

такие высокие значения v наблюдали для ортогональных друг другу кристаллографических направлений поперек цепи (вдоль которых происходило сжатие решетки ПЭ), что, вообще говоря, не очень понятно с физической точки зрения, хотя вдоль некоторых направлений анизотропных тел высокие значения v в принципе могут иметь место. Для исследованного в данной работе ПСА величина v_{13} сравнима со значениями коэффициентов Пуассона для изотропных низкомолекулярных материалов (например, для металлов $v \approx 0,2-0,3$; следует подчеркнуть, что речь идет о макроскопической характеристике металлов как материалов, а не об их кристаллической решетке); эта величина v_{13} заметно ниже, чем опубликованные данные для ПЭ, что, очевидно, связано с исключительно низким значением модуля упругости E_3 в направлении цепей макромолекул ПСА.

Авторы признательны Л. Г. Казарян за съемку некоторых фоторентгенограмм, обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР
Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
17 VII 1979

Литература

1. Г. И. Кудрявцев, А. М. Щегинин, В кн. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, «Химия», 1978.
2. Г. И. Кудрявцев, Л. Ф. Балаклейцева, А. М. Щегинин, Л. В. Чикурин, Высокомолек. соед., А12, 2205, 1970.
3. Г. Соломон, Г. И. Кудрявцев, Химич. волокна, 1970, № 4, 51.
4. I. Sakurada, K. Kaji, J. Polymer Sci., C 31, 57, 1970.
5. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, № 5, 771.
6. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976.
7. M. G. Northolt, Europ. Polym. J., 10, 799, 1974.
8. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, № 5, 771.
9. Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Г. Палинкаш, О. Е. Прохоров, Ш. Туйчиев, Механика полимеров, 1972, № 6, 1014.
10. K. Miyasaka, K. Makishima, Chem. High Polymer, 23, 785, 1966.

УДК 541.64:539(2+3)

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

Лебедев В. П., Мясникова М. П., Новикова Н. Б.,
Позамонтир А. Г., Шлыкова М. Н., Яновский Д. М.

Вязкоупругие и механические динамические свойства гомополимера и сополимеров винилиденхлорида (ВДХ) исследованы недостаточно. Известно, что поливинилиденхлорид обладает высокой кристалличностью и характеризуется низким значением механических потерь [1]. Путем сополимеризации ВДХ с различными мономерами можно значительно снизить его способность к кристаллизации и в широких пределах изменить термомеханические и другие свойства.

В данной работе исследована взаимосвязь механических динамических свойств со строением цепи и структурой сополимеров ВДХ с винилацетатом (ВА) и бутилакрилатом (БА).

Сополимеризацию проводили эмульсионным способом при 50° в аппаратах из нержавеющей стали. Мономеры: ВДХ по ГОСТ 11061-64; ВА по МРТУ 6-05-1183-69; БА по ТУ 01-2-254-73. Эмульгатор — натриевая соль алкилсульфоната, инициатор — персульфат аммония по ГОСТ 20478-75.

Механические динамические свойства полимеров, характеризующиеся коэффициентом механических потерь η и температурой максимума коэффициента механи-

ческих потерь $T_{\eta\text{max}}$ определяли по методу резонансной кривой в частотном интервале 10^2 – 10^4 Гц и температурах -20 – $+80^\circ$.

Анализ микроструктуры проводили по спектрам ПМР на ЯМР-спектрометре BS-487С с рабочей частотой 80 МГц. Спектры снимали с 10%-ных растворов сополимеров в о-дихлорбензоле при 150° или в тионилхлориде при 70° . Отнесение наблюдаемых полос в спектрах сополимера ВДХ–ВА к различным последовательностям звеньев проводили по методике работы [2]. В случае сополимеров ВДХ–ВА количественный анализ содержания различных последовательностей звеньев провести не удалось, так как область резонанса скелетной CH_2 -группы искажена наложением CH_2 -группы бокового радикала и резонансом метинового протона.

Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре УРС-50ИМ ($\text{Cu K}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный счетчик). Степень кристалличности определяли по методике работы [3].

Температуру стеклования T_c в сополимерах определяли методом ДТА при скорости нагревания 7 град/мин в температурном интервале -50 – $+250^\circ$.

На рис. 1 приведены зависимости коэффициента механических потерь от температуры для сополимеров различного состава. Для обоих сополи-

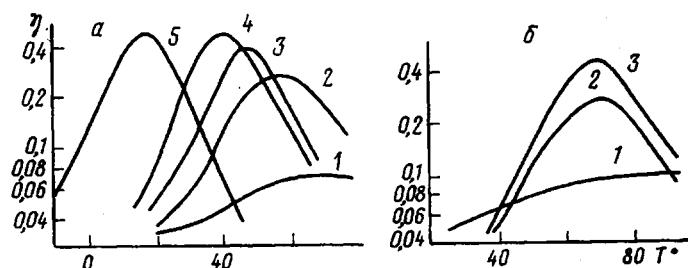


Рис. 1. Зависимость коэффициента механических потерь сополимеров ВДХ–БА (а) и ВДХ–ВА (б) от температуры:

а: 1 – 12, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 33 и 5 – 73% БА; б: 1 – 14, 2 – 24 и 3 – 65% ВА

меров наблюдали увеличение потерь с уменьшением содержания ВДХ. Характер этой зависимости не монотонный (рис. 2, а), при содержании второго сомономера более 30% рост потерь прекращается. Причина этого явления становится понятной, если рассмотреть изменение степени кристалличности сополимеров от их состава (рис. 2, б). Видно, что график $\eta_{\text{макс}}=f(\text{БА}, \text{ВА})$ (рис. 2, а) является зеркальным отражением графика содержания кристаллической фазы в сополимере (рис. 2, б). Другими словами, в данных сополимерах величина механических потерь определяется не химическим составом, а степенью кристалличности.

