

Зависимость относительной вязкости расплава от содержания БС-30:

I — композиция, содержащая пластификатор и стабилизаторы, II — без стабилизатора, III — без пластификатора, IV — с 5 вес. ч. аэросила; напряжение сдвига $1,0 \cdot 10^6$ (I, 3, 4) и $3,5 \cdot 10^4$ н/м² (2); температура, °С: 170 (I, 2, 4) и 190 (3); 4 — с 10 вес. ч. кварцевого порошка

структурного взаимодействия способствует падению вязкости расплавов ПВХ при наполнении его белой сажей БС-30, а увеличение межструктурного взаимодействия, наоборот, может привести к полному подавлению указанного эффекта.

располагаясь на поверхности глобулярных структурных образований ПВХ [3], при достаточной концентрации усиливает физическую связь между ними. Как показывает кривая IV, введение в композицию 5 вес.ч. аэросила полностью подавляет снижение вязкости при наполнении белой сажей.

Усиление межструктурного взаимодействия за счет исключения из композиции пластификатора также приводит к подавлению эффекта падения вязкости расплава ПВХ при наполнении БС-30 (кривая III). Необходимо отметить, что при изменении концентрации пластификатора от 25 до 80 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ эффект падения вязкости при наполнении белой сажей сохраняется.

Наоборот, введение в композицию ПВХ неактивного по отношению к ПВХ наполнителя — такого, как кварцевый порошок, не отражается, как и следовало ожидать, на эффекте снижения вязкости при наполнении белой сажей.

Таким образом, результаты исследований показали, что уменьшение меж-

Поступила в редакцию
21 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Гузев, М. Н. Рафиков, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., А17, 804, 1975.
2. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., А15, 1154, 1973.
3. В. В. Гузев, Д. Н. Борт, С. И. Передерева, Коллоидн. ж., 33, 349, 1971.

УДК 541.64:539.3

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИАРИЛЕНИМИДОВ

Прокончук Н. Р., Веттегрень В. И., Коржавин Л. Н.,
Френкель С. Я.

Согласно современным представлениям, в основе явления деформации полимеров лежат термоактивированные процессы молекулярных перегруппировок [1]. Для полимеров в упругой области деформации выполняется закон Гука: $\sigma = E\varepsilon$, где E — модуль упругости, ε — деформация.

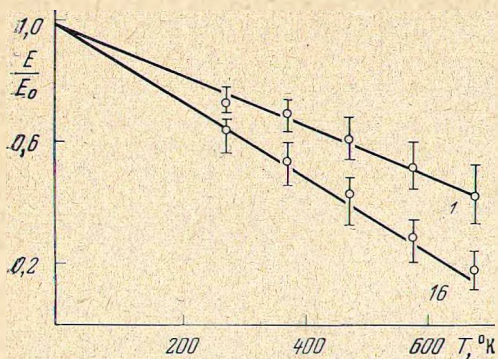


Рис. 1

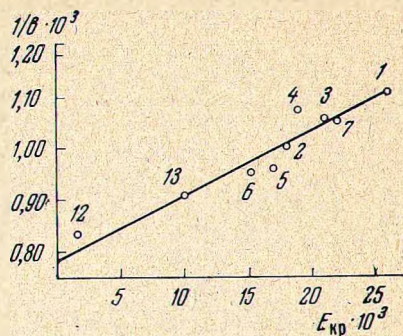


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного модуля упругости $E/E_0=1-bT$ от температуры для полимеров 1 и 16

Рис. 2. Зависимость $E_{кр}$ от $1/b$. Номера точек соответствуют номерам образцов в таблице

Однако, в отличие от неорганических монокристаллов, деформация полимеров ϵ в области выполнения закона Гука связана не только с искажениями валентных углов и связей, а, главным образом, с изменением конформации их цепей. Известно также, что время релаксации молекулярных перегруппировок, обуславливающее изменение конформации полимерных цепей, связано с энергией активации и периодом колебания кинетических единиц следующим уравнением [2, 3]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_0 - a\sigma}{kT}, \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации, τ_0 — период колебания кинетической единицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана, σ — напряжение на образце, a — постоянный для конкретного образца структурно-чувствительный параметр.

Если ϵ зафиксировать, то формулу (1) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{E}{E_0} = 1 - RT \ln \frac{\tau}{\tau_0} \frac{1}{\Pi}, \quad (2)$$

где

$$E_0 = U_0 / a\epsilon.$$

Отсюда следует, что в том случае, когда деформацией управляет один и тот же кинетический процесс, следует ожидать зависимости модуля упругости от температуры и времени в соответствии с формулой (2). Наиболее удобными для проверки этих предположений явились образцы волокон из полиариленимидов (ПИ). Для этих полимеров существует широкий диапазон температур, в котором не происходит интенсивных релаксационных переходов. Следовательно, механизм их релаксации должен контролироваться одним и тем же кинетическим процессом.

Как показывают предварительные опыты, последнее особенно справедливо для сильно ориентированных образцов волокон и пленок. Мы провели проверку формулы (2) на примере 16 ПИ разного химического строения. Модуль упругости измеряли при деформации образца $\epsilon=1\%$ на установке УМИВ-3. Время измерения составляло приблизительно 1 сек.

