

ды, а затем свойства стабилизируются и в течение длительного времени сохраняются на одном уровне.

Из приведенных результатов можно сделать вывод о том, что трехмерная сетка изученных сополимеров практически не разрушается за время испытания в указанных средах, а гидролизу подвержены главным образом сложноэфирные группы участков цепи, не вошедших в структурную ячейку.

Таким образом, несмотря на высокую степень набухания сополимеров гидрофильных полиэфиров на основе ПЭГ, они проявляют большую стойкость к действию воды и агрессивных сред при комнатной температуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Седов Л. Н., Ли П. З. Пласт. массы, 1964, № 7, с. 10.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971, с. 318.
3. Седов Л. Н., Пугачевская Н. Ф., Зильберман Е. Г. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 7.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.X.1983

УДК 541.64 : 539(2+3)

#### СЕГМЕНТАЛЬНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОМ ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ ПОЛИХЛОРОПРЕНЕ

Беляев О. Ф., Алоев В. З., Зеленев Ю. В.

При исследовании кинетики кристаллизации и некоторых свойств спицтого закристаллизованного при разных степенях одноосного растяжения полихлоропрена (ПХП) авторами работ [1, 2] было обнаружено, что ряд свойств этого полимера испытывает скачкообразное изменение при некоторой критической степени растяжения образцов. В соответствии с теоретическими представлениями [3] этот результат в работах [1, 2] объясняли скачкообразным переходом от кристаллизации со складыванием к кристаллизации без складывания. Представляло интерес выяснить, сопровождаются ли эти скачкообразные изменения в структуре кристаллической фазы какими-либо изменениями в аморфной фазе, например, изменениями сегментальной подвижности. В связи с этим в настоящей работе, используя диэлектрический метод, исследовали влияние степени одноосного растяжения  $\alpha$  спицтых образцов ПХП до кристаллизации на сегментальную подвижность в аморфных областях закристаллизованных образцов. Для сравнения исследовали также сегментальную подвижность в одноосно-растянутых аморфных образцах.

Образцы для исследования готовили методом ионного отложения из ПХП латекса ЛНТ-1. Полученный гель промывали в проточной воде в течение 1 сут, высушивали вначале на воздухе, а затем в вакууме до постоянного веса. Вулканизацию полученных пленок проводили при  $140^\circ$  в течение 40 мин. В качестве вулканизующего агента использовали окись цинка в количестве 5 вес.% по отношению к сухому веществу латекса. Степень сшивания вулканизованных пленок определяли по равновесному модулю ММ отрезка цепи между соседними по цепи узлами составляла  $2,2 \cdot 10^4$ . Вулканизованные аморфные образцы растягивали до определенной степени растяжения  $\alpha$  с помощью обычного приспособления, выдерживали при  $85^\circ$  до завершения физической стадии релаксации, а затем кристаллизовали в растянутом состоянии при  $24^\circ$ . Закристаллизованные (или аморфные отрелаксированные) образцы помещали между электродами измерительной ячейки, находящейся в криостате, охлаждали криостат до  $-70^\circ$  со скоростью 10 град/мин, а затем на-

гревали до комнатной температуры со скоростью 3 град/мин. В процессе нагревания измеряли диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  и фактор диэлектрических потерь  $\epsilon''$ . Измерения проводили на мосте переменного тока TR-9701 в диапазоне частот 50–10<sup>5</sup> Гц.

По полученным данным строили зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $-1/T$  для образцов, закристаллизованных при разных  $\alpha$ , а также для аморфных образцов. Здесь  $f_{\max}$  – частота,  $T$  – абсолютная температура, при которых фактор диэлектрических потерь максимальен.

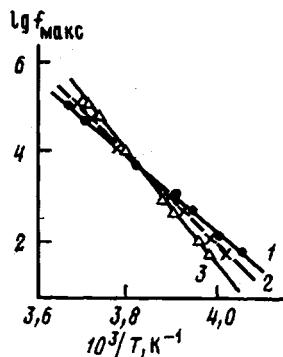


Рис. 1

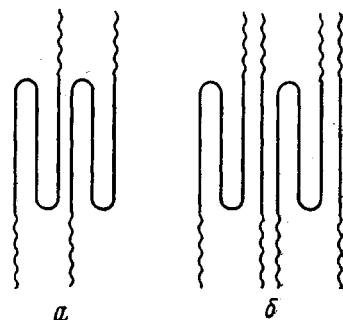


Рис. 3

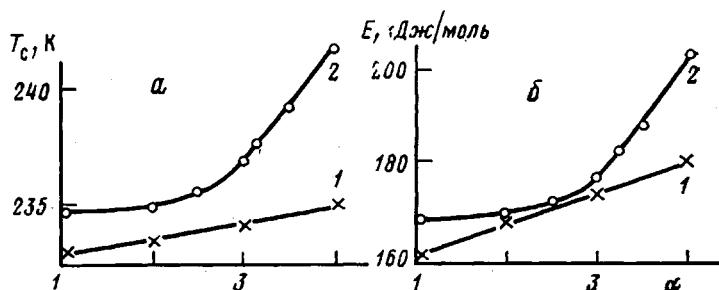


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости  $\lg f_{\max}$  от  $1/T$  для образцов ПХП, закристаллизованных при  $\alpha=1$  (1), 3 (2), и 4 (3)

