

Физико-механические характеристики ПС, модифицированного ПДФ-28

<i>c</i> , вес. %	<i>ε</i> , %	Модуль упругости, МПа	<i>T_p⁰</i>
0	4	1760	102
0,5	4	1840	108
1,5	4	1870	107
3,0	5	1750	104
5,0	6,6	1890	97

лы ПДФ-28 в этих условиях способствуют образованию либо стабилизации ассоциатов макромолекул, что и соответствует незначительному снижению текучести. Повышение концентрации модификатора приведет к описанному выше механизму действия ПДФ-28.

На рис. 3 представлены значения температуры стеклования *T_c* ПС для разных концентраций добавки, рассчитанные из термомеханических кривых. *T_c* композиции с оптимальной концентрацией модификатора всего лишь на 3° ниже *T_c* чистого ПС. Этот факт наряду со значительным повышением текучести модифицированного ПС (до 8 раз) может представить большой интерес для практики.

Необходимым условием модификации полимера является неизменность, либо улучшение его эксплуатационных характеристик. Для всех образцов ПС были определены значения модуля упругости, разрывных деформаций *ε* и температуры размягчения по Вика *T_p* (таблица). Как видно, физико-механические свойства ПС с добавкой ПДФ-28 не выше оптимальной концентрации практически не меняются. Незначительное уменьшение разрывной деформации при разрыве и температуры размягчения по Вика наблюдается для образцов с концентрациями ПДФ-28 3 и 5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 4, с. 886.
2. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, № 2, с. 381.
3. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Гетманчук И. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2093.
4. Брыскин Ю. П., Яценко Б. П., Колганова Н. С. В кн.: Техническая и экономическая информация НИИПМ. М.: НИИПМ, 1977, № 2(134), с. 46.
5. Мелкумов А. Н., Вайсер Л. В., Замесова И. Ф., Лепко А. П. Пласт. массы, 1978, № 12, с. 54.
6. Мальцев В. В., Смирнова Г. И., Гук А. Ф. Пласт. массы, 1975, № 5, с. 35.
7. Конюх Н. В., Виноградов Г. В., Константинов А. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 45.
8. Мак-Келзи Д. М. Переработка полимеров. М.: Химия, 1965, с. 15.
9. Бойер Р. В кн.: Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 312.
10. Овчинников Ю. К., Маркова Г. С., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 329.

Научно-производственное объединение
«Полимерстройматериалы»

Поступила в редакцию
27.V.1983

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА И ДЕФОРМАЦИИ НА СКЛАДКИ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Пахомов П. М., Грибанов С. А., Шаблыгин М. В.

Стремление к образованию складок при обычных условиях кристаллизации является специфическим свойством макромолекул гибкоцепных полимеров [1]. Именно наличием складок часто объясняют относительно

