

[10]. Высота пиков и значение модуля Юнга коррелируют с содержанием компонентов в сополимере (таблица). Увеличение содержания силоксанового блока соответственно повышает величину силоксанового максимума вблизи температуры стеклования полисилоксана, понижает значение модуля Юнга в области плато между двумя температурами стеклования, а также уменьшает значение тангенса угла механических потерь вблизи температуры стеклования ПИ. Однако изменение содержания силоксана в блок-сополимере не влияет на температуры, при которых наблюдаются максимумы и ступеньки на зависимостях $\text{tg } \delta$ и E от температуры.

Обращает на себя внимание тот факт, что характер зависимости $\text{tg } \delta - T$ блок-сополимеров выше 170 К полностью совпадает с аналогичной зависимостью полииамида ПМ [10]. Так, в блок-сополимерах, как в случае чистого ПИ, кроме основного высокотемпературного пика при 690 К отмечаются широкий среднетемпературный при 390 К, обусловленный подвижностью небольших фрагментов молекулярной цепи, и низкотемпературный при 200 К, связанный с присутствием в образце влаги (рис. 2). После сушки образца последний исчезает.

Таким образом, результаты исследования динамических механических характеристик силоксан-имидных блок-сополимеров доказывают образование в изученных условиях блок-сополимеров с двухфазной микроструктурой, в которых непрерывной фазой является имидный компонент.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuckertz H. // Makromolek. Chem. 1966. B. 98. S. 87.
2. Ylgör J., Ylgör E., Johnson B. C., Eberle J., Wilkes G. L., McGrath J. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1983. V. 24. № 2. P. 78.
3. Заявка Японии 58-27721/РЖХим. 1984. 3С519п.
4. Котон М. М., Артемьевна В. Н., Кукаркина Н. В., Кузнецова Ю. П., Барановская И. А., Ульянова Н. Н./Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 92.
5. Котон М. М., Артемьевна В. Н., Чернова З. Д., Кукаркина Н. В., Бельникович Н. Г., Панов Ю. Н., Дергачева Е. Н./Журн. прикл. химии. 1985. № 5. С. 1199.
6. Котон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцева В. В., Нечаев П. П., Камзолкина Е. В., Богород Н. Н./Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
7. Рудковская Г. Д., Овсянникова Л. А., Барановская И. А., Шабельс Б. М., Иванова Р. А., Ульянова Н. Н., Власов Г. П./Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 842.
8. Поликаров Ю. И., Рудаков А. И., Бессонов М. И./Завод. лаб. 1976. № 12. С. 1517.
9. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М., 1978. С. 310.
10. Кузнецова Н. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л. ИВС АН СССР, 1979. С. 100.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.VIII.1986

УДК 541(64+24):539.3

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И ПРЕДЕЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОРИЕНТАЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Бойко Ю. М., Гольдман А. Я., Коврига В. В.,
Пономарева Е. Л., Будтов В. П.

Известно, что процессы разрушения приводят к изменению параметров, характеризующих молекулярное строение полимеров, в частности ММ и ММР. При этом принципиальное значение имеет длительность нагружения образцов [1–5]. Увеличение числа разрывов цепей подтверждается также и другими независимыми методами, например с помощью ИК-спектрального анализа [6, 7]. В меньшей степени изучено изменение средних

ММ ориентированных полимеров в зависимости от кратности вытяжки λ в процессе кратковременного нагружения.

Были изучены гранулы образцов исходного ПЭВП, а также образцы ПЭВП, полученные методом ориентационной кристаллизации [8] со значениями кратности вытяжки $\lambda=1,0; 5,5$ и $12,2$. Характеристики исходного ПЭВП следующие: плотность $d=952 \text{ кг/м}^3$; показатель текучести расплава $0,5 \text{ г/10 мин}$ при нагрузке $2,16 \text{ кг}$ и температуре 463 К ; характеристическая вязкость в *o*-дихлорбензоле при 408 К $1,4 \text{ дL/g}$. Характеристики образцов (размер кристаллитов a , большой период L , степень кристалличности α и степень ориентации x), полученных методом ориентационной кристаллизации, приведены в таблице. Указанные характеристики были получены с помощью метода рентгеновской дифракции [9]. Плотность измерена методом флотационного титрования.

