

ЛИТЕРАТУРА

1. *Böhm L. L.* Angew. Makromolek. Chemie, 1980, В. 89, S. 1.
2. *Nagel E. J., Kirilov V. A., Ray W. H.* Ind. Engng Chem. Prod. Developm., 1980, v. 19, № 3, p. 372.
3. *Темкин М. И.* Кинетика и катализ, 1975, т. 16, вып. 2, с. 504.
4. *Чирков Н. М., Матковский П. К., Дьячковский Ф. С.* Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 221.
5. *Перри Д. Г.* Справочник инженера-химика. Л.: Химия, 1969, т. 1, с. 405.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
16.IV.1982

УДК 541.64:539.3

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Вэгданов В., Михайлов М.

Полимеры окиси этилена являются предметом очень интенсивных исследований в течение последних нескольких десятков лет. Получено большое количество результатов, характеризующих их структуру и свойства [1–5]. Эти результаты имеют и более общее значение, так как полиэтиленоксид (ПЭО) является модельным объектом по отношению к кристаллизующимся полимерам вообще.

Особо перспективным в практическом отношении, однако значительно менее изученным является сверхвысокомолекулярный ПЭО, у которого ММ порядка миллиона и выше. Он обладает некоторыми особенностями свойств по сравнению с низкомолекулярным ПЭО. Установлено, что подобно им сверхвысокомолекулярный ПЭО является кристаллизующимся и водорастворимым полимером, однако он отличается высокой пластичностью и эластичностью, которые сохраняются в большей степени, и выше температуры плавления проявляет также сильно выраженную способность к ориентационной вытяжке [6]. Эти свойства ПЭО значительно расширяют возможности его применения.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследований деформационно-прочностных свойств пленок сверхвысокомолекулярного ПЭО, полученных прессованием при различных температурах, а также образцов после ориентационной вытяжки до разрыва при комнатной температуре.

Изучали два образца сверхвысокомолекулярного ПЭО. ПЭО-1 получали лабораторным способом в Центральной лаборатории полимеров АН Болгарии. Его характеристическая вязкость составляет 10,22 (в бензоле при 24°); образец ПЭО-2 – торговый продукт «Полдокс», (фирма «Union Carbide» (США)) с характеристической вязкостью, определенной при тех же условиях и равной 10,0. Из обоих образцов получали пленки толщиной 0,3 мм прессованием при разных температурах (от 40 до 150°), давлении 10^7 Па и скорости охлаждения 3 град/мин до 30°.

Предел текучести, прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленок ПЭО определяли при комнатной температуре (18°) и скорости одноосного растяжения 50 мм/мин.

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств, приведенные к исходному поперечному сечению макроскопически изотропных пленок ПЭО-1 и ПЭО-2, представлены на рис. 1. Видно, что при повышении температуры прессования предел текучести нелинейно понижается, тогда как прочность при растяжении изменяется экстремально и по своему значению оказывается выше предела текучести, если температура прессования превышает 50°.

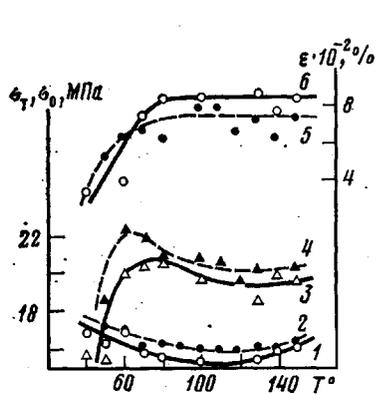


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость предела текучести σ_t (1, 2) прочности при растяжении σ_0 (3, 4) и относительного удлинения при разрыве ϵ (5, 6) пленок ПЭО-1 (2, 4, 5) и ПЭО-2 (1, 3, 6) от температуры прессования

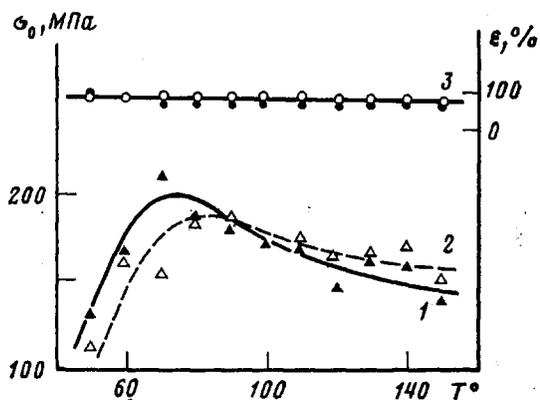


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении σ_0 (1, 2) и относительного удлинения при разрыве ϵ (3) одноосно вытянутых при 18° до разрыва пленок ПЭО-1 (темные точки) и ПЭО-2 (светлые)

Пленки ПЭО-1 и ПЭО-2 обладают максимальной прочностью на растяжение при температуре прессования $60-70^\circ$, т. е. при формировании в температурном диапазоне, в котором они находятся в частично расплавленном состоянии. При повышении температуры прессования от 120 до 150° наблюдается слабо выраженная тенденция к возрастанию предела текучести и прочности при растяжении пленок. Относительное удлинение при разрыве увеличивается с повышением температуры прессования от 40 до 70° (рис. 1, кривые 5, 6), при более высоких температурах оно остается критически постоянным, если учесть разброс экспериментальных результатов.