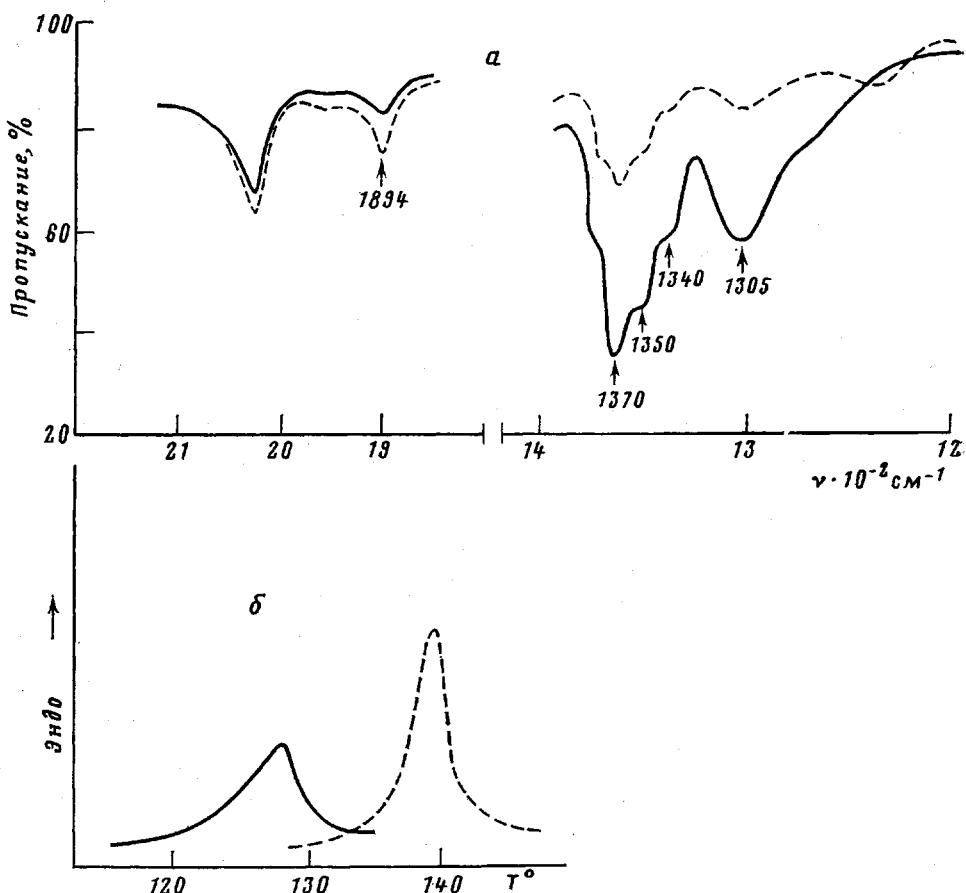


Рис. 1. ИК-спектр (а) и термограмма (б) неориентированных пленок ПЭ, полученных охлаждением расплава при атмосферном давлении (сплошная линия) или отжигом под давлением 500 МПа в течение 8 ч при 225° (штриховая линия). Толщина пленки 110 мкм

невысокую прочность и модуль упругости полимерных волокон и пленок [2]. В связи с этим понятно то большое внимание, которое уделяется исследованию закономерностей образования кристаллитов со сложенными цепями (КСЦ) и их превращений при температурных и деформационных воздействиях. Одним из основных критерии существования КСЦ в обычных полимерах является наличие большого периода, наблюдаемого с помощью рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами. Определяемая из большого периода величина L (толщина или продольный размер КСЦ) — важная характеристика образца. Исходя из термодинамических соображений получено [3] соотношение, устанавливающее связь между величиной L и температурой плавления полимера

$$T_{\text{пл}} = T_{\text{пл}}^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H L}\right),$$

где $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{пл}}^0$ — температура плавления реального образца и кристалла бесконечной длины соответственно; σ_e — свободная энергия складчатой поверхности; ΔH — теплота плавления совершенного монокристалла.

Для ПЭ имеется возможность характеризовать КСЦ также с помощью метода ИК-спектроскопии путем измерения содержания складок в образце [4–6]. Установлено [5–7], что последовательность поворотных изомеров *GGTGG* дает энергетически наиболее выгодную складку и что этой последовательности в ИК-спектре отвечает полоса поглощения 1340 см^{-1} .

[4, 6]. Величину D/d (D – оптическая плотность на частоте 1340 см⁻¹, d – толщина образца) можно считать пропорциональной количеству складок $c_{ск}$.

В настоящей работе предпринята попытка проследить за превращениями КСЦ в ПЭ при деформации и отжиге по изменению содержания складок.

Исследовали пленки ПЭ высокой плотности с $\bar{M}_w=5 \cdot 10^5$, приготовленные путем медленного охлаждения расплава. ИК-спектры образцов записывали на спектрометре UR-20. Температуру и теплоту плавления определяли в калориметре теплового потока при нагревании образца массой 2–4 мг со скоростью 2 град/мин. Степень кристалличности χ определяли как отношение теплоты плавления образца к теплоте плавления совершенного монокристалла ПЭ. Образцы с различным содержанием складок получали путем отжига ПЭ вблизи температуры плавления как при атмосферном давлении, так и при повышенном [5, 8]. Использование больших давлений и температур отжига вызвано стремлением получить высокие $T_{пл}$ в ПЭ за короткое время отжига. Так, при атмосферном давлении путем постепенного повышения температуры отжига нам удалось достичь $T_{пл}=136^\circ$ по аналогии с работой [9] более чем за 100 ч, тогда как при давлении 500 Па и 225° достигли $T_{пл}=140^\circ$ за 8 ч.

Схема установки для проведения отжига под высоким давлением была аналогична предложенной в работе [10]. Отжиг образцов при атмосферном давлении осуществляли в вакуумируемых стеклянных ампулах.

На рис. 1 представлен ИК-спектр и термограмма плавления исходного и отожженного образцов ПЭ при повышенном давлении. Видно, что концентрация складок в отожженном под давлением ПЭ в несколько раз уменьшилась, а пик плавления сдвинулся в сторону высоких температур. Подобное явление носит общий характер и наблюдается в других гибкоцепных полимерах, например в поликарбоамиде [10].

Существенно уменьшилась при отжиге и концентрация свернутых изомеров в аморфных областях ПЭ. Это в первую очередь полосы поглощения с максимумами на частотах 1305 (GTG) 1350 (GG) и 1370 см⁻¹ (GTG) [11]. Снижение числа свернутых изомеров непосредственно связано с уменьшением концентрации складок, так как именно из анализируемых конформеров состоит складка. Конечно, нужно помнить, что рассматриваемые конформеры входят также в проходные участки молекул, связывающие кристаллические области между собой, и в дефектные области внутри самого кристаллита. Поэтому анализ поведения ИК-полос поглощения, связанных со свернутыми изомерами, в отличие от полос, ответственных за складки, позволяет судить лишь качественно об изменении концентрации складчатых конформаций.

