

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ДЕФОРМИРУЕМОСТЬ РЯДА ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. Л. В. Соколова, Ю. В. Евреинов

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 17.06.92 г.

Анализ термомеханических кривых, полученных в режиме пенетрации и импульсного нагружения, позволил установить существование высокотемпературных переходов для ряда гибкоцепных полимеров. Количество переходов зависит, в частности, от молекулярной массы члена гомологического ряда и характера боковых групп полимера.

В настоящее время высокотемпературные переходы обнаружены различными методами у многих гибкоцепных полимеров [1 - 4]. Однако природа этих переходов пока не получила однозначного объяснения. Так, T_{II} -переход (по терминологии Бойера [1]) связывают, например, с движением участков цепи между зацеплениями, а T'_{II} -переход – с движением участков цепи в самих узлах (переплетениях) и всей микромолекулы в целом [2]. По мнению авторов работы [3], T_{II} -переход – это фазовый переход второго рода. Авторы работы [2] относят этот переход к фазовому переходу третьего рода и полагают, что он определяет границу между высокоэластическим и вязкотекучим состояниями полимера.

Цель настоящей работы – изучение влияния высокотемпературных переходов на деформируемость гибкоцепных полимеров.

Объектами исследования служили ПС, полученные растворной (ПС-1 с $M_{\eta} = 4.2 \times 10^4$), суспензионной (ПС-2 с $M_{\eta} = 8 \times 10^4$ и ПС-3 с $M_{\eta} = 2.2 \times 10^5$) и эмульсионной полимеризацией (ПС-4 с $M_{\eta} = 8 \times 10^5$), а также ПММА с $M_{\eta} = 7 \times 10^4$, цис-1,4-полибутадиен с $M_{\eta} = 3 \times 10^5$ (ПБ), полихлоропрен марки "Хайполон" (ПХ), ПИБ с $M_{\eta} = 1 \times 10^6$, цис-1,4-полиизопрен с $M_{\eta} = 9.8 \times 10^5$ (ПИ) и НК с $M_{\eta} = 1 \times 10^6$.

Кривые термомеханического анализа (ТМА) получали на приборе УИП-70 в режиме пенетрации и импульсного нагружения. В последнем случае нагрузка (20 кПа) действовала в течение 8 с с периодичностью 2 мин при постоянной составляющей (0.4 кПа) и скорости нагревания 1.25 град/мин. В случае ПХ постоянная составляющая 1 кПа, а переменная – 100 кПа. Такой способ регистрации ТМА-кривых позволяет получать информацию о природе деформации в любой температурной точке [5].

Особенности деформирования образцов ПС с $M_{c\eta} \leq M < 3M_{c\eta}$ при $T > T_c$ определяются двумя пе-

реходами: T_1 и T_{α} (рис. 1, табл. 1). Плато высокотемпературной эластичности на ТМА-кривых образцов отсутствует, что согласуется с данными работы [8].

Переход T_1 (T_{II} – по терминологии Бойера [1, 7]) в ПС различными методами ранее наблюдали в работах [3, 9, 10]. Согласно данным динамических механических методов (ДММ) [7], ДСК [6] и ТМА (табл. 1), температура T_1 -перехода повышается с ростом ММ полимера, причем эта зависимость претерпевает существенное изменение при $M \approx M_{c\eta}$, согласно полученным данным (табл. 1).

Для ПС с $M > 3M_{c\eta}$ характерно появление на ТМА-кривых T_2 -перехода при сохранении T_1 и T_{α} -переходов (рис. 1 и 2, табл. 1). Плато высокотемпературной эластичности таких образцов ограничено с обеих сторон переходами T_1 и T_2 . Температура перехода T_2 с ростом ММ повышается и при $M_{\eta} \sim 1 \times 10^6$ устанавливается предельная величина отношения T_2/T_c . Переход T_2 в ПС наблюдали также ДСК [2], реологическим методом [11], методом ИК-спектроскопии и другими [4].

В данном случае $M_{c\eta} = (3.5 - 4) \times 10^4$ [12, 13]. Заметим, что для гомологического ряда ПС, как и для других гибкоцепных полимеров, установлено несколько значений M_c . Так, по данным диэлектрического метода [14] и самодиффузии ПС в растворе, $M_{c,D} \approx 2000$ [15], акустического – $M_c \sim 4580$ [16]. Более того, величина M_c повышается от 4×10^4 до 2×10^5 при переходе от расплава ПС к расплавам образцов ПС, полученных предварительно из раствора после удаления растворителя [17]. Другими словами, величина M_c зависит от выбора метода исследования и от предыстории образца. По мнению авторов работы [15], $M_{c,D}$ определяет физическую границу между состояниями незацепленных и зацепленных макромолекул, тогда как в интервале $M_{c,D} < M < M_{c\eta}$ происходит разрушение слабой сетки зацеплений за счет механических нагрузок при измерении вязкости.

