

3. Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Комогорова Т. А., Соколова Т. А., Шепелевский А. А. А. с. 664970 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 20, с. 91.
4. Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочеткова Т. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 3, с. 569.
5. Pirson R. M., Costanza A., Weinstein A. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 221.
6. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971, с. 109.
7. Гринштейн Дж., Винциц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965, с. 535.
8. Waley S. I., Watson J. Biochem. J., 1953, v. 55, p. 328.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10.XI.1981

УДК 541.64:539(3+2)

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ НА ТЕРМОУСАДКУ ПОЛИМЕРА

Дакин В. И., Карпов В. Л.

Термоусаживаемые изделия на основе различных полимеров широко используются в технике [1]. Однако обычно оптимальные величины параметров термоусадки находят эмпирическим путем.

Цель настоящей работы — вывод соотношений, связывающих параметры термоусадки с экспериментальными параметрами и с характеристиками молекулярной пространственной сетки полимера и применение этих соотношений к полимерным образцам на основе ПЭ, различающимся строением сетки.

В работе использовали ПЭ низкой плотности ($0,9205 \text{ г}/\text{см}^3$) марки 2003КУ, содержащий ~0,5% стабилизатора (ди- β -нафтил- n -фенилендиамин) (т. пл. (по данным ДТА) $108\text{--}110^\circ$, $M_n=32\,000$, кристалличность (по данным ИК-спектроскопии) ~40%) и полифункциональный мономер — триаллиловый эфир изоциануровой кислоты (ТАИЦ) (т. пл. 23° , $d^{20}_4 1,172 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{30} 1,512$). ПЭ переосаждали метанолом из раствора в *o*-ксилоле с целью уменьшения содержания стабилизатора. Для приготовления образцов, содержащих ТАИЦ, порошок ПЭ пропитывали раствором ТАИЦ в пентане, затем пентан удаляли. Из порошка ПЭ или из смеси ПЭ с ТАИЦ прессовали пленки при 130° , 15 МПа в течение 5 мин. Облучение образцов проводили в вакууме (0,1 Па) γ -излучением $^{60}\text{Со}$ при мощности дозы 0,3 Гр/с. После облучения образцы отжигали 1,5 ч при 130° .

Деформационную кривую при изучении термоусадочных свойств записывали автоматически на деформометре, аналогичном описанному в работе [2].

На рис. 1 приведена типичная деформационная кривая *ABCDEF*, отражающая все стадии теплового и силового воздействия на образце в ходе исследования (таблица). Подобные кривые были получены на большом количестве образцов как на основе ПЭ, так и на основе пластифицированного ПВХ, причем во всех случаях использовали образцы в виде пленок.

Роль «узлов-фиксаторов» (на участке *DE*) заключается в задержке деформации (усадки) образца после удаления нагрузки. Функцию узлов-фиксаторов выполняют физические узлы, в частности кристаллиты. В точке *C* наблюдается резкий переход от одной структуры сетки к другой (рис. 1), причем деформация образцов в условиях, соответствующих участкам *BC* и *CD* кривой, в основном обратима и удовлетворяет соотношению высокоеластичности с учетом поправок (фронт-факторов) на кристалличность [3] и полифункциональность физических узлов [4]. При переходе через точку *C* выполняется условие равенства напряжений на образце, находящемся в состояниях, которые характеризуются различной структу-

рой сетки. Поэтому справедливо следующее уравнение:

$$F_a F_f \left(1 - \frac{2\bar{M}_c}{\bar{M}_n}\right) \cdot \frac{\rho R T}{\bar{M}_c} (\lambda - \lambda^{-2}) = \\ = F_a' F_f' \left(1 - \frac{2\bar{M}_c'}{\bar{M}_n}\right) \cdot \frac{\rho R T'}{\bar{M}_c'} (\lambda' - (\lambda')^{-2}), \quad (1)$$