Одновременно с уменьшением числа свернутых изомеров при отжиге ПЭ наблюдалось увеличение его степени кристалличности χ . Об этом свидетельствует увеличение теплового эффекта при плавлении отожженного образца (рис. 1, б) и рост интенсивности «кристаллической» ИК-полосы поглощения 1894 см⁻¹ (рис. 1, а).

Рис. 2 иллюстрирует связь между количеством складок, степенью кристалличности и температурой плавления ПЭ. Как для исходного неориентированного образца, так и для вытянутого при 70° (кратность вытяжки $\lambda=10$) отмечается линейный рост $T_{пл}$ с уменьшением D/d или $c_{ск}$. Экстраполяция представленной зависимости к нулевому содержанию складок дает $T_{пл} \approx 142^\circ$, т. е.

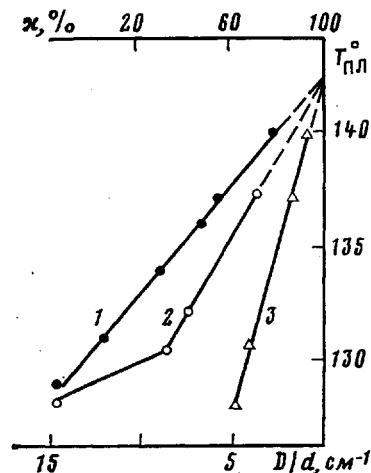


Рис. 2. Зависимость температуры плавления ПЭ от содержания складок (1, 2) и кристалличности (3) ПЭ для отожженного неориентированного образца (1) или пленок, предварительно вытянутых при 70° до кратности $\lambda=10$ (2). Точка А относится к ПЭ, вытянутому при 20° до кратности $\lambda=7$

температуру, отвечающую плавлению бесконечно длинного совершенного монокристалла ПЭ [12].

Растяжение ПЭ при 70° до кратности $\lambda=10$ приводит к уменьшению содержания складок почти вдвое и незначительному повышению $T_{\text{пл}}$ (на $\sim 2^\circ$) и χ . В то же время вытяжка при комнатной температуре до $\lambda \approx 7$ не изменила ни один из измеряемых параметров. Такое влияние деформации можно объяснить, по-видимому, тем, что при $\lambda \leq 7$ (переход в «шейку») растяжение идет путем разворачивания участков макромолекул, не входящих в КСЦ. Дальнейшая вытяжка включает новые процессы перестройки структуры, в частности разворачивание цепей, образующих КСЦ.

Сопоставление полученной зависимости $T_{\text{пл}}(D/d)$ с зависимостью $T_{\text{пл}}(L)$, определяемой вышеприведенным соотношением, позволяет сделать выводы о некоторых особенностях перестройки надмолекулярной структуры при растяжении и отжиге ПЭ. Из тождественного влияния $c_{\text{ск}}$ и $1/L$ на $T_{\text{пл}}$ можно заключить, что в результате отжига ПЭ происходит лишь удлинение КСЦ без существенного вовлечения в эти кристаллы дополнительных макромолекул. Цепи, выпрямленные путем ориентационной вытяжки, при отжиге уже не возвращаются в КСЦ.

Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что с ростом давления и температуры происходит увеличение периода складывания макромолекул, которое, например, осуществляется в соответствии с механизмом, рассмотренным в работе [13].

Авторы благодарят В. А. Павлова за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keller A. Phys. Mag., 1957, v. 2, № 5, p. 1171.
2. Peterlin A. Polymer Engng Sci., 1969, v. 9, № 2, p. 172.
3. Hoffman J., Lauritzen J. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1961, v. 65, № 3, p. 297.
4. Schonhorn H., Luongo J. Macromolecules, 1969, v. 2, № 4, p. 364.
5. Пахомов П. М., Цобкало Е. С., Корсуков В. Е., Новак И. И. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 2, с. 120.
6. Zerbi G., Gussoni M. Polymer, B. 21, № 10, S. 1129.
7. Petraccone V., Allegra G. J. Polymer Sci. C, 1972, v. 38, p. 419.
8. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 457.
9. Blackadder D., Keniry J., Richardson M. Polymer, 1972, v. 13, № 12, p. 584.
10. Gogolewski S., Pennings A. Polymer, 1973, v. 14, № 9, p. 463.
11. Snyder R. G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 4, p. 1316.
12. Broadhurst M. G. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 8, p. 2578.
13. Dreyfuss P., Keller A. Polymer Letters, 1970, v. 8, № 4, p. 253.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию
2.VI.1983

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

УДК 541.64:542.952

О МЕХАНИЗМЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

ДИАЛКИЛСИЛИЛДИМЕТАКРИЛАТОВ

Асиновская Д. Н., Андреев Д. Н.

В предыдущей работе [1] было установлено, что диалкилсилилдиметакрилаты $R_2Si[OCOC(CH_3)=CH_2]_2$, где $R=CH_3-n-C_4H_9$ (ДАСДМА) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) образуют растворимые полимеры и сополимеры, содержащие циклические звенья кремнийорганических диметакрилатов в основной цепи. Строение этих циклических звеньев не было,