Роль зацеплений при температурах ниже T_{α} -перехода выполняют преимущественно упорядоченное

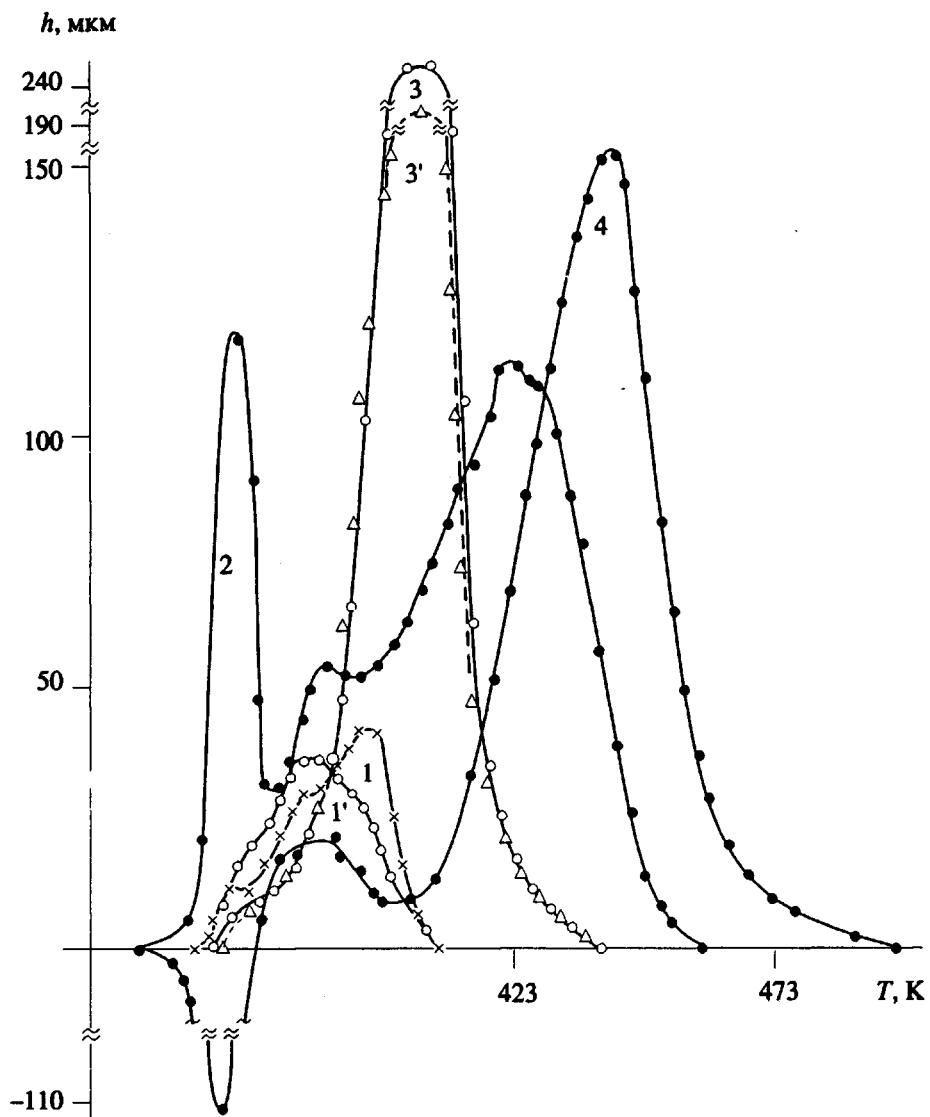


Рис. 1. Высокоэластическая ($1, 1', 2$) и пластическая ($3, 3', 4$) составляющие деформации за время импульсного нагружения ПС-2 ($1, 1', 3, 3'$) и ПС-3 ($2, 4$). Температура термообработки под давлением в прессе 200 ($1, 3$) и 225°C ($1', 2, 3', 4$).

доченные образования [18, 19]. Последние как внутри, так и между макролубками сформированы сегментами – участками цепи со скоррелированной конформацией [20], в частности, последовательностями, состоящими преимущественно из транс-конформеров, как в случае ПБ [21] или полизопренов [22, 23]. Эти два вида упорядоченных образований обусловливают высокотемпературные переходы и особенности деформации гибкоцепных полимеров (рис. 1 - 3).

