

Предельный случай — полимеризация ТФМ, обладающего большой вероятностью внутримолекулярной циклизации. Из формулы (2) следует, что при $s \geq (3q-1)^2/4q^2$ гельфракция не образуется даже при полной конверсии мономера. В работе [9] показана возможность получения растворимого полимера ТГМ-3, когда высокая вероятность циклизации достигалась разбавлением раствора мономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
2. Dušek K., Galina H., Mikes J. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 1/2. P. 19.
3. Романцова И. И., Павлова О. В., Киреева С. М., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2618.
4. Macosko C. W., Miller D. R. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 199.
5. Durand D., Bruneau C.-M. // Europ. Polymer J. 1985. V. 21. № 6. P. 527.
6. Minoura Y., Mitoh M. // Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2149.
7. Киреева С. М., Павлова О. В., Берлин А. А., Сивергин Ю. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 8. С. 1791.
8. Колегов В. И., Храмушина М. И., Кронман Р. В., Лысова М. А., Харитонова Н. Е., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1253.
9. Больбит Н. М., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Файзи Н. Х., Чикин Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1621.

Поступила в редакцию
27.10.89

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. Г. П. Петрова, М. А. Васильева, Н. В. Понина,
С. К. Курлянд

ОРИЕНТАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

Получены данные по упрочнению вулканизатов *цис*-1,4-полибутидена с использованием принципов ориентационного структурообразования. Методом ИК-спектроскопии показано, что повышение прочности в ~7 раз определяется увеличением средней степени ориентации макромолекул эластомера в результате предварительного растяжения вулканизата при температуре ниже T_{\max} и выше T_c .

Одним из подходов к решению вопроса упрочнения гибкоцепных полимеров является применение метода регулирования ориентационной кристаллизации [1, 2].

Повышение прочности полимера обеспечивается увеличением количества проходных цепей в аморфных областях за счет образования в процессе деформации кристаллических структур из развернутых цепей (КРЦ) [1]. Например, высокие значения прочности вулканизатов *цис*-1,4-полиизопрена до 100–120° определяются образованием КРЦ при растяжении [3, 4].

Способность *цис*-1,4-полибутидена к кристаллизации по механизму КРЦ чрезвычайно мала, что обуславливает низкую температурную границу прочности вулканизатов [5]. Низкая способность *цис*-1,4-полибутидена к ориентационной кристаллизации с образованием КРЦ обусловлена повышенной по сравнению с *цис*-1,4-полиизопреном линейностью его макромолекул, влияющей на образование флюктуационных узлов пространственной сетки и степень ориентации при растяжении. При низких температурах образование КРЦ в *цис*-1,4-полибутидене затруднено вследствие высокой скорости образования кристаллов из сложенных цепей (КСЦ), которая на несколько порядков выше, чем для *цис*-1,4-полиизопрена.

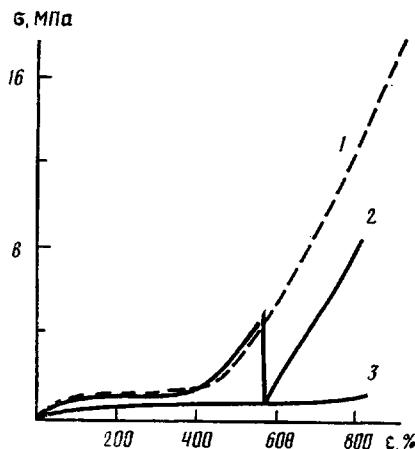


Рис. 1

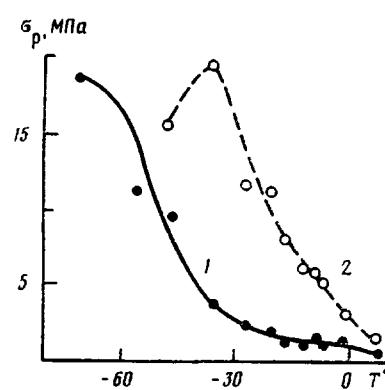


Рис. 2

Рис. 1. Кривые растяжения вулканизата СКД при -70° (1), предварительно растянутого при температуре -70° и подвергнутого разрыву при -17° (2) и без предварительного растяжения, разорванного при -17° (3)