Рис. 2. Зависимости температуры стеклования  $T_c$  (а) и энергии активации сегментальной подвижности  $E$  (б) от степени растяжения  $\alpha$  для аморфных (1) и закристаллизованных (2) образцов

Рис. 3. Схематическое изображение структуры кристаллов до критической (а) и после критической (б) степеней растяжения. Направление растяжения вертикально

На рис. 1 приведены полученные зависимости для образцов, закристаллизованных при некоторых значениях  $\alpha$ . Можно видеть, что они имеют прямолинейный характер. Такой же характер имеют данные для аморфных образцов. Экстраполируя указанные зависимости к значению  $\lg f_{\max}=0$ , получали температуру стеклования  $T_c$ . По тангенсу угла наклона этих прямых определяли энергию активации сегментальной подвижности  $E$ .

Зависимости  $T_c$  и  $E$  от  $\alpha$  для аморфных и закристаллизованных образцов приведены на рис. 2. Можно видеть, что для аморфных образцов  $T_c$  и  $E$  практически линейно возрастают с увеличением  $\alpha$ . Для закристаллизованных образцов  $T_c$  и  $E$  вначале с увеличением  $\alpha$  практически не меняются, а затем, начиная с некоторой критической степени растяжения  $\alpha_{kp}$ , возрастают, причем намного быстрее, чем для аморфных образцов. При этом для закристаллизованных образцов значения  $T_c$  и  $E$  при одинаковых значениях  $\alpha$  всегда больше, чем для аморфных. Проведенные дополнительные

исследования по влиянию степени растяжения  $\alpha$  образцов ПХП до кристаллизации на некоторые свойства закристаллизованных образцов показали, что степень кристалличности, модуль упругости и ряд других свойств этих образцов испытывают скачкообразное изменение при той же критической степени растяжения  $\alpha_{kp}$ , при которой наблюдается изменение хода кривых зависимости  $T_c$  и  $E$  от  $\alpha$ , т. е. изменения в структуре кристаллической фазы сопровождаются изменениями сегментальной подвижности в аморфной фазе.

Подвижность сегментов в аморфной фазе закристаллизованных образцов, очевидно, во многом определяется средним расстоянием между соседними молекулами, выходящими с торцевой поверхности кристаллов в аморфную фазу. Чем меньше это расстояние, тем сильнее взаимодействие между сегментами указанных молекул и тем сильнее ограничение их подвижности. Это расстояние, в свою очередь, определяется средним числом складок молекулы в кристалле: чем меньше число складок, тем меньше данное расстояние. Поэтому отсутствие изменения сегментальной подвижности с изменением  $\alpha$  в образцах, закристаллизованных при  $\alpha < \alpha_{kp}$ , позволяет предположить, что в этой области изменения значений  $\alpha$  среднее число складок молекулы в кристалле не меняется. Уменьшение же сегментальной подвижности с увеличением  $\alpha$  при  $\alpha > \alpha_{kp}$  свидетельствует о том, что в этой области значений  $\alpha$  среднее число складок молекулы в кристалле уменьшается. Последний вывод находится в противоречии с теоретическими предсказаниями работы [3], согласно которым при  $\alpha > \alpha_{kp}$  образуются кристаллы без складок, т. е. среднее число складок молекулы в кристалле равно нулю и поэтому уменьшаться не может.

