

из них), то для ПЭ-IV плотность трещин уже при $\lambda=4-5$ существенно больше (рис. 2, б), т. е., несомненно, что разрыв образцов ПЭ с большими ММ в процессе их ориентационной вытяжки произойдет при значительно меньших λ по сравнению с образцами ПЭ с низкими и средними ММ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбаэр З.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2408.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Викторова Н. Л.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1302.
3. *Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 359.
4. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 154.
5. *Marikhin V. A., Mjasnikova L. P.* J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1977, v. 58, p. 97.
6. *Adolphi K., Marikhin W. A., Mjasnikowa L. P.* Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, H. 12, S. 902.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Институт макромолекулярной
химии Чехословацкой Академии наук,
Прага

Поступила в редакцию
10.II.1981

УДК 541.64:532.2

О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЯХ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Микс Р.

Структурные исследования сложных полиэфиров, начавшиеся в 50-х годах с работ по ПЭТФ, далее по полидекаметилентерефталату, показали, что для полимеров этого ряда характерны конформационные превращения и полиморфизм кристаллических структур [1, 2]. В последние годы внимание исследователей привлекает четвертый представитель ряда полизифиров — полибутилентерефталат (ПБТФ).

Уже первые рентгеноструктурные работы [3, 4] показали, что в вытянутой конформации макромолекул ПБТФ углы между связями фрагмента $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ близки к таковым у ПЭТФ. Отсюда, казалось бы, можно было ожидать, что именно вытянутая конформация ПБТФ будет его стабильной формой, а соответственно β -кристаллическая модификация — его устойчивой кристаллической модификацией, как это имеет место у ПЭТФ. Однако оказалось [3, 4], что, напротив, у ПБТФ при обычных условиях реализуется свернутая конформация и соответственно α -кристаллическая фаза. Следовательно, можно заключить что активационный барьер перехода между α - и β -структурами невелик, а возможности сосуществования определяются как степенью стабильности рассматриваемых конформаций, так и энергетикой взаимодействия ближайших соседей в различных кристаллических формах. В принципе, в случае ПБТФ можно ожидать, что при варьировании внешних условий полиморфные кристаллические формы его будут с достаточной легкостью сменять друг друга. Представляет интерес экспериментальное исследование этого вопроса, поскольку априори непредсказуемо, какого типа вариации условий получения слоев ПБТФ могут сместить конформационное структурное равновесие. Это исследование и составляет содержание данной работы.

В таблице мы приводим данные по условиям реализации α - и β -структур ПБТФ, известные в литературе [3–6] и полученные в данной работе. Так как в работах [5–8] установлена однозначная связь между рентгеновски отождествляемыми α - и β -формами ПБТФ и соответствующими полосами в его ИК-спектрах поглощения, можно далее использовать эти полосы для идентификации кристаллических фаз. В качестве таких полос мы выбрали полосу 917 см^{-1} как полосу α -фазы, 960 см^{-1} , 1470 см^{-1} как полосы β -фазы и 937 см^{-1} как полосу аморфного состояния ПБТФ. Первая часть работы состояла в воспроизведении условий приготовления слоев ПБТФ по данным рентгеноструктурной работы Тадокоро с сотр. [4], ког-

Условия формирования кристаллических модификаций ПБТФ

Модификация	Условия
α -фаза [3–6]	1. Из аморфного состояния с последующим отжигом при 473 K 2. Из β -фазы в результате отжига при 473 K (без нагрузки)
β -фаза	Образуется только под нагрузкой 1. Из аморфного состояния в результате удлинения пленок в ~ 4 раза при комнатной температуре (малая степень кристалличности образцов) 2. Из ориентированной в ~ 4 раза α -фазы в результате растяжения при комнатной температуре $\geq 12\%$
α -фаза (показано в данной работе)	1. Из расплава полимера (в тонких слоях между тефлоновыми прокладками), при медленном охлаждении образцов 2*. Из растворов ПБТФ в ТХЭ: а) при изотермической кристаллизации слоев на поверхности тефлона с последующим отжигом при 473 K ; б) из растворов ПБТФ в ТХЭ при изотермической кристаллизации на монокристаллических сколах KBr, NaCl 3. То же с последующим отжигом при 473 K
β -фаза	Из растворов ПБТФ в ТХЭ при кристаллизации на монокристаллических сколах KBr, NaCl в тонких слоях ($\sim 1 \text{ мкм}$) в соотношении $1:1$ с α -фазой

* В этом случае β -фаза примешивается к α -фазе в соотношении $\sim 1:10$.

