

появляется зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации инициатора, что указывает на нарушение в этой области баланса (1) за счет диссоциации тройников. Очевидно в области  $c < 10^{-3}$  моль/л будет соблюдаться условие

$$[T] + [P^+] = [A]. \quad (6)$$

Легко показать, что уравнение (6) переходит в соотношение (1) при условии  $K_t \cdot c \gg 1$ . Действительно, из выражения (6) следует, что  $K_t[P][P^+] + [P^+] = [A]$  или при  $[P] = c$  ( $K_t \cdot c + 1$ )  $[P^+] = [A]$ , при  $K_t \cdot c \gg 1$   $K_t \cdot c [P^+] = [A]$ , т. е.  $[T] = [A]$ . Из рисунка видно, что нижним пределом концентрации инициатора, при котором выполняется условие (1) и соответственно соблюдается неравенство  $K_t \cdot c \gg 1$ , является величина  $10^{-3}$  моль/л. Отсюда следует, что величина  $K_t$  должна быть  $\sim 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>. Значение предельной электропроводности аниона можно ориентировочно рассчитать по уравнению  $\lambda^0 = 0,82/r\eta$ , где  $r$  — ионный радиус в (Å), равный примерно сумме радиусов компонентов,  $\eta$  — вязкость системы (пуазы). Рассчитанное значение  $\lambda_A^0$  составляет  $21,2 \text{ см}^2 \cdot \text{ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Используя найденные величины  $K_t$  и  $\lambda_A^0$  по уравнению (5), находим значение  $K_a \approx 10^6$  л/моль. Согласно данным работы [1], эффективная константа скорости роста цепи при полимеризации *dl*-лактида в присутствии  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  определяется выражением

$$k_{\phi} = \frac{k_p}{K_1} (K_t \cdot K_a)^{-1/2} = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с} \quad (130^\circ)$$

Найденные величины  $K_t$  и  $K_a$  позволяют ориентировочно оценить константу скорости роста цепи на свободных ионах как

$$k_p/K_t \approx 4 \text{ с}^{-1} \quad (130^\circ)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

- Барская И. Г., Людвиг Е. Б., Шифрина Р. Р., Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1283.
- Людвиг Е. Б. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1981.
- Санина Г. С., Фомина М. В., Хомяков А. К., Лившиц В. С., Савин В. А., Людвиг Е. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 4, с. 892.

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

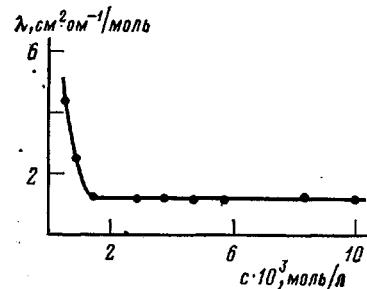
Поступила в редакцию  
29.X.1982

УДК 541.64:539.2

#### ВЛИЯНИЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ДОБАВОК НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИКАРБОНАТЕ

*Звонкова Е. М., Квачев Ю. П., Мартирисов В. А.,  
Кербер М. Л., Левин В. Ю.*

Релаксационные переходы в поликарбонате (ПК) исследованы весьма подробно. Известно, что в температурном интервале 77–450 К наблюдаются три дисперсионных области: низкотемпературный  $\beta$ -переход, скорее



Характер изменения электропроводности системы *dl*-лактид– $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при  $130^\circ$  по мере ее разбавления

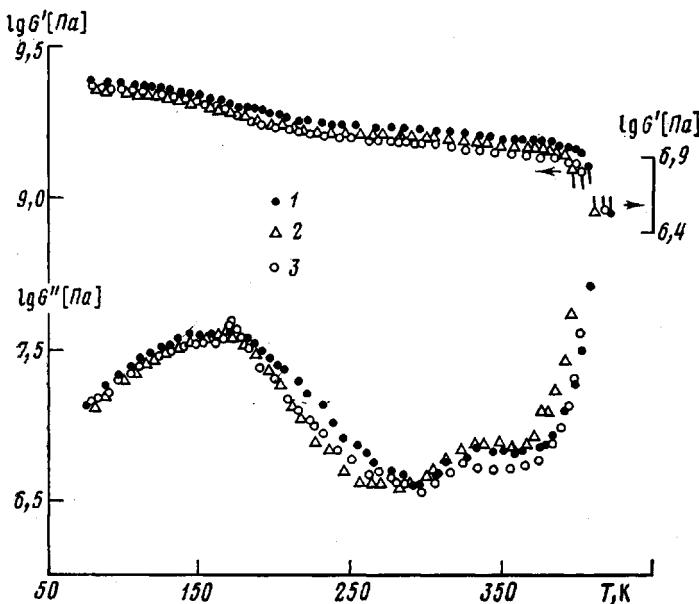


Рис. 1. Температурные зависимости логарифмов действительной  $G'$  и мнимой  $G''$  компонент комплексного модуля упругости при сдвиге исходного ПК (1), ПК, модифицированного введением 20 вес.% олигокарбоната (2) или СКТНФТ-50 (3)

всего множественной природы [1, 2], область дисперсии, регистрируемая при температурах  $\sim 330\text{--}350$  К и получившая в литературе наименование «промежуточной» [3], и дисперсионная зона, отвечающая расстекловыванию ПК.