Расхождение между экспериментом и теоретическими предсказаниями может быть объяснено следующим образом. При  $\alpha = \alpha_{kp}$  появляется тенденция к переходу от кристаллизации со складыванием к кристаллизации без складывания, т. е. тенденция к резкому уменьшению количества складок. Происходящее при этом сближение молекул должно приводить к улучшению ориентации аморфных сегментов, находящихся вблизи торцевой поверхности кристаллов. Например, в кристаллах без складок, где молекулы располагаются практически вплотную друг к другу, вблизи торцевой поверхности кристаллов должна существовать аморфная область, в которой аморфные сегменты ориентированы практически так же хорошо относительно направления растяжения, как и сегменты в кристалле. Повышенная ориентация сегментов в такой области приводит к уменьшению энтропии. Стремление системы увеличить энтропию должно приводить к стремлению сегментов разориентироваться, чему мешают сегменты рядом расположенных молекул. Поэтому между аморфными участками молекул, выходящих с торцевой поверхности кристаллов в аморфную фазу, должны возникать энтропийные силы отталкивания, причем эти силы тем больше, чем меньше расстояние между молекулами, т. е. чем меньше среднее число складок молекулы в кристалле. В связи с этим уменьшение среднего числа складок молекулы в кристалле при скачке будет происходить лишь до тех пор, пока энтропийные силы отталкивания не возрастут до такой величины, что начнут препятствовать дальнейшему сближению молекул. В результате этого после скачка образуются не кристаллы без складок, а кристаллы смешанного типа, которые содержат как молекулы со складками, так и молекулы без складок. Схематическая структура кристаллов до скачка изображена на рис. 3, а, после скачка на рис. 3, б. Увеличение степени растяжения образцов увеличивает ориентацию аморфных сегментов, что облегчает сближение молекул и приводит к постепенному уменьшению среднего числа складок молекул в кристаллах смешанного типа, т. е. к уменьшению в этих кристаллах доли молекул со складками и к увеличению доли молекул без складок. Происходящее при этом уменьшение среднего расстояния между молекулами может привести к постепенному уменьшению сегментальной подвижности, наблюдающейся в эксперименте.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов В. Г., Ованесов Г. Т., Гаспарян К. А., Кабалян Ю. К., Френкель С. Я. Докл. АН СССР. 1974, т. 217, № 1, с. 119.
2. Баранов В. Г., Мартirosyan A. A., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 4, с. 261.
3. Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г., Френкель С. Я. Физика твердого тела, 1974, т. 16, № 7, с. 2075.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
21.X.1983

УДК 541(64+127+15) : 547.39

## КИНЕТИКА РАДИАЦИОННОЙ ЖИДКОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА НА ПОЛИЭТИЛЕН

*Савостьянов В. С., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н.*

В настоящее время в связи с созданием новых композиционных материалов значительное внимание придают синтезу различных привитых сополимеров. В тех случаях, когда сополимер должен содержать сравнительно небольшие концентрации привитого фрагмента, удобен метод радиационной постпрививки, в котором инициирующее воздействие и процесс прививочной полимеризации разделены во времени.

Большой интерес представляет прививочная полимеризация на полимеры (в первую очередь ПЭ) акриламида. Привитой сополимер полиакриламида может оказаться весьма перспективным при использовании в качестве основы для иммобилизованных катализаторов ряда процессов [1]. Интерес к привитым сополимерам полиакриламида определяется свойствами самого полимера: флокулирующими возможностями [2] и высокой гидрофильностью [3]. Пленки ПЭ с привитым полиакриламидом — хорошие аниониты [4].

В то же время имеющиеся в литературе данные по прививочной полимеризации акриламида на ПЭ [5, 6] не охватывают всю область исследований. Детальное изучение кинетических закономерностей и особенностей механизма процесса в литературе отсутствуют.

Цель данной работы — исследование кинетики и механизма жидкофазной пострадиационной прививочной полимеризации акриламида на ПЭ (порошок).

ПЭ низкого давления (порошок) с удельной поверхностью 2–4 м<sup>2</sup>/г и  $M = 120\,000$  облучали на воздухе при 295 К и мощности дозы 2,8 или 1,4 Дж/кг·с до доз 50–300 кДж/кг на установке  $^{60}\text{Co}$ . Прививочную полимеризацию осуществляли кипячением 1,0 г облученного ПЭ в 50 мл спиртового раствора акриламида в колбе с обратным холодильником (т. кип. 353 К). Определение температурной зависимости начальной скорости процесса проводили по методике [7]. По окончании реакции продукт отфильтровывали, промывали спиртом, сушили и взвешивали.

Непривитой гомополимер полиакриламида экстрагировали смесью вода — этанол в аппарате Сокслета в течение 50 ч. Из отмытого и исходного сополимеров горячим прессованием готовили пленки для ИК-спектроскопии, спектры регистрировали на приборах UR-20 и «Perkin — Elmer-580». Содержание привитого полиакриламида в сополимере определяли как

$$P(\text{вес. \%}) = K \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  — вес исходного ПЭ;  $m$  — вес продукта после реакции;  $K$  — отношение оптических плотностей полос поглощения карбонильной группы при 1670 см<sup>-1</sup> в спектрах отмытого в аппарате Сокслета и неотмытого продуктов, нормированных к характеристической полосе поглощения ПЭ при 720 см<sup>-1</sup>.