где F_a и F_f — фронт-факторы, учитывающие степень кристалличности ω [3] и функциональность узлов f [4] соответственно при температуре T ;

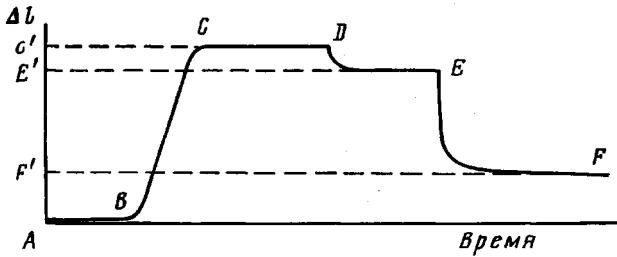


Рис. 1. Деформационная кривая для спицового полимера
 Δl — прирост длины образца. Пояснения в таблице

\bar{M}_c — ММ цепей между узлами при температуре T ; λ — степень деформации при температуре T ($\lambda + \frac{l_0 + \Delta l_p}{l_0} = \varepsilon + 1$, где l_0 — начальная длина образца, ε — степень удлинения); \bar{M}_n — среднечисленная ММ полимера; ρ — плотность полимера; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Характеристика деформационной кривой

Участки или точки кривой	Температура	Нагрузка	Время, мин	Проекция на ось ординат	Деформация Δl , соответствующая проекции	Стабилизирующиеся узлы сетки
AB	T'	0	30	A	0	о. у+у. ф
B	$T' \rightarrow T$	0	—	—	—	—
BC	T	m	60	AC'	Δl_p	о. у
C	$T \rightarrow T'$	m	—	—	—	—
CD	T'	m	60	C'	0	о. у+у. ф
D	T'	$m \rightarrow 0$	—	—	—	—
DE	T'	0	60	$C'E'$	Δl_n	о. у+у. ф
E	$T' \rightarrow T$	0	—	—	—	—
EF	T	0	90	EF'	Δl_T	о. у
F	$T \rightarrow T'$	0	—	AF'	$\Delta l_{ост}$	о. у+у. ф

Примечание. $T' = 295$ К; $T > T'$; $m > 0$; Δl_p — максимальный прирост длины при растяжении образца; Δl_n — начальная усадка; Δl_T — термоусадка; $\Delta l_{ост}$ — остаточная деформация; о. у — основные узлы сетки и у. ф — узлы-фиксаторы.

Обозначения со штрихом соответствуют структуре сетки при температуре T' . Очевидно, что $T' < T$, $\bar{M}_c' \leq \bar{M}_c$, $\lambda' < \lambda$, так как часть сегментов проходных цепей (при T) включается в образующиеся узлы-фиксаторы (при T'), причем \bar{M}_c — ММ цепей между «основными» узлами, \bar{M}_c' — ММ цепей между основными узлами и узлами-фиксаторами.

Допустим, что \bar{M}_c (и тем более \bar{M}_c') $\ll \bar{M}_n$. Это условие выполняется для ПЭ, облученного дозами выше 0,5 МГр [5]. Тогда $(1 - 2\bar{M}_c/\bar{M}_n)$ и $(1 - 2\bar{M}_c'/\bar{M}_n)$ близки к единице.

Предположим, что в первом приближении величина остаточной деформации приближается к нулю. Определим относительную величину термо-

усадки как $\varepsilon_t = \Delta l_t / \Delta l_p$, тогда, учитывая, что $\Delta l_p = \Delta l_e + \Delta l_t$ и $\varepsilon_t = \lambda - \lambda' / (\lambda - 1) \lambda'$, из выражения (1) получим

$$\varepsilon_t = \left[1 - \frac{F_\omega F_f}{F_\omega' F_f'} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{\bar{M}_c'}{\bar{M}_c} \cdot \frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \right] \cdot \frac{1}{\lambda'} \quad (2)$$

Остаточная деформация возникает за счет распада узлов сетки [6], поэтому, учитывая экспоненциальную зависимость количества узлов сетки от t [7], получим из соотношения (2) для величины термоусадки в условиях появления остаточной деформации

$$\varepsilon_t^* = \left[1 - \frac{F_\omega F_f}{F_\omega' F_f'} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{\bar{M}_c'}{\bar{M}_c} \cdot e^{\left(\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}\right)t} \cdot \frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \right] \cdot \frac{1}{\lambda'} \quad (3)$$

где τ' — время «жизни» узлов сетки при температуре T' , а τ — время «жизни» узлов при температуре T , t — время.