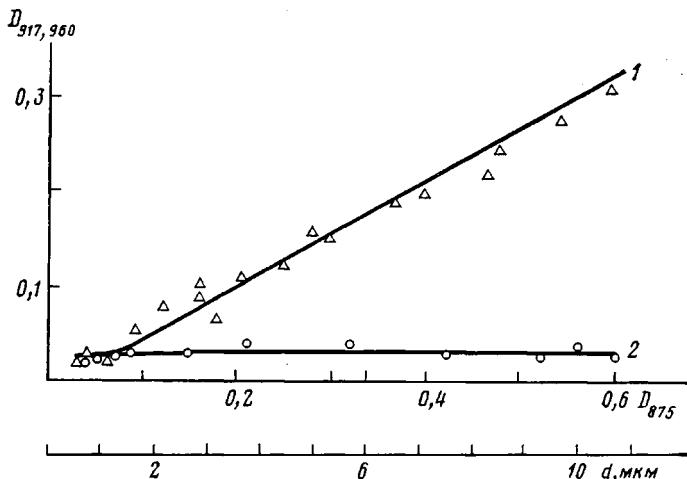
да для идентификации структур нами были использованы только ИК-спектроскопические данные. Получив совпадающие с работой [4] результаты (см. первую часть таблицы), мы далее обратились ко второй части работы.

Слои ПБТФ для исследования мы готовили в следующих условиях: 1) из расплава полимера (плавление при 553 K) в тонких слоях между тефлоновыми прокладками при последующем медленном охлаждении за счет естественного теплообмена; 2) из растворов ПБТФ в тетрахлорэтане (ТХЭ) изотермической кристаллизацией при 383 и 413 K ; 3) то же с последующим отжигом при 473 K в вакуумном шкафу при давлении $9,8 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$; 4) из тех же растворов в ТХЭ на монокристаллических сколах щелочно-галоидных кристаллов NaCl и KBr; 5) то же с последующим отжигом.

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

В результате мы установили шесть различных новых условий реализации и существования α - и β -фаз ПБТФ (таблица). Во всех случаях переходы имеют обратимый характер. Приведенные данные относятся к слоям толщиной ~ 1 – 10 мкм и более. Порядок толщин слоев мы оценили, используя оптическую плотность полосы 875 см^{-1} (деформационное колебание v_{17B} (Bu) бензольного кольца) [6]. Положение этой полосы

остается неизменным в ряду сложных полизэфиров от $n=2$ (ПЭТФ) до $n=4$ (ПБТФ), а также при $n=5$ и $n=6$, согласно данным работы [7]. Во всех случаях это уединенная и достаточно интенсивная полоса. Мы видим (таблица), что при формировании слоев ПТБФ из расплава и из раствора в ТХЭ основной кристаллической фазой является α -фаза, а β -фаза полимера примешивается лишь в незначительной степени ($\sim 1 : 10$). Такие структуры реализуются как на поверхности тефлона, так и на монокристаллических сколах NaCl и KBr. Отличия мы наблюдаем лишь в очень тонких слоях ($\sim 1 \text{ мкм}$) (рисунок). Слои полимера получали изотермической кристаллизацией из раствора в ТХЭ концентрации 0,5 вес.% при 383 К. Как видно из рисунка, оптические плотности полос 917 и



Изменения оптических плотностей полос α -фазы (полоса 917 см^{-1}) (1) и β -фазы (полоса 960 см^{-1}) (2) в зависимости от толщины слоя на подложке KBr. Толщину слоя контролировали по оптической плотности D полосы 875 см^{-1}

