

Т. е. вся некристаллическая часть полимера имеет однородную структуру.

Эти результаты позволяют предположить наличие в аморфной части целлюлозы трех состояний: в сухих образцах — застеклованного состояния с $\tau \sim 10^{-7}$ с, в умеренно влажной целлюлозе — равновесия двух состояний — упорядоченного (мезоморфного) с $\tau \sim 10^{-8}$ с и изотропного с $\tau \sim 10^{-9}$ с, а при высоком содержании воды — полностью изотропного состояния с $\tau \sim 5 \cdot 10^{-10}$ с.

Естественно, полученные данные о двух типах структуры аморфной части в гидратцеллюлозе при умеренном содержании влаги (при 65% относительной влажности целлюлоза поглощает ~14 вес.% воды) и исчезновение различий в указанных структурах при высоком содержании воды (при 95% относительной влажности поглощение воды составляло около 30%) не может рассматриваться как прямое и окончательное доказательство возникновения в определенных условиях упорядоченной (мезофазной) составляющей в аморфной части целлюлозы, однако приведенные результаты дают основание для дальнейших изысканий в области специфики фазовых переходов в целлюлозных материалах. Работа в этом направлении продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калашник А. Т., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 455.
2. Вассерман А. М., Коварский А. Л., Александрова Т. А., Бучаченко А. Л. // Современные физические методы исследования полимеров. М. 1982. С. 121.
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 245.
4. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов / Под ред. Бучаченко А. Л. М., 1977. С. 159.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
11.VII.1986

УДК 541.64:539.3

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО СОКРАЩЕНИЯ ВУЛКАНИЗАТОВ НА ПОСЛЕДНЕЙ СТАДИИ РАЗРУШЕНИЯ

Гуль В. Е., Литвиненко О. А., Тюльнев В. С.,
Шостак Е. В., Волынская Е. А.

Согласно работам [1–5], характеристики прочности эластомеров должны быть связаны с их релаксационными свойствами. В качестве последних целесообразно воспользоваться спектрами времен релаксации на последней стадии разрушения. Однако до последнего времени не было известно метода, позволяющего определить спектр времен релаксации на последней стадии разрушения. Поэтому использовали доступные для изучения релаксационные характеристики полимера на начальной стадии деформации [5, с. 229].

В работах [6] было показано, как определить спектр времен релаксации полимеров в высокоэластическом состоянии при разрушении. При этом сокращение части образца после разрыва рассматривали как частный случай самопроизвольного сокращения таких тел.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение процесса самопроизвольного сокращения вулканизата при различных стадиях деформации, в том числе и на последней стадии разрушения.

Исследовали СКН-26: (серы 2,0, окись Zn 5,0, стеарин 1,0, сульфенамид 1,0 вес. ч.), температура вулканизации 143°, время вулканизации 40 мин при толщине пластины 1 мм. Испытывали образцы в форме лопаток 1×0,2 см.

Испытания проводили на специально созданном приборе, предназначенном для определения скорости самопроизвольного сокращения полимеров. На рис. 1 представлена схема прибора, состоящего из рамы 1, на верхней перекладине которой закреплен неподвижный зажим 2. Нижний зажим 3 фиксирован на подвижной тяге 4, выполненной из часовой пружины. Использование в качестве направляющей втулки 5, изготовленной из ПТФЭ, позволило практически исключить трение между тягой и рамой прибора. На нижнем конце тяги расположен подвижный захват для груза 6, захват соединен с фиксатором деформации 7, который сбрасывает груз 8 при достижении определенной деформации.

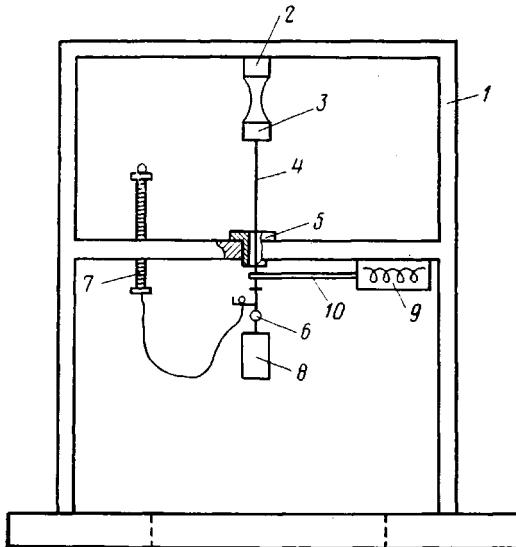


Рис. 1

Рис. 1. Схема прибора для определения скорости самопроизвольного сокращения полимеров: 1 – рама, 2 – неподвижный зажим, 3 – подвижный зажим, 4 – тяга, 5 – втулка, 6 – захват для груза, 7 – фиксатор деформации, 8 – груз, 9 – электромагнит, 10 – стопор

Рис. 2. Временная зависимость деформации растяжения и самопроизвольного сокращения образца

Кинокамера марки СКФ-1М16 помещается напротив образца, за прибором расположена экран. Осветителем служит квартцево-галогенная лампа.