Модули упругости ПИ-волокон

Образец, №	Химическая формула	E_0 , кг/мм ²	ν град	$E_{кр}$, кг/мм ²
1		20 000	9,0	26 000
2		12 000	10,0	18 000
3		15 700	9,5	21 000
4		16 400	9,2	19 000
5		15 000	10,5	17 000
6		14 000	10,4	15 000
7		16 000	9,5	22 000
8		620	11,7	—
9		720	12,2	—
10		650	13,0	—
11		680	13,3	—
12		2000	11,8	1 600

Образец, №	Химическая формула	E_0 , кг/мм ²	$b \cdot 10^{-1}$, град ⁻¹	$E_{кр}'$, кг/мм ²
13		3700	11,0	8000— —12000
14		2000	11,7	—
15		2050	11,9	1600— —7000
16		3200	13,0	—

* Значения $E_{кр}$ взяты из работ [4—6].

Результаты измерения показаны на рис. 1 на примере волокон из ПИ, химическое строение которых приведено в таблице.

Как видно из рис. 1, зависимости степени сохранения модуля упругости от температуры с достаточной точностью подчиняются уравнению

$$(2). \text{ В таблице приведены также значения параметра } b = R \ln \frac{\tau}{\tau_0} / U_0,$$

характеризующего величину потери модуля упругости от температуры для исследованных нами полимеров.

Предварительные опыты показали, что при изменении степени ориентации ПИ волокон и, следовательно, их надмолекулярной организации, угол наклона прямых на рис. 1 не изменяется. Таким образом, величина угла наклона определяется, в основном, конкретным химическим строением ПИ, характеризуемым параметром a и жесткостью структурных единиц, образующих полимерную цепь. Дополнительным аргументом в пользу сказанного служат результаты сопоставления величины $1/b$ с модулем упругости кристаллической решетки, который, очевидно, определяется химическим строением полимерной цепи (рис. 2). Значения модуля упругости кристаллитов $E_{кр}$ взяты из работ [4—6] и для наглядности приведены в таблице. Видно, что между сопоставляемыми величинами существует линейная зависимость. Из таблицы также видно, что при переходе от полипиромеллитимидов (полимеры 8—16), имеющих по рентгеновским данным [7—10] сильные изгибы конформации цепи, к ПИ с полностью ароматическим «беспарнирным» диаминным фрагментом *пара*-структуры (полимеры 1—7) наблюдается изменение параметра b примерно в 1,5 раза. По-видимому, уменьшение потери модуля упругости с температурой полиариленимидов (полимеры 1—7), имеющих по рентгеновским данным [11, 12] слабо закрученную, квазиспиральную конформацию цепи, геометрия которой близка к стержневидной, вызвано возрастанием жесткости отдельных фрагментов этих макромолекул.

Таким образом, результаты этой работы показывают, что температурные зависимости модуля упругости непосредственно определяются конформационным и конформационным строением макромолекул.

В заключение отметим, что наибольшей абсолютной величиной модуля упругости, который к тому же слабее всего зависит от температуры, обладают ПИ с полностью ароматическими «беспарнирными» диаминами фрагментами *пара*-структуры, что позволяет считать эти полимеры наиболее перспективными для разработки материалов, сохраняющих высокую жесткость в широком интервале температур.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
21 X 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, «Наука», 1975, стр. 188.
2. А. П. Александров, Труды 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945.
3. Ю. С. Лазуркин, Р. Д. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
4. Л. И. Слуцкер, З. Ю. Черейский, Л. Е. Утевский, Н. Д. Минькова, И. М. Старк, Механика полимеров, 1972, 771.
5. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1976, 771.
6. Б. М. Гинзбург, Е. Т. Магдалев, В. Н. Волосатов, Н. Р. Прокопчук, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б18, 918, 1976.
7. Л. Г. Казарян, Е. Г. Лурье, Л. А. Игонин, Высокомолек. соед., Б11, 779, 1969.
8. Л. Г. Казарян, Д. Я. Цванкин, Б. М. Гинзбург, Л. Н. Коржавин, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А14, 1199, 1972.
9. Ю. Г. Баклагина, Н. В. Ефанова, Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, Ф. С. Флоринский, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 221, 609, 1975.
10. Н. Р. Прокопчук, Ю. Г. Баклагина, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, М. М. Котон, Высокомолек. соед., А19, 1126, 1977.
11. Ю. Г. Баклагина, И. С. Милевская, Н. В. Ефанова, А. В. Сидорович, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., А18, 1235, 1976.
12. Н. Р. Прокопчук, Л. Н. Коржавин, А. В. Сидорович, И. С. Милевская, Ю. Г. Баклагина, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 236, 127, 1977.

УДК 541.64:547.538

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ИЗ НЕКОТОРЫХ ГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ СТИРОЛОВ

Гильман А. Б., Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М.,
Сорокина Р. С., Григорьева Г. А.

Проведенные ранее [1, 2] исследования показали, что α,β -дифтор- β -хлорзамещенные стиролы не активны в реакциях радикальной полимеризации. Образование полимеров не удалось наблюдать ни в массе, ни в эмульсии, ни в растворе. Трудности с получением полимера имеют место и в случае трифторстирола, для которого высокомолекулярный продукт удалось получить лишь в процессе, инициируемом перекисью бензоила или персульфатом калия в присутствии ионных эмульгаторов [3].

Известно, что плазмохимический метод получения полимеров в виде тонких пленок позволяет полимеризовать чрезвычайно широкий круг органических соединений [4], используя в качестве исходных веществ не только типичные мономеры, но и любые органические соединения, кото-