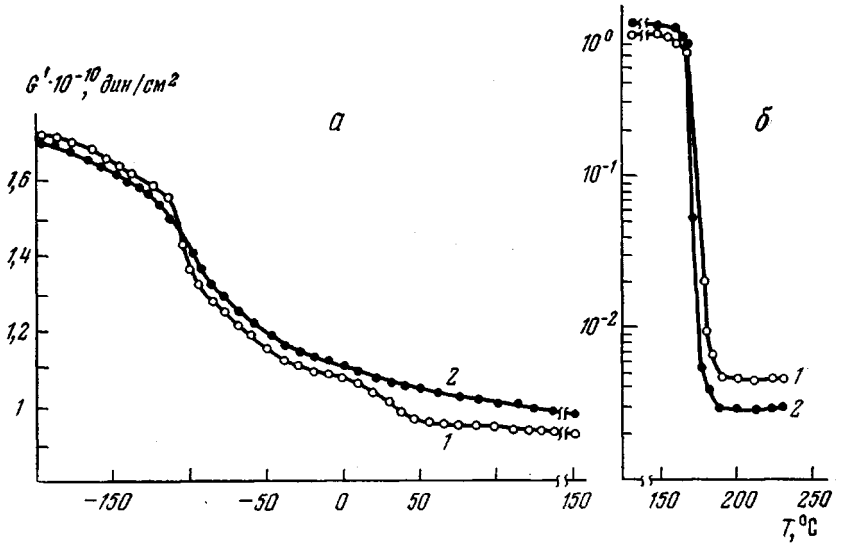

Рис. 2. Температурная зависимость динамического модуля сдвига G' для исходного (*1*) и для отожженного (*2*) ПСФ: *а* — в исследованном интервале температур; *б* — вблизи T_c

модуля сдвига и низкочастотной скорости сдвиговых волн от густоты пространственной сетки зацеплений. Действительно, ранее было показано, что во многих сетчатых полимерах в стеклообразном состоянии наблюдается такая зависимость динамического модуля упругости и скорости звука от степени сшивки $\nu=\rho/M_c$, при которой эти вязкоупругие параметры уменьшаются с увеличением ν [1]. В то же время в высокоэластическом состоянии для этих полимеров G' прямо пропорционален ν. Такая зависимость динамического модуля от ν была обнаружена, например, для сшитых эпок-

сидных полимеров и сополимеров ненасыщенных полиэфиров, а также ряда других полимеров [1].

Следовательно, аномальную зависимость G' от ν можно было ожидать и в нашем случае при температурах, расположенных ниже T_c. Из рис. 1 и 2 видно, что именно такая зависимость G' и C_t от степени сшивки наблюдается в нашем эксперименте. Действительно, если в области плато высокоэластичности G' исходного ПСФ ($\nu=12\cdot10^{-4}$ *моль/см*^{3}) больше в 1,6 раза, чем у отожженного ПСФ ($\nu=7{,}6\cdot10^{-4}$ *моль/см*^{3}), то ниже 155° G' исходного образца, имеющего более густую сетку зацеплений, несколько меньше, чем G' отожженного. Интересно, что точка инверсии, в которой меняется G' от ν, находится вблизи T_c, как это имеет место для полимеров, имеющих поперечные химические связи.

Известно, что аномальная зависимость G' от ν сопровождается падением общего уровня механических потерь в стеклообразном состоянии при уменьшении степени поперечного сшивания. Именно такая зависимость $\operatorname{tg}\delta$ от степени поперечного сшивания наблюдается и в нашем случае (в интервале температур -60 — $+160°$).

Московский областной педагогический
институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
24 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. И. Перепечко,* Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. *И. И. Перепечко, О. В. Старцев,* Акуст. ж., *20*, 755, 1974.
3. *Дж. Ферри,* Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.

УДК 541.64:542.952

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДВУХ МОНОМЕРОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ

Будорагин Л. В., Китина И. Г., Панченков Г. М., Баранов В. Я.

В настоящее время сополимеризация двух мономеров в гетерогенной системе изучена недостаточно. В частности, не существует уравнения, позволяющего установить однозначное соответствие между составом мономерной смеси и составом образующегося сополимера. Для получения сополимеров заданного состава в гетерогенной системе обычно пользуются подбором состава мономерной смеси, что является трудоемкой операцией.

В настоящей работе нами сделана попытка описать гетерогенную сополимеризацию двух мономеров из раствора, использовав при этом уравнение Майо — Льюиса [1] для гомогенной сополимеризации.

Метод Майо — Льюиса предполагает, что сополимеризация включает четыре стадии роста:

$$-M_1^{\cdot}+M_1 \xrightarrow{k_{11}} -M_1^{\cdot}; \qquad -M_1^{\cdot}+M_2 \xrightarrow{k_{12}} -M_2^{\cdot}$$
$$-M_2^{\cdot}-M_1 \xrightarrow{k_{21}} -M_1^{\cdot}; \qquad -M_2^{\cdot}+M_2 \xrightarrow{k_{22}} -M_2^{\cdot} \qquad (1)$$

При гетерогенной сополимеризации, когда процесс идет в основном на поверхности раздела фаз необходимо принять во внимание адсорбцию мономеров на поверхности твердой подложки

$$M_1 \underset{k_1^{д}}{\overset{k_1^{а}}{\rightleftarrows}} M_1^*$$
$$M_2 \underset{k_2^{д}}{\overset{k_2^{а}}{\rightleftarrows}} M_2^*, \qquad (2)$$