Реализация перехода T_1 в ПС-1 и ПС-2 сопровождается повышением уровня высокоэластической и особенно пластической составляющих деформации (рис. 1). Невысокий уровень высокоэластической составляющей деформации, а также низкую температуру текучести T_t (~396 К) ПС-1 и ПС-2 по сравнению с ПС-3 и ПС-4 можно объяснить небольшой прочностью упорядоченных образований ПС с $M_{c\eta} \leq M < 3M_{c\eta}$. Соот-

ветственно переход гетерогенной системы к течению (T_t) становится возможен благодаря распаду сетки из межмолекулярных образований. Плавление образований, находящихся внутри макролубка, обуславливает появление перехода T_{α} . Важно отметить, что переходы T_1 и T_{α} (T_{α} и T'_α по мнению авторов [7]) характерны для ПС с $M \geq 2200$ [6, 7], т.е. $M \geq M_{cD}$. Для ПС с $M < M_{cD}$ существует только один переход – T_{α} .

Температурные зависимости высокоэластической составляющей деформации ПС (рис. 1 и 2) свидетельствуют не только о существенном увеличении высокоэластичности образцов с ростом ММ, но и о повышении температуры распада сетки межмолекулярных образований: $T_t \sim 425$ К в случае ПС-3 и ~433 К для ПС-4. Важно отметить, что T_t скачкообразно увеличивается в узком интервале ММ: при переходе от ПС-2 к ПС-3 вследствие появления перехода T_2 у ПС-3.

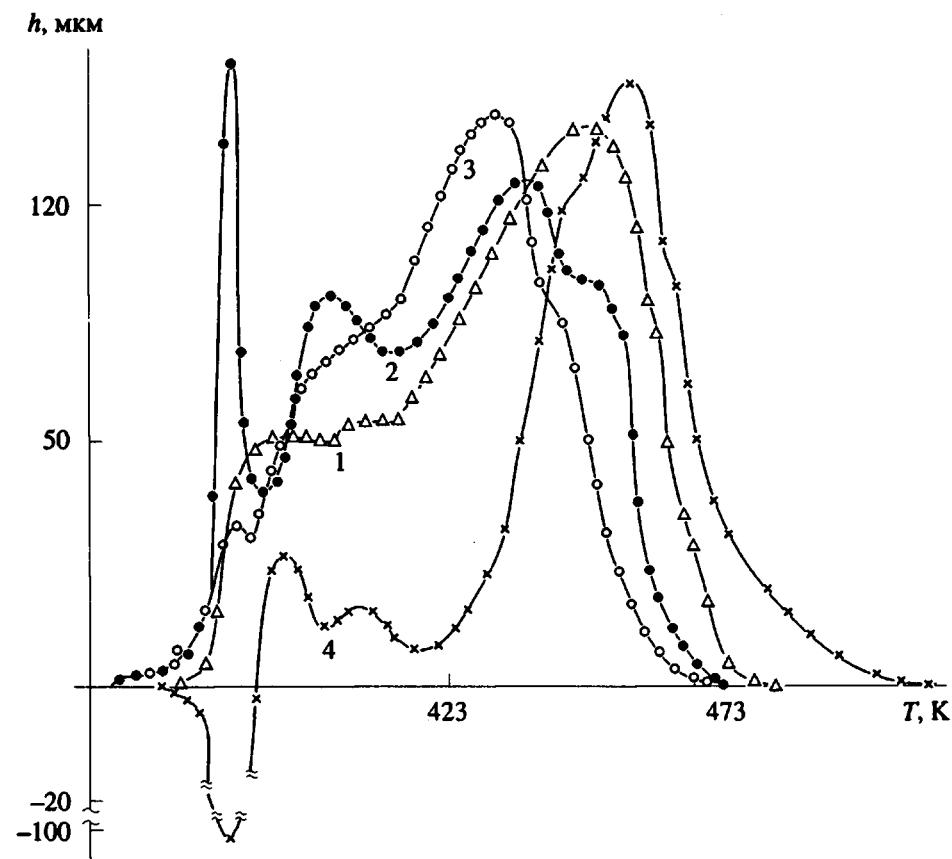


Рис. 2. Высокоэластичная (1 - 3) и пластическая (4) составляющие деформации за время импульсного нагружения ПС-4. Температура термообработки под давлением в прессе 200 (1), 225 (2, 4) и 280°C (3).