Цель настоящей работы — изучение влияния олигомерных добавок на положение и интенсивность релаксационных переходов в ПК и показатель текучести расплава (1) как на один из параметров, характеризующих перерабатываемость полимера.

Исследовали отечественный ПК марки «Дифлон» со средневязкостной  $M=3,5 \cdot 10^4$ . В качестве модифицирующих добавок использовали олигокарбонат с  $M=2500$ , определенной по концентрации концевых групп методом ЯМР, и олигомер фторсилоксанового каучука марки СКТНФТ-50 с  $M \sim 2500$ . Количество модифицирующих добавок варьировали от 0 до 20 вес.%. Добавки вводили в порошкообразный ПК путем перемешивания в шаровой мельнице с последующей грануляцией. Образцы для исследования готовили компрессионным прессованием при 523 К и давлении 15 МПа в течение 300 с с последующим быстрым охлаждением под давлением. Исследование динамических механических свойств проводили в режиме свободно затухающих крутильных колебаний при частоте  $\sim 1$  Гц. Использовали образцы прямоугольного поперечного сечения размером  $60 \times 10 \times 1$  мм. Исследование диэлектрических свойств выполняли с использованием установки на основе моста переменного тока  $P=589$  при частоте 1 кГц. Использовали образцы в форме дисков с диаметром 30 мм и толщиной  $\sim 0,3$  мм. Показатель текучести расплава исходного и модифицированных ПК определяли при 553 К на капиллярном вискозиметре ИИРТ по стандартной методике.

На рис. 1 приведены температурные зависимости логарифмов действительной  $G'$  и мнимой  $G''$  компонент комплексного модуля упругости при сдвиге исходного и модифицированных ПК. Видно, что модифицированные ПК, как и исходный полимер, характеризуются тремя отчетливо выраженными областями релаксации. Форма пика, отвечающего  $\beta$ -переходу, при введении модифицирующих добавок до 20 вес.% несколько изменяется: правое плечо пика смещается в область низких температур. Однако положение максимума потерь сохраняется неизменным. В области  $\alpha$ -перехода влияние модифицирующих добавок проявляется в смещении пика меха-

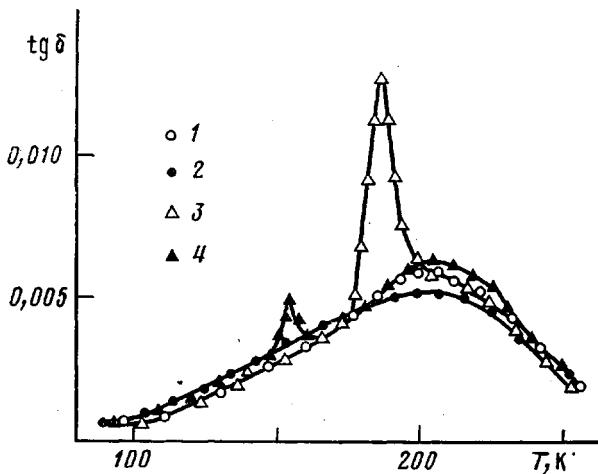


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в области  $\beta$ -релаксации исходного ПК (1), ПК, модифицированного введением 20 вес.% олигокарбоната (2), 5 вес.% СКТНФТ-50 (3) и 5 вес.% СКТН (4)

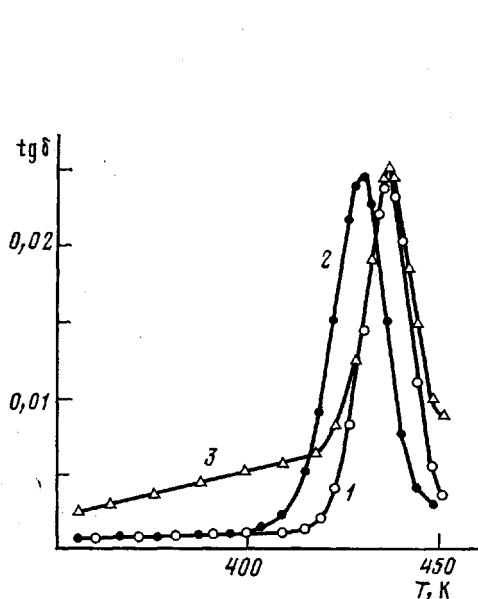


Рис. 3

Рис. 3. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в области  $\alpha$ -релаксации исходного ПК (1), ПК, модифицированного введением 20 вес.% олигокарбоната (2) и 5 вес.% СКТНФТ-50 (3)