Рис. 2. Температурная зависимость напряжения при разрыве σ_p , вулканизата СКД без предварительного растяжения (1) и предварительно растянутого при -70° (2)

В данной работе сделана попытка, насколько это возможно, реализовать в расплаве распрямление макромолекул цис-1,4-полибутадиена с целью увеличения его прочности. Для этого вулканизат цис-1,4-полибутадиена был растянут на $\sim 600\%$ при температуре -70° , находящейся в области между температурами максимальной скорости кристаллизации T_{\max} и стеклования T_c , а затем за 2–3 мин нагрет до температуры, при которой было проведено растяжение образца до разрыва.

Выбор температуры предварительного растяжения вулканизата определяется увеличением при низких температурах числа физических пространственных связей в каучуке за счет роста времени жизни «запечлений» [6], повышением вероятности возникновения мелкокристаллических структур типа КРЦ [7], а также снижением скорости образования структур типа КСЦ, что и создает предпосылки для более интенсивного разворачивания цепей под действием растяжения.

Степень предварительной ориентации составляла $\sim 600\%$, что на 100–150% выше начала участка кривой растяжения (рис. 1), характеризующегося ускоренным ростом напряжения σ с увеличением степени удлинения ε , связанным с развитием ориентационной кристаллизации.

В качестве образца использовали вулканизат серийного СКД (содержание цис-1,4-звеньев 90%), полученный в присутствии 5 вес. ч. серы на 100 вес. ч. каучука при 143° ($M_c=251\,570$).

Испытания проводили на разрывной машине типа «Поляни» со скоростью 100 мм/мин на плоских кольцевых образцах с диаметрами 19 и 15 мм толщиной 1 мм. Для охлаждения образцов использовали смесь этилена с жидким азотом.

В процессе нагревания образца, растянутого при -70° до температуры разрыва, напряжение в нем резко падает (15 с), вероятно, за счет процессов дополнительной ориентационной кристаллизации и рекристаллизации. Дальнейшее растяжение образца при повышенной температуре (-17°) сопровождается таким же наклоном кривой $\sigma-\varepsilon$, как и при -70° (рис. 1, кривые 1 и 2), во много раз большим, чем в случае образца, растянутого только при -17° (рис. 1, кривая 3). При этом происходит упрочнение образца в 6,8 раза.

Деформационно-прочностные характеристики вулканизатов СКД

T_p°	ε предварительного растяжения при -70° , %	σ_p , МПа	ε_p , %	Степень упрочнения
-48	570	15,42	840	1,6
	-	9,50	950	
-36	500	19,0	810	5,2
	-	3,66	900	
-27	570	11,40	870	4,7
	-	2,44	880	
-21	500	10,98	800	6,5
	-	1,70	890	
-17	570	8,29	820	6,8
	-	1,22	840	
-12	590	6,34	840	7,4
	-	0,85	810	
-9	540	6,10	810	4,1
	-	1,50	910	
-6,5	580	5,50	860	5,5
	-	1,0	870	
-1,0	530	2,68	800	2,2
	-	1,22	990	
+7	560	1,22	870	3,3
	-	0,37	870	

Из таблицы и рис. 2 видно, что упрочнение образцов имеет место вплоть до температуры $\sim 10^{\circ}$, до которой, по-видимому, сохраняется доля термостойких КРЦ, возникших в результате предварительной ориентации вулканизата при -70° . Максимальный эффект упрочнения ~ 7 раз.

Низкотемпературная кристаллическая фаза, образованная в неориентированном образце, не оказывает упрочняющего действия при повышении температуры. Это было установлено при разрыве образца, закристаллизованного без растяжения в течение 40 мин при -58° . При температуре разрыва, равной -21° , прочность и относительное удлинение равны соответственно 1,7 МПа и 850 %.