Определим $\varepsilon_{\text{oct}} = \Delta l_{\text{oct}} / \Delta l_p$. Очевидно, что $\varepsilon_{\text{oct}} = \varepsilon_t - \varepsilon_t^*$, и, следовательно,

$$\varepsilon_{\text{oct}} = \frac{F_\omega F_f}{F_\omega' F_f'} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{\bar{M}_c'}{\bar{M}_c} \left[e^{\left(\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}\right)t} - 1 \right] \cdot \frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \cdot \frac{1}{\lambda'} \quad (4)$$

При условии сохранения высокоэластических свойств образца на участке EF деформационной кривой получим напряжение термоусадки

$$\sigma_t \approx E_t (\lambda - 1) \left[1 - \frac{F_\omega F_f}{F_\omega' F_f'} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{\bar{M}_c'}{\bar{M}_c} \cdot e^{\left(\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}\right)t} \cdot \frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \right] \cdot \frac{1}{\lambda'} \quad (5)$$

где E_t — модуль образца при температуре T . Иначе

$$\sigma_t = \sigma_{\text{макс}} \left[1 - \frac{F_\omega F_f}{F_\omega' F_f'} \cdot \frac{T}{T'} \cdot \frac{\bar{M}_c'}{\bar{M}_c} \cdot e^{\left(\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}\right)t} \cdot \frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \cdot \frac{1}{\lambda'} \right]$$

где $\sigma_{\text{макс}}$ — максимальное напряжение при температуре T , определенное или рассчитанное при удлинении, соответствующем точке C .

Формулы (3) и (4) использовали при изучении зависимости термоусадочных характеристик от строения пространственных сеток в образцах на основе ПЭ. Различная структура сетки была получена путем облучения ПЭ с добавкой ТАИЦ и без добавки: в ПЭ, облученном дозами 0,5–2 МГр, химические узлы образуются в области физических узлов, а в системе ПЭ – 6% ТАИЦ, облученной дозами 0,1–0,25 МГр, — вне физических узлов, т. е. в проходных цепях. λ во всех случаях было постоянно и равно 1,6, $\lambda' = 1,01–1,15$. Следовательно, $\lambda' = 1,08 (\pm 6\%)$, $\frac{1 + \lambda^{-1} + \lambda^{-2}}{1 + (\lambda')^{-1} + (\lambda')^{-2}} \approx \text{const}$

и величины ε_t^* и ε_{oct} зависят от соотношения фронт-факторов, температур, ММ между узлами и экспоненты, включающей время.

Была изучена зависимость ε_t^* и ε_{oct} облученных образцов на основе ПЭ от числа химических узлов на одну макромолекулу, что симбатно зависимости от дозы облучения.

Закономерности, наблюдавшиеся в опытах, сопоставлялись с закономерностями, следующими из анализа формул (3) и (4) с учетом различной структуры сеток [5] в облученных образцах ПЭ и ПЭ – 6% ТАИЦ. В связи с тем что численное значение множителя $e^{\left(\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}\right)t}$ и его зависимость от n_c^x были неизвестны, проводилось только полуколичественное сравнение указанных закономерностей ($t = \text{const}$).

Рассмотрены два варианта: I) $T > T_{\text{пл}}$ и II) $T < T_{\text{пл}}$ ($T_{\text{пл}}$ ПЭ = 383 К).