При подаче электрического сигнала электромагнит 9 приводит в действие стопор груза 10, и образец начинает растягиваться. По достижении заданной деформации груз автоматически сбрасывается с помощью фиксатора, и самопроизвольное сокращение образца регистрируется методом скоростной киносъемки. Такой подход позволяет практически исключить влияние инерционности и трения самозаписывающего устройства.

На рис. 2 представлена кривая временной зависимости деформации растяжения и самопроизвольного сокращения образца при нагрузке 10 Н. При этом образец не разрушается, так как нагрузка сбрасывается при достижении заданной деформации. Процесс самопроизвольного сокращения регистрируется скоростной киносъемкой ($10 \cdot 10^3 - 11 \cdot 10^3$ кадр/с).

Методика получения спектров времен релаксации на последней стадии разрушения сводится к растяжению образцов вулканизата со скоростью того же порядка, что и при экспериментах по самопроизвольному сокращению. Однако в этом случае деформация продолжается вплоть до разрушения образца. После прорастания генерального дефекта образец разделяется на две части, и для части, закрепленной в верхнем зажиме, начинается самопроизвольное сокращение. Такой подход дает возмож-

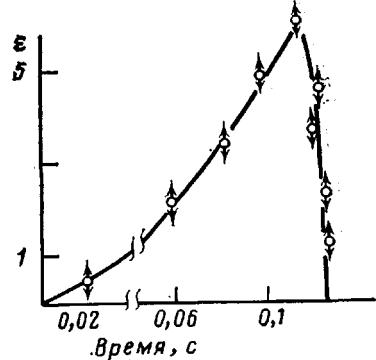


Рис. 2

жность установить различие в спектрах времен запаздывания эластомеров на начальной и конечной стадиях разрушения, что в свою очередь позволяет правильно влиять на формирование прочностных свойств полимеров в зависимости от требований, вытекающих из условий эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Сиднева Н. Я., Догадкин Б. А. // Коллоид. журн. 1951. Т. 8. № 6. С. 422.
2. Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1952. Т. 85. № 1. С. 145.
3. Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123. № 4. ВС. 713.
4. Бартенев Г. М., Гуль В. Е. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1961. Т. 6. № 4. С. 394.
5. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М., 1984. 280 с.
6. Гуль В. Е., Яновский Ю. Г., Дворецкая О. А., Шамраевская Т. В. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 662.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию
15.VII.1986

УДК 541.(64+127):547.466

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ω -ДОДЕКАЛАКТАМА

Котельников В. А., Данилевская Л. Б., Курашев В. В.,
Фрунзе Т. М.

При изучении закономерностей процессов полимеризации, в том числе анионной полимеризации лактамов, установление характера кривых конверсии — время имеет важное значение как для описания кинетики процесса, так и для объяснения механизма реакции. Вместе с тем, несмотря на значительное число работ по изучению кинетики анионной полимеризации ϵ -капролактама (АПКЛ) [1—6], причины автокатализического характера АПКЛ все еще окончательно не установлены. Кинетические же исследования анионной полимеризации ω -додекалактама (АПДЛ) ограничиваются изучением процесса в псевдоадиабатических условиях [7, 8].

В настоящей работе рассматриваются кинетические особенности изотермической полимеризации ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ) и обсуждаются причины различного характера конверсионных кривых.

ϵ -Капролактам (ГОСТ 7850-74) четырежды перекристаллизовывали из бензола, сушили и хранили в вакууме при 40°/400 Па; т. пл. 68,5–69°. ω -Додекалактам фирмы «Органико» (Франция) дважды перекристаллизовывали из метанола и 1 раз из бензола, сушили и хранили в вакууме при 40°/400 Па; т. пл. 153°. На- ϵ -капролактам (С) синтезировали по методике [9] и использовали в виде растворов (0,2–0,6 моль/л) в мономерах, запаянных в стеклянные ампулы.

N-Ацетил- ϵ -капролактам (А) получали по методике [10]; т. кип. 67–68°/66 Па; n_D^{20} 1,4893; d_4^{20} 1,099 г/см³.

Полимеризацию мономеров проводили в дифференциальном автосоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 по методике [11]. Поскольку при АПКЛ при 135–170° теплота реакции, фиксируемая калориметром, представляет собой сумму теплот полимеризации и кристаллизации, определение конверсии мономера осуществляли следующим образом. Реакцию обрывали в различные моменты времени быстрым охлаждением полимеризующейся смеси в жидким азоте и после экстракции этанолом определяли содержание непрореагировавшего мономера хроматографическим методом. В случае полимеризации ДЛ конверсию мономера определяли по теплоте реакции на основании $\Delta H_{\text{дл}}$, равной 10,58 кДж/моль [12], так как полимеризация ДЛ и кристаллизация образующегося полидодеканамида протекают раздельно.