960 см^{-1} ИК-спектров ПБТФ в тонких слоях равны, т. е. β -структура реализуется в сопоставимых количествах с α -структурой. Более тонкие слои полимера ИК-спектроскопическим методом исследовать невозможно, но направление наблюдавших нами структурных изменений таково, что в более тонких слоях, по-видимому, следует ожидать большего удельного веса β -фазы ПБТФ. По-видимому, в слоях «эпитаксиальной» толщины порядка сотен тысяч Å следует ожидать формирования преимущественно β -фазы. Мы полагаем, что последующие эпитаксиальные исследования подтверждают предсказание, сделанное нами на основании ИК-спектроскопических данных [9, 10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Farrow G., McIntosh I., Ward J. M. Macromol. Chem., 1960, v. 38, p. 147.
2. Bateman I., Richards R. E., Farrow G., Ward G. M. J. Polymer, 1960, v. 1, № 1, p. 63.
3. Jokochi M., Sakakibara G., Chatani G., Tadokoro H., Tanaka T., Loda K. Macromolecules, 1976, v. 9, № 2, p. 266.
4. Mencik Z. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 11, p. 2173.
5. Stambaugh B., Londo J. B., Koenig J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1053.
6. Stambaugh B., Londo J. B., Koenig J. L. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 6, p. 1063.
7. Liang G. G., Krimm S. Molec. spectr., 1959, № 5, v. 3, p. 554.
8. Tashiro K., Nakai J., Kobayashi M., Tadokoro H. Macromolecules, 1980, v. 13, № 1, p. 137.

9. Мойся Е. Г. В кн.: Структурные особенности полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 104.
10. Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2 с. 333.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
23.11.1981

УДК 541.64:536.7

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ СКИ-3 С СКД ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Шуткин Ю.Ф.

На процессы формирования структуры смесей эластомеров большое влияние оказывают реакции вулканизации, протекающие при повышенных температурах. На примере смеси бутадиенового и бутадиенстирольного каучуков (БСК) [1] была установлена совулканизация фаз под действием повышенных температур. Дальнейшими исследованиями [2] показано, что повышение температуры способствует увеличению степени совместимости СКД с БСК, т. е. для них существует верхняя критическая температура смешения [3], а сшивание фиксирует структуру, образовавшуюся при нагревании, и сохраняет ее после охлаждения смеси.

При анализе литературных источников отмечено [3], что *циклоизопреновый* и *цикло-бутадиеновый* каучуки взаимно нерастворимы и их смеси после вулканизации гетерогенны. Однако известные сведения касаются структуры смесей изопренового и бутадиенового каучуков, содержащих общеупотребляемые, т. е. малые количества вулканизующих агентов, формирующих в процессе сшивания относительно редкую пространственную сетку.

В настоящей работе на примере смеси СКИ-3 (ГОСТ 14925-69) с СКД (ГОСТ 14924-69), взятых в соотношении 1:1, проведена оценка структуры вулканизатов смесей, содержащих повышенное (до 30 вес. ч.) количество серы, что обеспечило надежную фиксацию структуры после охлаждения.

В состав смеси, кроме серы, входили (вес. ч. на 100 вес. ч. каучуков): стеарин-2; оксид цинка-3; неозон Д-0,5 и сульфениамид Ц, в дозировке в 2 раза меньшей, чем содержание серы при ее количестве до 15 вес. ч.; затем доля сульфениамида Ц оставалась постоянной — 7,5 вес. ч. Смешение вели на лабораторных вальцах при $65 \pm 5^\circ$ в течение 12 мин, вулканизовали образцы в прессе при 143° . Совместимость каучуков оценивали по температуре стеклования фаз, определяемой при частотах 2–8 Гц с помощью крутильного маятника с точностью $\pm 0,5^\circ$, по положению максимумов механических потерь на шкале температур.

Вулканизат, содержащий 30 вес. ч. серы и полученный без прессующего давления (полоску смеси толщиной 1,6 мм вулканизовали в двухмиллиметровой пресс-форме при 143° 45 мин), показал один максимум механических потерь при -12° , что свидетельствует [3] о его однофазной структуре. Результаты испытания образцов, полученных вулканизацией с прессующим давлением, приведенные в таблице, указывают на взаимное сближение T_c обеих фаз при увеличении дозировки серы и длительности вулканизации. Смеси каучуков, содержащие 15 и 30 вес. ч. серы, при времени сшивания 45 мин имеют по одной температуре стеклования, каждая из которых лежит между T_c вулканизатов исходных каучуков соответствующего состава, причем для вулканизатов смесей с 15 и 30 вес. ч. серы