Способность сополимеров ВДХ к кристаллизации сказалась и на характере зависимости температур максимума механических потерь $T_{\eta\text{max}}$ от состава (рис. 3, а). Для аморфных полимеров $T_{\eta\text{max}}$ приближается к T_c , найденной другими методами. Зависимость T_c для изученных сополимеров, полученная методом ДТА, приведена на рис. 3, б. Сравнение рис. 3, а и 3, б показывает, что характер кривых $T_{\eta\text{max}}$ и T_c является сходным для сополимеров, содержащих 30–100% ВА или БА, т. е. когда сополимеры аморфны. Различие абсолютных значений T_c и $T_{\eta\text{max}}$ на 30° вызвано значительной разницей частот воздействия при динамомеханических и термографических испытаниях (10^2 – 10^4 и 1 Гц соответственно). В случае сополимеров, содержащих до 30 вес.% ВА и БА, рассматриваемые зависимости имеют противоположный характер. Это, по-видимому, обусловлено тем, что значение $T_{\eta\text{max}}$ в кристаллизующихся сополимерах определяется не только T_c аморфной фазы, но и $T_{\eta\text{max}}$ кристаллитов, значения которой для этих сополимеров по данным ДТА изменяются от 120 до 200° . На это указывает также заметное уширение максимумов потерь для кристаллизующихся сополимеров (рис. 2, кривая 1).

Экстремальный характер зависимости T_c от состава, наблюдаемый для многих сополимеров ВДХ [4–6], в настоящее время связывают с содержанием в сополимере диад различных типов: диад ВДХ, диад второго сомономера и смешанных диад. Зная содержание диад и температуры стеклования сомономеров, можно рассчитать T_c чередующегося сополимера [4].

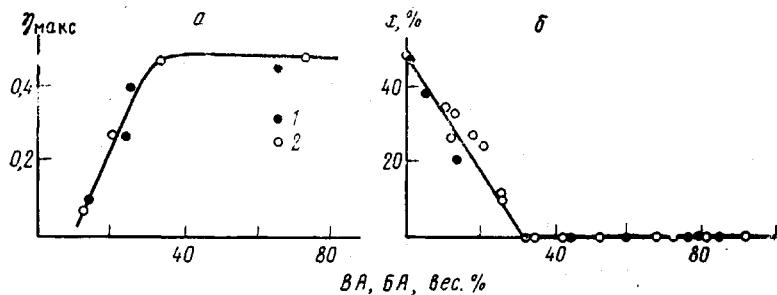


Рис. 2. Зависимость максимальных значений коэффициента механических потерь η_{\max} (а) и степени кристалличности x (б) сополимеров ВДХ – ВА (1) и ВДХ – БА (2) от содержания в них ВДХ

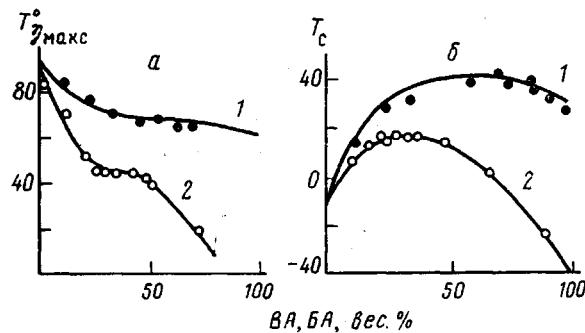


Рис. 3. Зависимость $T_{\eta_{\max}}$ (а) и температуры стеклования T_c (б) сополимеров ВДХ от содержания в сополимере ВА-звеньев (1) и БА-звеньев (2)

Диадный состав для сополимера с ВА был определен методом ЯМР, а для сополимера с БА рассчитан исходя из известных коэффициентов реакционных способностей [7]. Полученные расчетные значения T_c для чередующихся сополимеров ВДХ – ВА и ВДХ – БА оказались равными 100 и 80° соответственно.

Поступила в редакцию
23 VII 1979

Литература

1. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 14, N. Y., 1971, p. 540.
2. U. Johnsen, K. Kolle, Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 216/217, 97, 1967.
3. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., A9, 495, 1967.
4. М. Н. Шлыкова, Н. Б. Новикова, В. П. Лебедев, А. П. Воронин, Д. М. Яновский, Н. А. Окладнов, Высокомолек. соед., A19, 2252, 1977.
5. R. A. Wessling, F. L. Dichen, S. R. Kurowsky, D. S. Cibbs, Amer. Chem. Soc., Appl. Polymer Symp., 24, 83, 1974.
6. J. Comyn, R. A. Fernandez, Europ. Polymer J., 11, 149, 1975.
7. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.