Таблица 1. Влияние молекулярной массы ПС на температуру T -переходов*

Молекулярная масса	Temperatura переходов, K				T_1/T_c	T_2/T_c	T_w/T_c	Метод	Литература
	T_c	T_1	T_2	T_w					
585	269	—	—	290	—	—	1.08	ДММ	[6]
2.2×10^3	320	—	—	369	—	—	1.15	ДСК	[6]
	337	345	—		1.02	—		ТМА	[7]
4×10^3	358	367	—		1.03	—		—	[7]
9×10^3	366	377	—		1.03	—		—	—
1.75×10^4	360	—	421				1.17	ДСК	[6]
	375	388	—		1.04	—		ТМА	[7]
3.7×10^4	377	402	—		1.07	—		—	—
	368	—	424				1.15	ДСК	[6]
4.2×10^4	367	390	—	438	1.06	—	1.19	ТМА	Настоящая работа
5×10^4	377	402	—		1.07	—		ТМА	[7]
8×10^4	369	395	—	440	1.07	—	1.19	ТМА	Настоящая работа
2.2×10^5	372	398	440	498	1.07	1.18	1.34	ТМА	Настоящая работа
2.75×10^5	378	404			1.07			ТМА	[7]
8×10^5	375	403	456	523	1.08	1.22	1.4	ТМА	Настоящая работа
1.8×10^6	381	412	459		1.08	1.20		ТМА	[7]
2×10^6	383	413	462		1.08	1.21		ТМА	[7]

* Отнесение переходов не всегда совпадает с мнением авторов работ [6, 7].

Аналогичная картина наблюдается и для других гомологических рядов, в частности ПВХ. У образцов ПВХ с низкой ММ разница $T_g - T_c \leq 6 - 8^\circ\text{C}$, тогда как у образцов с $M > 3750 - 4350$ эта разница достигает $15 - 20^\circ\text{C}$ [24], т.е. устанавливается постоянное значение отношения T_g/T_c . Температура текучести в этом гомологическом ряду повышается, начиная с $M = 1.25 \times 10^4$, и на ТМА-кривой появляется плато высокоэластичности. Очевидно, как и в случае ПС, переход T_2 характерен только для образцов с $M > 3 M_{c,n}$. Температура T_2 -перехода повышается с ростом ММ, пока не достигает постоянного значения при $M \approx 7.2 \times 10^4$.

Таким образом, T_2 -переход – это структурный параметр полимеров разного строения, но при $M > 3M_{c,n}$. Другими словами, матрица высокомолекулярных полимеров по своему строению принципиально отличается от строения матриц гомополимеров с $M < 3M_{c,n}$. Это положение наиболее ярко проявляется для гибкоцепных полимеров с низкой T_c , для которых характерен ряд высокотемпературных переходов (табл. 2). Заметим, что переходы T_5 и T_7 в СКЭП рядом методов, в том числе и ДТА, впервые наблюдали авторы работы [25]. Переходы T_1 [26], T_2 [3, 27] и T_5 [28] были известны для цис-1,4 ПИ, переходы T_2 и T_3 для ПИБ [3, 6, 27], а T_2 [6, 27], T_3 [6] и T_7 [28] – для ПБ.

T -переходы обусловлены перестройкой упорядоченных образований с изменением их характера и размера [22, 23]. Межмолекулярное взаимодействие в системе во время T -переходов понижается, на что указывает рост пластической составляющей деформации (рис. 1 - 3). Для образцов, предварительно термостатированных под давлением при T_0 , падение межмолекулярного взаимодействия наибольшее во время T -перехода, температура которого близка T_0 .

Понижение межмолекулярного взаимодействия в системе, например, во время T_2 -перехода зафиксировано также рентгенодифракционными измерениями [10], методом дифференциальной ИК-спектроскопии [4], резким снижением деполяризационной флуоресценции [2], методом ЭПР [2], ЯМР [27], изменением вязкости расплавов полимеров [2, 11].

Благодаря способности формировать в определенном количестве те или иные упорядоченные образования матрица гибкоцепного полимера запоминает условия, при которых была сформирована ее структура. Об этом свидетельствуют данные ТМА (рис. 1 - 3), а также данные ДСК [19, 22, 23], диффузионного метода [29, 30], ИК-спектроскопии [21]. Так, плато высокоэластичности на ТМА-кривой в зависимости от термической предыстории образца (T_0) может быть ограничено с обеих сторон не только переходами T_1 и T_2 , как в случае ПС и ПММА, но и $T_1 - T_3$, $T_1 - T_4$ и т.п. (рис. 3).

