

Максимальное содержание дикарбаундекаборатных фрагментов в разнозвенном полиамиде, которое удается достичь, не подвергая полимер деструкции, составляет ~50% (рисунок, в).

Методом ПМР было показано, что разнозвенный полиамид, образующийся при действии спиртовой щелочи на *m*-карборанодержащие полиамиды в растворе в ТГФ в течение 1–5 мин, содержит ~30% дикарбаундекаборатных фрагментов в цепи. Если время взаимодействия спиртовой щелочи и исходного полиамида увеличить до 10–15 мин, содержание дикарбаундекаборатных звеньев в полимере возрастает до ~50%.

Таким образом, соотношение интегральных интенсивностей сигналов амидных протонов в спектрах ПМР разнозвенных полиамидов позволяет количественно определять содержание в них *m*-карборановых и дикарбаундекаборатных фрагментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Комарова Л. Г. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 8, с. 1866.
2. Коршак В. В., Данилов В. Г., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Лейтес Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1517.
3. Коршак В. В., Вагин В. В., Изыннеев А. А., Бекасова Н. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 1894.
4. Бекасова Н. И., Коршак В. В., Сурикова М. А., Цейтлин Г. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 8, с. 1723.
5. Коршак В. В., Бекасова Н. И., Пригожина М. П. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 6, с. 422.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
22.X.1981

УДК 541.64 : 532.5

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫЙ РАСПЛАВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Болотникова Л. С., Веддер Л. М., Баранов В. Г.,
Панов Ю. Н., Френкель С. Я.

Для математического моделирования процессов отверждения и ориентации при формировании волокон и пленок из расплавов кристаллизующихся гибкоцепных полимеров необходимо иметь информацию о реологических характеристиках расплавов не только при температурах выше равновесной температуры плавления, но и в переохлажденном состоянии, если процесс кристаллизации в этом состоянии протекает достаточно медленно в масштабе времени формования. Именно таким полимером является ПП, равновесная температура плавления которого 186° [1], а время кристаллизации в переохлажденном состоянии может составить 5 ч. Этот полимер, как было показано ранее [2], сохраняет текучесть в течение определенного времени при температурах, существенно более низких, чем температура плавления. В этой связи очень важно иметь информацию о влиянии гидродинамического поля на кинетику кристаллизации.

Для выявления особенностей реологического поведения переохлажденных расплавов ПП были изучены зависимости вязкости его расплавов от температуры в интервале 140–160° и градиентов скорости $2 \cdot 10^{-2}$ – $8 \cdot 10^{-1}$ с⁻¹. Измерения проводили с помощью реогониометра ПИРСП [3] с рабочим узлом конус – плоскость при диаметре плоскости 40 мм и угле конуса 1°. В процессе опыта образец выдерживали в рабочем узле реогониометра при 230° в течение 30 мин. Затем его охлаждали до температуры опыта, при которой измеряли изменение напряжения сдвига τ во времени t в режиме постоянного градиента скорости $\dot{\gamma} = \text{const}$.

Характерная временная зависимость τ представлена на рис. 1. В течение длительного времени величина τ остается постоянной, а затем наблюдается постепенное нарастание τ . По подобного рода кривым определяли времена индукции t_{ii} кристаллизационного процесса, как это показано на рис. 1. Это время является явно выраженной функцией температуры опыта и градиента скорости (рис. 2).

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что зависимость скорости кристаллизации ПП в переохлажденном состоя-

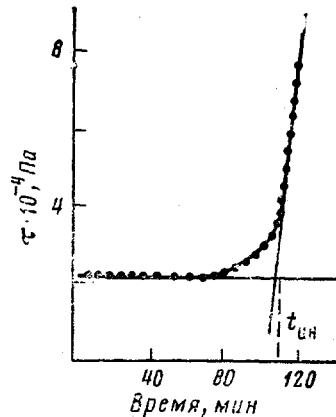


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига расплава ПП от времени деформирования при 150° и $\dot{\gamma} = 0,09 \text{ с}^{-1}$

Рис. 2. Зависимость индукционного периода кристаллизации расплава ПП от скорости сдвига при 140 (1), 150 (2), 155 (3), 160° (4)

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов C и n в формуле, описывающей градиентную зависимость t_{ii}