Рис. 4. Зависимость показателя текучести расплава  $I$  ПК от концентрации с модифицирующей добавкой олигокарбоната (1) или СКТНФТ-50 (2)

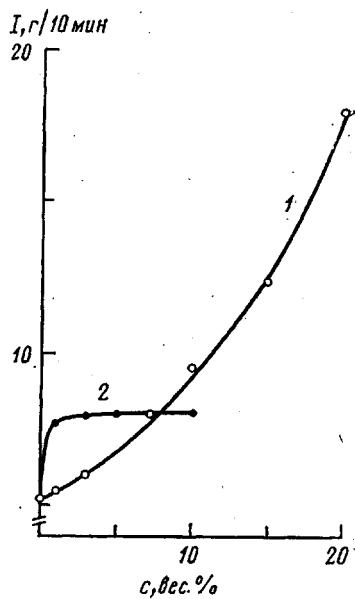


Рис. 4

нических потерь в сторону низких температур. Величина смещения при введении в ПК олигокарбоната до 20 вес.% составляет  $\sim 8^\circ$ . Введение в полимер СКТНФТ-50 в количестве до 20 вес.% практически не влияет на положение  $\alpha$ -максимума. На кривой механических потерь, описывающей  $\beta$ -процесс в ПК, модифицированном СКТНФТ-50, наблюдается отчетливо выраженный максимум при 171 К, отвечающий размораживанию сегментальной подвижности СКТНФТ-50. Температура стеклования самого,

СКТНФТ-50 составляет по данным термомеханических измерений  $\sim 170$  К. Величина  $G'$  исходного ПК во всем интервале температур эксперимента в 1,2 раза выше значений  $G'$  ПК, модифицированного олигокарбонатом. Величины  $G'$  ПК, модифицированного СКТНФТ-50, в области температур, лежащих ниже температуры стеклования СКТНФТ-50, практически не отличаются от значений  $G'$  исходного полимера. Расстекловывание СКТНФТ-50 сопровождается снижением модуля накопления модифицированной системы.

Характер низкотемпературной области потерь при диэлектрических измерениях аналогичен описанному выше (рис. 2). Введение СКТНФТ-50 приводит к проявлению в этой области интенсивного пика на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  при  $\sim 187$  К. Проявление пика обусловлено дипольно-сегментальной подвижностью СКТНФТ-50 и не связано, очевидно, с изменением характера собственно  $\beta$ -перехода в ПК при модифицировании. Подтверждением этому служит проявление отчетливо выраженного максимума в области 150 К на температурной зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  ПК, модифицированного низкомолекулярным силоксановым каучуком марки СКТН, поскольку температура стеклования самого СКТН составляет, по данным термомеханических измерений, 150 К.

Характер изменения  $\operatorname{tg} \delta$  в области  $\alpha$ -перехода при введении в полимер олигокарбоната аналогичен наблюдаемому при исследовании динамических механических свойств (рис. 3). В системах, модифицированных введением СКТНФТ-50, начиная с комнатной температуры отмечается плавное увеличение  $\operatorname{tg} \delta$ . Возрастание  $\operatorname{tg} \delta$  связано с развитием подвижности в введенном в ПК фторсилоксановом каучуке, о чем свидетельствует увеличение  $\operatorname{tg} \delta$ , наблюдаемое в рассматриваемой температурной области при исследовании диэлектрических свойств собственно каучука.

Таким образом, можно считать, что при введении в ПК олигокарбоната и СКТНФТ-50 несколько изменяется характер вторичного  $\beta$ -релаксационного процесса и в случае олигокарбоната снижается температура  $\alpha$ -перехода. Можно предположить, что олигокарбонат оказывает слабо выраженное пластифицирующее действие, что приводит к снижению температуры стеклования ПК. На основании полученных результатов можно считать, что вводимый в полимер СКТНФТ-50 выделяется в виде отдельной фазы, о чем свидетельствует наличие в системе двух раздельных температур стеклования.

Представляло практический интерес выяснить влияние модифицирующих добавок на перерабатываемость ПК, о которой можно судить по величине показателя текучести расплава. На рис. 4 приведены зависимости этого параметра от концентрации добавок. Увеличение содержания модифицирующей добавки сопровождается существенным ростом показателя текучести. Очевидно, что действие добавок, проявляющееся в относительно слабом изменении характера релаксационных переходов, в значительно большей степени проявляется в изменении вязкостных характеристик ПК.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 122.
2. Varadarajan K, Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, N 1, p. 141.
3. McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. N. Y., Wiley, 1967, p. 536.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР им. А. Н. Несмеянова

Поступила в редакцию  
3.XI.1982