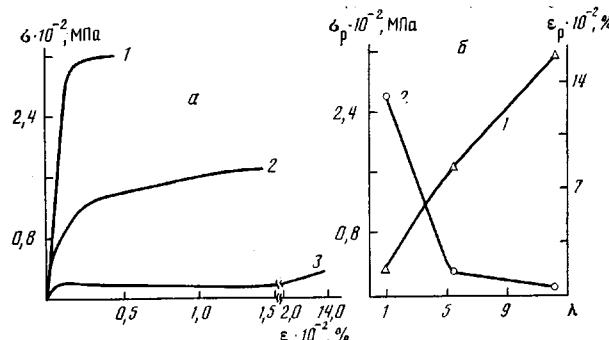


Рис. 1. Диаграммы $\sigma-\varepsilon$ ПЭВП с $\lambda=12,2$ (1); 5,5 (2) и 1,0 (3)
(a), а также зависимость σ_p (1) и ε_p (2) от λ (б)

В условиях кратковременного нагружения при растяжении на разрывной машине фирмы «Zwick» (ФРГ) были получены диаграммы деформирования образцов при 293 К и скорости растяжения 2 мм/мин . Скорость деформирования для ориентированных образцов составляла $0,39 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Относительное удлинение $\varepsilon < 50\%$ измеряли при помощи щупового датчика деформации индукционного типа, расположенного на базе образца, а свыше 50% — по перемещению подвижного зажима с внесением поправок на податливость силового контура [10]. Экспериментальные результаты показаны на рис. 1. Там же приведены зависимости предельных механических характеристик от кратности вытяжки. С ростом λ монотонно увеличивается разрушающее напряжение σ_p . На зависимости разрывной деформации ε_p от λ имеется перегиб при $\lambda=5,5$, свидетельствующий о различии структуры образцов с $\lambda=1,0$, с одной стороны, и $\lambda=5,5$ и $12,2$, с другой (таблица).

Анализ ММ проводили методом ГПХ на хроматографе фирмы «Waters GPC-200» при 408 К на системе из четырех колонок, наполненных макропористым стеклом марки МПС 250, 1150, 2000 и СРГ-10 (300 нм). В качестве растворителя использовали *o*-дихлорбензол, скорость потока 1 мл/мин. С целью предотвращения деструкции в раствор ПЭ добавляли ионол в концентрации $0,1 \text{ вес. \%}$ [11]. ММ образцов рассчитывали на ЭВМ [12]. Были определены ММ исходных и разрушенных образцов. Пробы на определение ММ брали вблизи магистральной трещины.

На рис. 2 представлены зависимости среднечисленной \bar{M}_n и средневесовой \bar{M}_w молекулярных масс от λ . Видно, что с точностью до разброса экспериментальных данных в указанном диапазоне изменения λ \bar{M}_n практически не изменяется. Эти данные коррелируют с результатами, полученными в работе [13], где показано, что в процессе получения высокоориентированного

Характеристики образцов ПЭВП, полученных методом ориентационной кристаллизации

λ	$d \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$	$a, \text{ нм}$	$L, \text{ нм}$	$\alpha, \%$	x^*
1,0	0,9520	15,0	—	50	—
5,5	0,9575	16,0	28,0	54	0,92/0,95
12,2	0,9620	18,5	30,0	65	0,92/0,96

* В числителе — в аморфной фазе, в знаменателе — в кристаллической.

тированных образцов ПЭВП ($\bar{M}_n = 15 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6,6$) до весьма высоких значений кратности вытяжки ($\lambda = 32,7$) увеличения числа концевых групп, регистрируемых методом ИК-спектроскопии, не наблюдали. Анализ экспериментальных данных показал, что при разрыве образцов в процессе кратковременного растяжения \bar{M}_n практически не изменяется. Это подтверждает вывод работы [5] о том, что существенное изменение \bar{M}_n может иметь место только в процессе длительного нагружения. В то же время \bar{M}_w в ориентированных образцах уменьшается по сравнению с образцами с $\lambda = 1,0$ и исходным ПЭВП. Поскольку \bar{M}_w в большей мере характеризует высокомолекулярную часть распределения, чем \bar{M}_n , этот эффект означает,

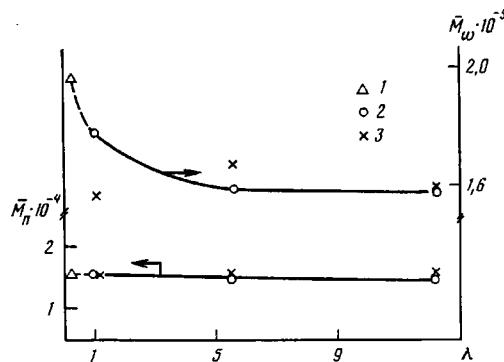


Рис. 2. Зависимость \bar{M}_w и \bar{M}_n от λ . Представлены результаты опытов для гранул исходного ПЭВП (1), ориентационно закристаллизованных образцов (2) и разрушенных ориентационно закристаллизованных образцов (3)

что при ориентировании разрушаются в первую очередь высокомолекулярные составляющие ММР, что косвенно подтверждает существенную роль длинных проходных цепей при деформировании частично кристаллических полимеров [14].