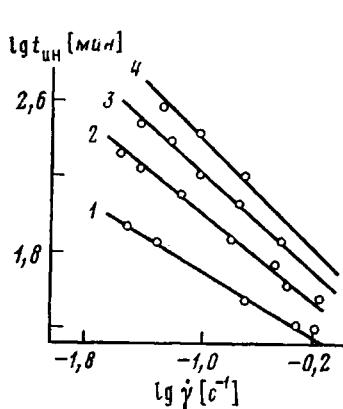


Рис. 2

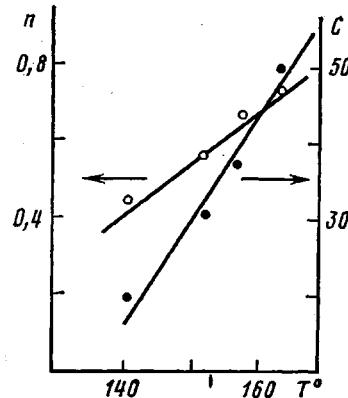


Рис. 3

нии может быть описана так же, как и для других полимеров [4], с помощью степенной функции $t_{ii} = C\dot{\gamma}^{-n}$, где C и n — коэффициенты, значения которых возрастают с температурой (рис. 3).

Точность оценки значений t_{ii} по приведенной формуле составляет $\pm 10\%$, что вполне достаточно для практических расчетов, выполняемых при моделировании процессов отверждения и ориентации волокон и пленок при формировании из расплавов ПП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлик Б. Физика макромолекул. Т. 1. М.: Мир, 1976, с. 446.
2. Болотникова Л. С., Баранов В. Г., Бедер Л. М., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 14.

3. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашениников С. К., Кулагов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 20, № 1, с. 226.
4. Куличихин С. Г., Малкин А. Я. В кн.: Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 123.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
23.X.1981

УДК 541.64 : 547.321

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНОМ БИСПЕРФТОРАЦИЛПЕРОКСИДАМИ

**Санников С. Г., Острижко Ф. Н., Логинова Н. Н.,
Панишин Ю. А.**

Сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) известны как плавкие полимерные материалы со свойствами, близкими к ПТФЭ, но перерабатывающиеся экструзией и литьем под давлением [1]. Способы их получения описаны в ряде патентов [2, 3].

В настоящей работе исследована кинетика распада и эффективность иницирования сополимеризации ТФЭ с ГФП в присутствии бисперфторацилпероксидов (ДАП). В случае использования ДАП-1 перфторированым радикалом является перфторбутил, а для ДАП-2 — перфтор-(2,5,8-триметил-3,6,9-триоксаундецил).

Кинетику распада пероксидов изучали в процессе сополимеризации ТФЭ с ГФП в среде трифторихлорэтана (ТФХЭ). Реакцию проводили в реакторе с мешалкой и пробоотборником. Состав реакционной смеси ТФЭ:ГФП был выбран 1:5 (моля), исходя из значений констант сополимеризации $r_1=20$ и $r_2=0$ [4], с целью получения сополимера, содержащего 11–14% звеньев ГФП.

Пробы реакционной среды отбирали в охлажденные до -30° пробирки, из которых определяли концентрацию пероксида [1] (моль/л) при помощи иодометрического титрования с использованием фотоэлектролориметра ФЭК-4.

Полученные данные позволили определить по зависимости $\lg[I]$ от времени значения констант распада $k_{\text{расп}}$ при различных температурах и энергии активации E_a исследуемых процессов. Результаты этой части работы представлены в табл. 1.

Необходимо отметить, что величина энергии активации, определенная для ДАП в присутствии мономеров, практически не отличается от значений E_a , полученных при их отсутствии. Это свидетельствует о том, что ДАП с мономерами на молекулярном уровне не взаимодействует. Величины $k_{\text{расп}}$, определенные в присутствии мономеров, имеют более низкие значения, чем $k_{\text{расп}}$, определенные без мономеров, что свидетельствует о рекомбинации первичных радикалов в клетке, приводящей к регенерации исходных молекул пероксида.

Эффективность иницирования f оценивали методом ингибираванной полимеризации по времени индукционного периода [5]. В качестве ингибитора использовали 2,2,6,6-тетраметил-4-оксапиперидин-1-оксил (ТМПО), растворенный в ТФХЭ и дающий стабильные радикалы в выбранном температурном интервале.

Время индукционного периода τ определяли из кинетических кривых сополимеризации при различных концентрациях ТМПО. Полученные значения τ приведены в табл. 2.