I. $T = 403 \text{ K} > T_{\text{пл}}$. F_ω и F_f , равны 1; $F_\omega' \approx 3$; $F_f' \approx 0,5$. Основные узлы химического типа; узлы-фиксаторы физического типа.

1. ПЭ. Изменение ε_t^* и ε_{oct} по формулам (3) и (4) зависит от изменения

отношения \bar{M}_c'/\bar{M}_c . \bar{M}_c уменьшается с увеличением n_c^x , а \bar{M}_c' остается постоянной, согласно работе [5]; следовательно, по формуле (3) ε_t^* должно уменьшиться, а $\varepsilon_{ост}$, по формуле (4), — увеличиться, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 2, кривые 2 и 8 соответственно).

2. ПЭ — 6% ТАИЦ. \bar{M}_c и \bar{M}_c' по работе [5] приблизительно одинаково уменьшаются с увеличением n_c^x и отношение \bar{M}_c'/\bar{M}_c остается примерно

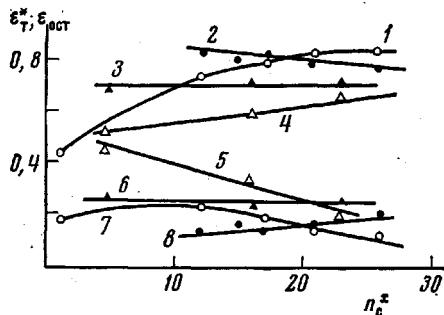


Рис. 2

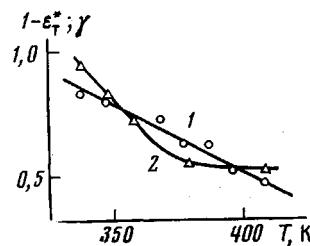


Рис. 3

Рис. 2. Величина термоусадки ε_t^* (1—4) и остаточной деформации $\varepsilon_{ост}$ (5—8) в зависимости от числа химических узлов n_c^x на макромолекулу в облученных образцах ПЭ (1, 2, 7, 8) и ПЭ — 6% ТАИЦ (3—6) при 363 (1, 4, 5, 7) и 403 К (2, 3, 6, 8)

Рис. 3. Зависимость параметров $(1-\varepsilon_t^*)$ и (1) и γ (2) от температуры для ПЭ, облученного дозой 1 МГр (ε_t^* — экспериментальная величина термоусадки)

постоянным, следовательно, по формулам (3) и (4) ε_t^* и $\varepsilon_{ост}$ не зависят от n_c^x , что подтверждается опытом (рис. 2, кривые 3 и 6 соответственно).

II. $T=363 \text{ K} < T_{пп. 1} < 3; 0,5 < F_a < 1; F_a \approx 3; F_f \approx 0,5$.

В случае $T < T_{пп. 1}$ основными узлами являются физические узлы, не распавшиеся при температуре T , и химические узлы, а узлами-фиксаторами — физические узлы, распадающиеся (плавящиеся) при температуре T .

1. ПЭ. Химические узлы при облучении ПЭ дозами 0,5—2 МГр образуются не во всех исходных физических узлах, хотя доля физических узлов, содержащих химические, увеличивается с увеличением n_c^x или дозы облучения [5]. В исходных физических узлах ПЭ, не содержащих химических узлов, при облучении возникают дефекты, по-видимому, связанные с образованием ненасыщенных групп [8], при этом понижается температура плавления полимера, т. е. уменьшается стойкость физических узлов при нагревании [8]. Это приводит к переходу части физических узлов из группы основных в группу узлов-фиксаторов. С увеличением дозы или n_c^x процесс «разрыхления» физических узлов компенсируется противоположно направленным (закрепляющим) действием химических узлов, локализованных в области физических.