Известно, что при одноосном растяжении пленок кристаллизующихся полимеров в области образования шейки резко уменьшается поперечное сечение образца. В этом случае значения величин прочности при растяжении, приведенные к первоначальному сечению образцов, не дают представления о реальной прочности пленок. Более достоверную информацию представляет определение прочности при растяжении, приведенной к сечению образцов непосредственно при разрыве.

Для этого были исследованы деформационно-прочностные свойства пленок ПЭО-1 и ПЭО-2, одноосно вытянутых при 18° до разрыва.

Полученные результаты представлены на рис. 2. Как видно, прочность при растяжении ориентированных пленок ПЭО (приведенная к первоначальному сечению) приблизительно на порядок выше, чем неориентированных. И в этом случае наблюдается нелинейная корреляция между прочностью при растяжении и температурой прессования. Ориентированные пленки имеют максимальную прочность в том же температурном диапазоне прессования ($\sim 70^\circ$). Учитывая роль удлинения изотропных и ориентированных образцов до разрыва, можно показать, что прочности, выраженные через разрушающую нагрузку, приведенную к сечению в момент разрыва, практически одинаковы, чего и следовало ожидать. Относительное удлинение при разрыве одноосновытянутых пленок имеет сравнительно низкие значения (ниже 100%) и заметно не зависит от температуры прессования.

Пленки обоих исследованных образцов высокомолекулярных ПЭО с одинаковыми ММ характеризуются одинаковыми и очень хорошими деформационно-прочностными свойствами. Установленные нелинейные

зависимости деформационно-прочностных свойств неориентированных пленок ПЭО от температуры прессования отражают, по всей вероятности, соответствующие структурные различия в пленках.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Todokoro H., Chatain Y., Yoshihara T., Tahara S., Murahashi S.* Makromolek. Chem., 1964, B. 73, S. 109.
2. Encyclopedia of Polymer-Science and Technology / Ed. Mark H. V. 6. N. Y.: John Wiley, 1967, p. 103.
3. *Takahashi Yasuhiro, Sumita Isao, Todokoro Hiroyuki.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 2113.
4. *Годовский Ю. К., Слонимский Г. Л., Гарбар Н. М.* Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 4, с. 813.
5. *Mihailov M., Nedkov E., Goshev I. J.* Macromolec. Sci., 1978, v. 15, № 2, p. 313.
6. *Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия, 1976, с. 272.

Высший химико-технологический институт
им. проф. д-ра Ас. Златарова, Бургас

Поступила в редакцию
9.VIII.1982

Центральная лаборатория полимеров
Болгарской АН, София

УДК 541(64+14):547.39

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОТОИНИЦИИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА α -ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

*Кориак В. В., Саид-Галиев Э. Е., Аихотова Л. М.,
Полякова А. М., Павлова С.-С. А.*

Этиловый эфир α -цианакриловой кислоты (ЭЦА) является одним из основных компонентов известного клея марки «Циакрин» [1]. Клеевые композиции медицинского назначения получают частичной радикальной сополимеризацией ЭЦА с другими мономерами [2], при этом в качестве инициатора разрешается применять только УФ-излучение. До настоящего времени вышло лишь одно сообщение, посвященное фотополимеризации ЭЦА [3], однако в нем не приводятся фотохимические константы процесса, что значительно снижает ценность опубликованной информации.

В настоящей работе изучены закономерности фотоиницирования полимеризации ЭЦА и определены его квантовые выходы.

Использовали ЭЦА Львовского завода «Реактив» — бесцветную прозрачную жидкость, содержащую, по данным хроматографического анализа («Цвет-104», колонка с $l = 2$ м, $d_{\text{вн}} = 0,003$ м, нержавеющая сталь, насадка ХЕ-60 (10%) на «Хроматоне II-AW», газ-носитель He, $3,66 \cdot 10^5$ м³/с, катарометр, температура колонки 443 К, детектора — 493 К, испарителя — 483 К (температурный режим подбирали так, чтобы не допустить полимеризации мономера в процессе анализа)) и ПМР, 0,05–2,7 мол.% трудноотделимой примеси — этилцианацетата. Перед опытом ЭЦА фракционировали в вакууме при 332–335 К/500 Па в токе SO₂ с добавлением P₂O₅ и *n*-CH₃C₆H₄SO₃H в трикрезилфосфате для предотвращения анионной полимеризации. Полученный мономер содержал лишь следы этилцианацетата. Вычислено: %: С 57,6; Н 5,6; N 11,2; O 25,6. Найдено, %: С 57,7; Н 5,8; N 10,9; O 25,6. n_D^{20} 1,4380 (по лит. данным 1,4391). Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS». ЭПР-спектры снимали на приборе РЭ-1306 при 293 К с одновременным облучением лампой ДРШ-1000 через стеклянные фильтры УФС-2 и БС-7 для выделения света с $\lambda = 366$ нм и через трехсекционный жидкостный фильтр, содержащий растворы сульфатов Cu, Ni, Co для света с $\lambda = 254$ нм. Интенсивность излучения, измеренная актинометром Хатчарда — Паркера [4], составляла $I_a^{366} = 2 \cdot 10^{-5}$, $I_a^{254} = 4,7 \cdot 10^{-5}$ Эйнштейн · л⁻¹ · с⁻¹.