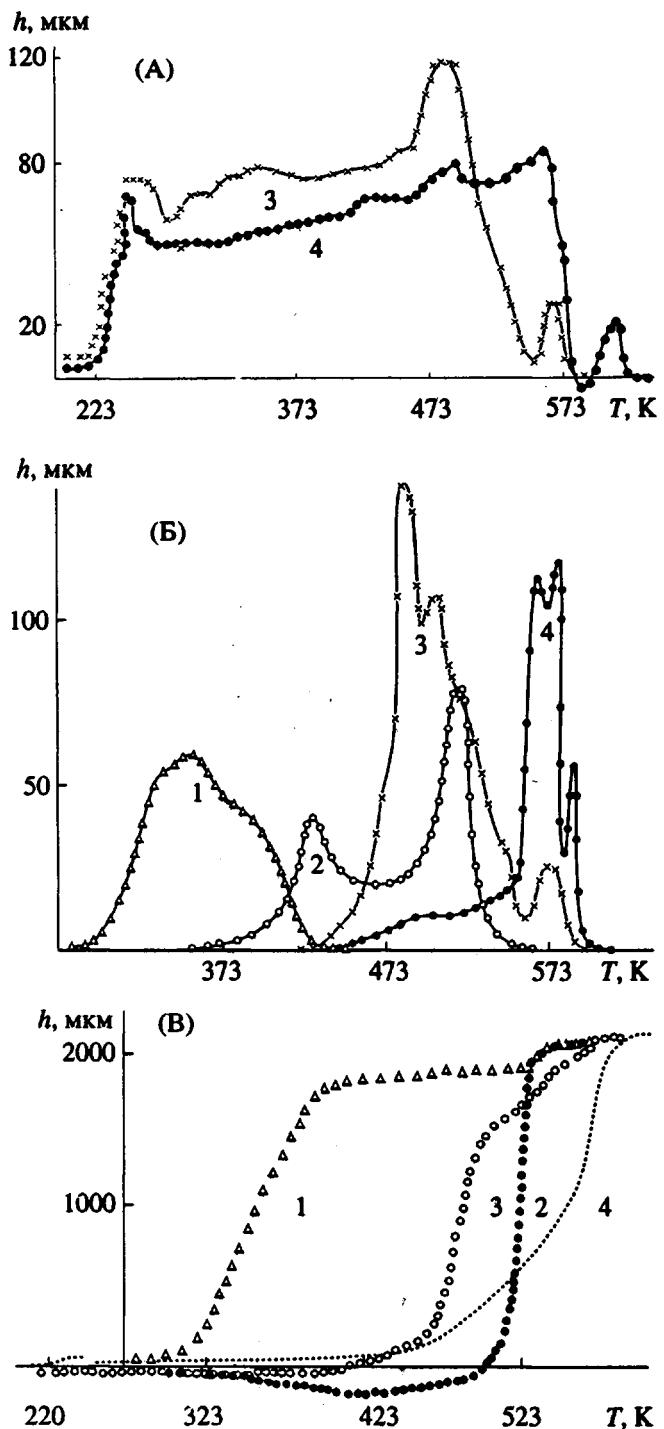


Рис. 3. Высокоэластическая (A) и пластическая (Б) составляющие деформации за время импульсного нагружения, а также пластическая деформация (В) НК (1, 2, 2') и ПИБ (3, 4). Температура термообработки под давлением в прессе 90 (1), 150 (2', 3), 210 (2) и 280°C (4).

Переход гетерогенной системы к течению происходит в результате резкого падения высокоэластической составляющей деформации при росте общей деформируемости, который становится возможным благодаря распаду сетки меж-

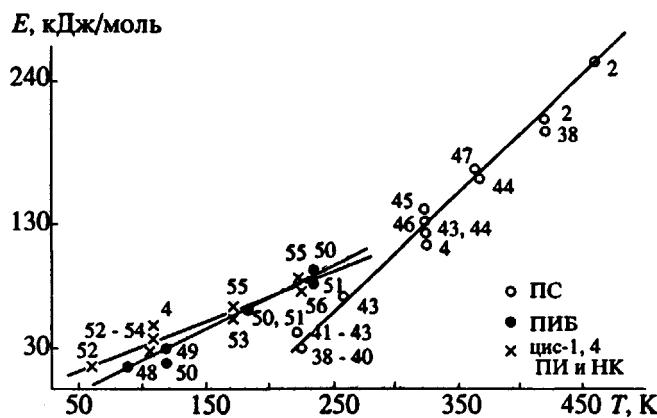


Рис. 4. Температурные зависимости энергии активации β -и T -переходов ПС, ПИБ и цис-1,4 ПИ и НК. Цифрами указаны литературные ссылки.