С ростом λ число разрывов макроцепей практически не меняется. Это, по-видимому, связано с установлением равновесия процесса разрыва перенапряженных проходных цепей, приводящего к образованию в аморфной части полимера свободных радикалов типа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ и процессом сшивания концов разорванных соседних молекул вследствие рекомбинации указанных радикалов. Различие в поведении неориентированных [4] и ориентированных образцов под нагрузкой, вероятно, связано с наличием затравочной концентрации свободных радикалов в ориентированных образцах ПЭВП. Однако определяющим фактором, который приводит к уменьшению ММ в процессе нагружения неориентированных образцов, является время нагружения, так как наиболее существенное изменение молекулярных характеристик наблюдали в опытах на долговечность [5], когда успевали протекать процессы механодеструкции во всем объеме образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдман А. Я., Матвеев В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 2. С. 156.
2. Гольдман А. Я., Кантор Л. А., Матвеев В. В. // Пласт. массы. 1978. № 10. С. 38.
3. Гольдман А. Я., Матвеев В. В., Шалаева Л. Ф. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 334.
4. Гольдман А. Я., Щербак В. В., Андреева И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2563.
5. Матвеев В. В., Гольдман А. Я., Будтов В. П., Пономарева Е. Л., Лобанов А. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 378.
6. Гольдман А. Я., Хайкин С. Я. // Механика полимеров. 1976. № 2. С. 263.
7. Гольдман А. Я., Щербак В. В., Хайкин С. Я. // Механика композитных материалов. 1979. № 1. С. 158.

8. Артемьев В. А., Гольдман А. Я., Мясников Г. Д., Сульженко Л. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1047.
9. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 96 с.
10. Кузнецова И. Г., Коврига В. В., Роговицкий В. А., Цой Г. А., Старостин В. Н. // Завод. лаб. 1975. № 11. С. 1405.
11. Будгов В. П., Пономарева Е. Л., Беляев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2152.
12. Будгов В. П., Подосёнова Н. Г., Зотиков Э. М., Беляев В. М., Кислов Е. Н., Джалиашвили Ю. М. // Пласт. массы. 1975. № 2. С. 33.
13. Хайкин С. Я., Виноградова Г. А. // Научные и технологические основы получения высокопрочных и высокомодульных материалов из гибкоцепных полимеров. Л., 1982. С. 102.
14. Будгов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 187.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15.IX.1986

Научно-производственное
объединение «Норпласт»

УДК 541.64:547.458.82:539.2

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НИТРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ НИТРОЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Сопин В. Ф., Белова Е. М., Густова Н. Г., Маршева В. Н.,
Магдалев Е. Т., Коваленко В. И., Марченко Г. Н.

В работе [1] Кларка с сотр. методами электронной спектроскопии и ЯМР¹³ С впервые изучили температурную зависимость степени нитрования γ при постоянном времени реакции (30 с). Основываясь на результатах работ [2, 3], авторы показали, что на глубине нескольких десятков Å при температуре нитрования T_n от -25 до 8° нитрование происходит избирательно с преимущественной этерификацией у C_6 .

Структурные изменения, происходящие во всем объеме полимерного твердого тела целлюлозы и НЦ в процессе нитрования в зависимости от T_n , не изучены. Этому вопросу и посвящена предлагаемая работа.

Нитрование целлюлозы в форме бумажного листа, нарезанного на квадраты размером $0,3 \times 0,3$ см, проводили в растворе 100%-ной HNO_3 и CH_2Cl_2 , $T_n=20$, 10 и -10° .

Рентгенодифрактограммы образцов НЦ получали на рентгеновской установке ДРОН-3МЗМ с медным анодом и графитовым монохроматором. Образцы готовили в виде таблеток прессованием под давлением 400 МПа.

ИК-спектральный анализ проводили на спектрофотометре UR-20. Спектры снимали в области $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Образцы готовили прессованием в таблетках с КВГ. В качестве внешнего стандарта использовали железосинеродистый калий $K_3Fe(CN)_6$.

Сравнение ИК-спектров НЦ с одинаковой степенью нитрования ($\gamma=2,5$) в области валентных колебаний остаточных гидроксильных групп в зависимости от T_n обнаруживает существенные различия по форме полос поглощения в этой области, а также по положению и интенсивности их максимумов (рис. 1).

В ИК-спектрах НЦ при $T_n=-10$ и 0° (рис. 1) можно выделить два максимума при 3570 и 3430 cm^{-1} . С повышением T_n интенсивность поглощения при 3430 cm^{-1} уменьшается, а в спектрах НЦ, полученных при 20° , максимум при 3430 cm^{-1} не прослеживается (рис. 1).

Полосу с максимумом при 3430 cm^{-1} относят за счет сильных водородных связей типа $OH \dots OH$ [4], поэтому смещение максимума поглощения в высокочастотную область можно объяснить уменьшением вклада сильных водородных связей и включением остаточных групп в водородные связи типа $OH \dots ONO_2$. Снижение доли сильных водородных связей $OH \dots OH$ для образцов НЦ с одинаковой γ , но полученных при более высокой T_n , свидетельствует об уменьшении доли не затронутых нитрованием целлюлозных участков в образце НЦ. Следовательно, с повыше-