Сохранение ориентации молекулярных цепей в процессе нагревания растянутого вулканизата от -70° до температуры разрыва подтверждено методом поляризационной ИК-спектроскопии (спектрометр «Хильгер Н-800», призма NaCl). Для кристаллической полосы при $v=1235 \text{ см}^{-1}$ были определены дихроичное соотношение R , характеризующее ориентацию макромолекул, и коэффициент κ , пропорциональный степени кристалличности: $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$; $\kappa=(D_{\parallel}+2D_{\perp})/3$, где D_{\parallel} и D_{\perp} — оптическая плотность полосы поглощения при параллельной и перпендикулярной ориентации электрического вектора падающего света по отношению к направлению растяжения.

В качестве эталонной использовали «аморфную» полосу при $v=1305 \text{ см}^{-1}$ [8]. Показано, что в образце, растянутом при -70° , наблюдается молекулярная ориентация ($R=2,9$), сопровождающаяся заметной ориентационной кристаллизацией ($\kappa=3,5$). Повышение температуры до -25° приводит к существенному снижению значений R (до 1,5) и κ (до 1,89). В случае растяжения вулканизата до 500 % при температуре -25° без предварительной ориентации степень кристалличности вулканизата равна степени кристалличности вулканизата в первом опыте при тех же температуре и удлинении. Однако степень молекулярной ориентации значительно ниже, причиной упрочнения вулканизата СКД в случае предварительного растяжения является дополнительная ориентация молекулярных цепей вдоль направления растяжения, а не степень кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров/Под ред. Малкина А. Я., Панкова С. П. М., 1980. 280 с.
2. Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Баранов В. Г. Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1986. С. 12.
3. Курлянд С. К., Петрова Г. П., Чербунина Г. Д. // Каучук и резина. 1981. № 7. С. 57.
4. Вишняков И. И., Тюленев А. И. // Доклад на Международной конференции по каучуку и резине. М., 1984. С. 132.
5. Петрова Г. П., Васильева М. А., Курлянд С. К., Лобач М. И., Чурлова Л. А., Корнер В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2186.
6. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. С. 238.
7. Ельяшевич Г. К. // Высокомолек. соед. 1988. Т. 30. № 8. С. 1700.
8. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966. 350 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
14.11.89

УДК 541.64 : 537.3

© 1990 г. О. В. Демичева, Е. И. Шклярова, А. В. Волкова,
С. Г. Смирнова, В. М. Андреев, Д. Н. Рогачев, Л. Н. Григоров

ПРИРОДА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ АНОМАЛИЙ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИУРЕТАНА

Ряд электрофизических аномалий пленок полиуретана аналогичен аномалиям некоторых эластомеров, которые предположительно являются сверхпроводящими в области комнатной температуры.

Теория [1, 2] показывает, что в полярных эластомерах без полисопряжения могут самопроизвольно образовываться суперполяроны — металлоподобные структуры с аномальными электрофизическими свойствами. Такие аномалии — электрические, диэлектрические и магнитные — недавно обнаружены у окисленного атактического ПП [3–5] и у окисленного силиконового каучука марки СКТ [6]. Важно выяснить, насколько для возникновения суперполярных аномалий необходимо сочетание высокоэластичности с высокой полярностью, а не химическое строение полимера.

Для исследования выбран ПУ со значительной исходной полярностью, представляющий собой блок-сополимер на основе полибутиленгликольдиципината с $M \sim 2 \cdot 10^3$ и 4,4'-дифенилметандиизоцианата. Этот материал с кристалличностью $\sim 40\%$ (при 20°) полностью переходит в высокоэластическое состояние уже при слабом нагревании. Пленки толщиной 82 и 500 мкм готовили поливом раствора ПУ в ДМФА на стекло с последующей сушкой в вакуумном шкафу при 75° . Пленку толщиной 500 мкм за 1–2 сут до измерений раздавливали прессованием до толщины 25 мкм при 95° и давлении 10 МПа, а пленку толщиной 82 мкм никакой дополнительной обработке не подвергали.

Локальную электропроводность ПУ измеряли при 20° по методике работы [7] электродами диаметром 30 и 100 мкм с максимальным давлением прижима 250 кПа, исключающим возможность протыкания за-кристаллизованной пленки ПУ. Усредненное по площади сопротивление R и диэлектрическую проницаемость ϵ пленок ПУ измеряли в плоском конденсаторе с электродами диаметром 4 мм на приборе, позволяющем изменять давление прижима электродов и контролировать толщину