молекулярных образований (рис. 1 - 3). Для гомологов с $M_{c,D} < M < 3M_{c,\eta}$ $T_1 < T_\tau < T_n$ (рис. 1), для гомологов с достаточно высокой T_c и имеющих $M > 3M_{c,\eta}$, в частности, ПС, ПММА $T_2 < T_\tau < T_n$, для полимеров с низкой T_c и с $M < 3M_{c,\eta}$, таких как цис-1,4 полиизопрен и НК, ПБ $T_8 < T_\tau < T_n$. Другими словами, T_τ не связана непосредственно с каким-либо определенным T -переходом, в отличие от того, как полагали авторы работ [4, 7].

Реализация перехода T_n в гибкоцепных полимерах сопровождается скачкообразным переходом одного режима течения к другому при одновременном повышении энергии активации вязкого течения расплава, как например в случае ПВХ

[31], ПП [32], СКЭП [33]. Заметим, что аналогичные изменения во время T_n -перехода наблюдали и в случае поли-4-метилпентена-1, образующего мезофазу [34]. Переход T_n , очевидно, следует связать с распадом упорядоченных образований внутри макролукбуков полимера, т.е. с изотропизацией системы.

Представленные данные, а также данные ДСК [22, 23, 30] и ИК-спектроскопии [21] показывают, что T -переходы характеризуют структуру матрицы гибкоцепных полимеров независимо от регулярности и состава макроцепей, а также механизма вращения вокруг ординарных связей в них. Количество T -переходов зависит, в частности, от ММ полимера (табл. 1) и характера боковых групп. Так, появление вращения боковой группы, например, в ПС при ≥ 443 К [35] или в ПММА при ≥ 433 К [36], т.е. при температурах выше T_2 -перехода, вероятно, становится причиной распада упорядоченных образований. Как следствие этого, в ПС, ПММА наблюдаются только два T -перехода в отличие от полимеров, приведенных в табл. 2.

Важно отметить, что в гомологическом ряду гибкоцепных полимеров наряду с повышением T_c и изменением числа T -переходов с ростом ММ происходит увеличение числа β -переходов. Так, ПС с $M \approx M_{c,D}$ имеет два β -перехода, ПС с $M \approx M_{c,\eta}$ — три и только ПС с $M > 3M_{c,\eta}$ имеет четыре β -перехода (рис. 4). Соответственно существует четыре разных зависимости T_c от ММ для гомологов ПС [1, 37].

Энергия активации E для β - и T -переходов ПС увеличивается с температурой перехода пропорционально его молярной энергии когезии, как и в

Таблица 2. Переходы гибкоцепных полимеров по данным ТМА

Полимер	Temperatury perexodov, K											T_n
	T_c	$T_1 \approx 1.1 T_c$	$T_2 \approx 1.2 T_c$	$T_3 \approx 1.4 T_c$	$T_4 \approx 1.6 T_c$	$T_5 \approx 1.8 T_c$	$T_6 \approx 2.0 T_c$	$T_7 \approx 2.2 T_c$	$T_8 \approx 2.4 T_c$	$T_9 \approx 2.6 T_c$		
ПБ	163	182	198	230	260	293	322	360	390	428	428	418*
Термовулканизат	165	180	200	228	260	296	320	358				
ПБ												
цис-1,4 ПИ	208	230	250	293	330	373	418	458	498	540	540	483
НК	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	513
ПИБ	210	235	255	294	338	380	427	463	503	548	560	~533**
СКЭП	213	240	260	300	343	383	422	470	510	560	560	430
Термовулканизат	233	260	285	***	370	418	460	513				
ПХ												
ПММА	368	400										

* Условно, поскольку ПБ при температурах $> 160^\circ\text{C}$ термовулканизуется.

** Возможно (рис. 3).

*** Температура T_3 -перехода нивелируется плавлением ($T_m = 313\text{K}$).

случае других гибкоцепных полимеров (рис. 4). Это позволяет допустить, что кинетическая единица β_1 -перехода ПС может состоять из одного мономерного звена, β_2 -перехода – из двух, β_3 -перехода – из четырех, β_4 -перехода – из пяти, T_1 -перехода – из семи и T_2 -перехода – из восьми мономерных звеньев. Соответственно сегмент ПС ($M > 3 M_{c\eta}$) в блоке может состоять из семи мономерных звеньев. Заметим, что статистический сегмент ПС в растворе, определенный традиционными методами, состоит из 7.9 мономерных звеньев [57]. В таком случае увеличение количества β -переходов в гомологическом ряду позволяет допустить рост длины статистического сегмента с повышением ММ.