С учетом этих замечаний проанализирована зависимость ε_t^* и $\varepsilon_{ост}$ от n_c^x по формулам (3) и (4). \bar{M}_c в начальной области доз увеличивается (см. выше), пока это увеличение не компенсируется вследствие образования химических узлов внутри физических при дозах более 1 МГр. Значение \bar{M}_c' остается постоянным вследствие локализации химических узлов в области исходных физических. Отношение \bar{M}_c'/\bar{M}_c уменьшается в начальной области доз, и n_c^x , а следовательно, и ε_t^* увеличиваются, а $\varepsilon_{ост}$ уменьшается. Экспериментальная кривая для ε_t^* соответствует указанной закономерности во всем диапазоне n_c^x , а для $\varepsilon_{ост}$ уменьшение наблюдалось при $n_c^x > 10$ (рис. 2, кривые 1 и 7).

2. ПЭ — 6% ТАИЦ; дозы облучения 0,1—0,25 МГр: \bar{M}_c увеличивается с дозой или с увеличением n_c^x в связи с тем, что дозы облучения невелики и преобладает процесс разрыхления физических узлов. Химические узлы образуются вне физических (в проходных цепях), поэтому \bar{M}_c' уменьшается с увеличением n_c^x . Отношение \bar{M}_c'/\bar{M}_c уменьшается с увеличением n_c^x ,

следовательно, ε_t^* увеличивается, а $\varepsilon_{\text{ост}}$ уменьшается, что согласуется с ходом экспериментальных кривых (рис. 2, кривые 4 и 5).

Изучена также зависимость величины термоусадки ПЭ, облученного дозой 1 МГр, от температуры T и сопоставлена с зависимостью параметра, рассчитанного по формуле (3).

В связи с тем что при изменении температуры наиболее сильно изменяются значения F_a , F_f и \bar{M}_c , величина ε_t^* симметрична параметру $\gamma = F_a F_f T / \bar{M}_c$. Поэтому для сопоставления с экспериментальной величиной ε_t^* использован параметр γ . На рис. 3 приведена зависимость $1 - \varepsilon_t^*$, где ε_t^* — экспериментальная величина термоусадки, от температуры, а также зависимость рассчитанного параметра γ от T . Характер температурных зависимостей, полученных в эксперименте и путем расчета, примерно одинаков (отклонение не более $\pm 10\%$).

Таким образом, выведенные формулы для расчета параметров термоусадки позволяют определять характер изменения этих параметров в зависимости от строения сетки, что было показано в настоящей работе на образцах облученного ПЭ, отличающихся структурой сетки (локализацией химических узлов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. Нагревостойкие провода и кабели с радиационно-модифицированной изоляцией. М.: Энергия, 1975, с. 117.
2. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Заводск. лаб., 1973, т. 39, № 3, с. 296.
3. Krigbaum W. R., Roe R. J., Smith Jr. K. J. Polymer, 1964, v. 5, № 10, p. 533.
4. Иргам В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М.: Наука, 1979, с. 187.
5. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2727.
6. Тобольский А. Свойства и структура полимеров. М.: Химия, 1964, с. 236, 244.
7. Будтов В. П. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2675.
8. Bodily D. M. J. Polymer Sci., A-2, 1972, v. 10, № 9, p. 1709.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3.XII.1981

УДК 541.64 : 542.952

ОБ ОБЩЕЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СКОРОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КАПРОЛАКТАМА В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБАМОИЛКАПРОЛАКТАМОВ

Фролов В. Г.

В работе [1] нами была изучена макрокинетика анионной полимеризации капролактама в присутствии карбамоилкапролактамов различного строения в качестве активаторов и найдены значения кинетических констант для некоторых из этих соединений.

Вместе с тем представляло интерес установить общую закономерность, определяющую изменение скорости полимеризации в зависимости от химического строения ароматических карбамоилкапролактамов, в частности от электронного влияния заместителей в ароматическом кольце. Это явилось целью настоящей работы, которая по существу представляет собой обобщение экспериментальных данных, полученных в работе [1].