В случае ПИБ кинетическая единица β_1 -перехода также может состоять из одного мономерного звена, β_2 -перехода – из двух, β_3 -перехода – из четырех, T_1 -перехода – из шести и T_2 -перехода – из семи мономерных звеньев (рис. 4). Размер кинетической единицы T_3 -перехода (10 мономерных звеньев) согласуется с данными двулучепреломления [58].

Реализация очередного β -перехода в случае диеновых эластомеров: ПБ, цис-1,4 ПИ приводит к увеличению кинетической единицы на одно мономерное звено (рис. 4). В связи с этим кинетическая единица β_2 -перехода цис-1,4 ПИ или НК состоит из двух мономерных звеньев, T_1 -четырех, что согласуется с данными ЭПР [59, 60], деполяризационной флуоресценции [61] и ДЛП [58]. Соответственно сегмент ПИБ ($M > 3 M_{c\eta}$) в блоке состоит из шести мономерных звеньев, а НК и цис-1,4 ПИ из четырех, что удовлетворительно согласуется с размерами сегмента указанных полимеров, определенных в растворе (7 [46] и 4 [4] соответственно).

Линейный характер зависимости $E-(T)$ для β - и T -переходов позволяет допустить, что длина сегмента (участка цепи с коррелированной конформацией) поэтапно возрастает во время реализации очередного T -перехода. С увеличением размера сегмента повышается и прочность формируемых ими упорядоченных образований в полимере. Так, данные, представленные на рис. 1 - 3 и данные диффузионного метода [21] указывают на повышенную степень упорядоченности и прочность образований ПИБ по сравнению с диеновыми эластомерами, и особенно с ПС и ПММА.

По мере увеличения длины сегмента и соответственно размера упорядоченных образований в гомологическом ряду возможны различные системы: олигомеры ($M < M_{cD}$), промежуточные системы: $M_{cD} < M < M_{c\eta}$ (I) и $M_{c\eta} < M < 3 M_{c\eta}$ (II) и собственно полимерные системы $M > 3 M_{c\eta}$. В случае олигомеров и систем I упорядоченные образования флюктуационной природы имеют небольшой размер и легко разрушаются при ме-

ханическом воздействии во время измерения вязкости. Для систем I характерен переход T_1 .

Размер образований в случае систем II больше, чем у систем I, и они уже не распадаются под воздействием механических нагрузок при измерении вязкости, что отражается в появлении аномалии вязкости, небольшой высокозластической деформации (рис. 1). Для систем II отношение T_1/T_c постоянно. В случае полимерной системы размер сегмента в блоке увеличивается настолько, что становится возможен переход образований флюктуационной природы к термодинамически стабильным образованиям [18, 19, 21, 22]. О формировании последних, очевидно, и свидетельствуют переходы $T_2, \dots T_i$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boyer R.F. // Rubb. Chem. Techn. 1963. V. 35. N. 5. P. 1339.
2. Boyer R.F. // J. Macromol. Sci., Phys. 1980. V. 18. N. 5. P. 461, 563.
3. Лобанов А.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1045.
4. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
5. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979.
6. Enns J.B., Boyer R.F. // Polym. Prepr. 1977. V. 18. N. 2. P. 475.
7. Keinath S.E., Boyer R.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. N. 6. P. 2077.
8. Каргин В.А., Малинский Ю.М. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 72. № 5. С. 915.
9. Koram H.J., Bellinger J.C. // Trans. Faraday Soc. 1964. V. 8. N. 1. P. 61.
10. Натакеяма Т. // J. Macromol. Sci., Phys. 1982. V. 21. N. 2. P. 299.
11. Переходы и релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бойера Р.М.: Мир, 1968.
12. Miller A.A. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. N. 6. P. 1161.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
14. Колесов С.Н. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 9. С. 1860.
15. Скирда В.Д., Сундуков В.И., Маклаков А.И., Васильев Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1063.
16. Перепечко И.А. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973.
17. Привалко В.П., Андрианова Г.И., Бесклубенко Ю.Д., Нарожная Е.П., Липатов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2777.
18. Соколова Л.В., Волгин В.А., Чубисова Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 480.
19. Соколова Л.В., Волгин В.А., Гаврилюк Б.К. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1508.
20. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.

21. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 940.
22. Соколова Л.В. // Каучук и резина. 1988. № 6. С. 9.
23. Соколова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1736.
24. Каргин В.А., Малинский Ю.М. // Докл. АН ССР. 1950. Т. 72. № 4. С. 725.
25. Виноградов Г.В., Иванов Л.И., Яновский, Ю.Г., Френкин Э.И. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. № 10. С. 726.
26. Dannis M.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. N. 1. P. 231.
27. Axelson D., Mandelkern L. // J. Polym. Sci. A-2. 1978. V. 6. N. 6. P. 1135.
28. Чалых А.Е., Бобков А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 682.
29. Соколова Л.В., Чеснокова О.А., Шершнев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 352.
30. Соколова Л.В., Чеснокова О.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 147.
31. Collins E.A., Crier C.A. // Trans. Soc. Rheol. 1967. V. 11. N. 1. P. 225.
32. Sieglaff C.L., O'Leary K.L. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1969. V. 10. N. 1. P. 57.
33. Билалов Я.М., Исмаилов Т.М., Иванов А.В. // Каучук и резина. 1974. № 1. С. 107.
34. Матросович М.Н., Кравченко В.Г., Костров Ю.А., Куличихин В.Г., Браверман Л.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 5. С. 356.
35. Willenberg B., Sillescu H. // Makromol. Chem. 1977. B. 177. N. 8. S. 2401.
36. Журина М.Н., Трапезникова О.Н. // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. № 10. С. 2190.
37. Clancy P., Letoffe J.M., Camberlain V., Pascault J.P. // Polym. Bull. 1983. V. 9. N. 4. P. 208.
38. Conner T.N. // J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. N. 2. P. 191.
39. Illers K.H., Jenckel E. // J. Polym. Sci. 1959. V. 41. N. 3. P. 528.
40. Бартенев Г.М., Тулинова В.В., Даниленко Г.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 2. С. 6.
41. Baccaredda M., Butta E., Fronisi V. // Polym. Lett. 1965. V. 3. N. 3. P. 189.
42. Marchal E., Benoit H., Vogl O. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 18. N. 6. P. 949.
43. Okimichi J., Jasaku W. // J. Polym. Sci. A-2. 1971. V. 9. N. 4. P. 669.
44. Boyer R.F. // Eur. Polym J. 1981. V. 17. N. 6. P. 661.
45. Adamec V. // J. Polym. Sci. B. 1968. V. 6. N. 3. P. 687.
46. Golbach G., Rehage G. // Kolloid. Z. 1967. B. 216. S. 56.
47. Sillescu H., Rossler E., Linder P. // Am. Chem. Soc., Polym Prepr. 1981. V. 22. N. 1. P. 107.
48. Steffan D., Williams H.L., Renton D.R., Pintar M.M. // J. Macromol. Sci., Phys. 1970. V. 4. N. 4. P. 853.
49. Slichter W.P. // J. Polym. Sci. C. 1966. N. 14. P. 33.
50. Powles J.G. // Polymer. 1960. V. 1. N. 2. P. 219.
51. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Кенига Дж. М.: Мир, 1982.
52. Broecker H.C., Klahn A. // J. Macromol. Chem. 1979. V. 180. N. 2. P. 551.
53. Gutowsky H.S., Meyer L.M. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. N. 12. P. 2122.
54. Weber G., Tormaia K. // Colloid. Polym. Sci. 1978. V. 256. N. 7. P. 638.
55. Маклаков А.И., Пименов Г.Т. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 662.
56. Бартенев Г.М., Лялина Н.М. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 5. С. 350.
57. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964.
58. Нельсон К.В., Березкина А.П., Австрийская Е.Е. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1558.
59. Коварский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1347.
60. Барашкова И.И., Коварский А.Л., Васерман А.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 91.
61. Jarry J., Monnerie L. // J. Macromol. Sci., Phys. 1980. V. 18. N. 4. P. 637.

Effect of High-Temperature Transitions on the Deformation Properties of Some Flexible-Chain Polymers

L.V. Sokolova and Yu. V. Evreinov

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia

Abstract – An analysis of thermomechanical curves obtained by measuring the indenter penetration into the material and in a pulsed loading mode was carried out. The presence of high-temperature transitions was established for a number of flexible-chain polymers. The number of such transitions was shown to be dependent on the molecular mass of polymer and the nature of side chains.