

Видно, что с увеличением молекулярного веса спиртов скорость увеличения амплитуды ЯМР уменьшается, так как с увеличением размеров молекул растворителя затрудняется их процесс проникновения в решетку ионообменной смолы.

Для подтверждения полученных результатов был использован независимый метод исследования, а именно, измерение высокочастотных потерь при набухании в бутиловом спирте кационита с различным содержанием ДВБ. Смолы со спиртом помещали внутрь высокочастотной катушки с высокой добротностью, которую подключали к клеммам прибора Е-10-6. По мере набухания смолы измеряли сопротивление ВЧ-потерь (R_x). Из-за того, что после проникновения в решетку кационита затрудняется подвижность молекул растворителя, следует ожидать увеличения диэлектрических потерь, связанных с уменьшением R_x , что и наблюдали экспериментально (рис. 2). Видно, что с увеличением содержания ДВБ, скорость уменьшения R_x падает, что соответствует результатам, полученным методом ЯМР (рис. 1).

Выходы

1. Показано, что метод ЯМР и метод ВЧ-потерь применимы для изучения процессов, происходящих в среде кационит — растворитель.

2. Метод ЯМР позволяет обнаружить низкомолекулярную фракцию в смоле КУ-2.

3. Проградуировав соответствующим образом прибор ЯМР, можно определить содержание ДВБ в кационите.

Методы ЯМР и ВЧ-потерь позволяют производить изучение ионообменных смол в присутствии излишка растворителя, что увеличивает точность измерений.

Воронежский государственный
университет

Поступила в редакцию
23 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Залукаев, В. И. Пивнев, Ядерный магнитный резонанс в эластомерах, Воронеж, 1965.

УДК 678.01:53

ЭФФЕКТЫ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян

Практически во всех технологических процессах получения полимерных изделий из расплава отверждение полимера происходит в сложных температурных условиях и оставающий расплав подвергается различным механическим воздействиям. Даже в случае простой геометрической формы изделия (волокна, пленки) существует ряд градиентов температур (продольный, поперечный), определяющих режим охлаждения. Механические воздействия на расплав заключаются в растяжении (фильтрные вытяжки, дутье и т. д.), усадках и других обработках (литье под давлением и т. п.), сопровождающих отверждение изделия. Здесь мы будем рассмат-

ривать лишь наиболее простые случаи, а именно формование волокон и пленок при одновременном остывании и растяжении расплавов хорошо кристаллизующихся полимеров.

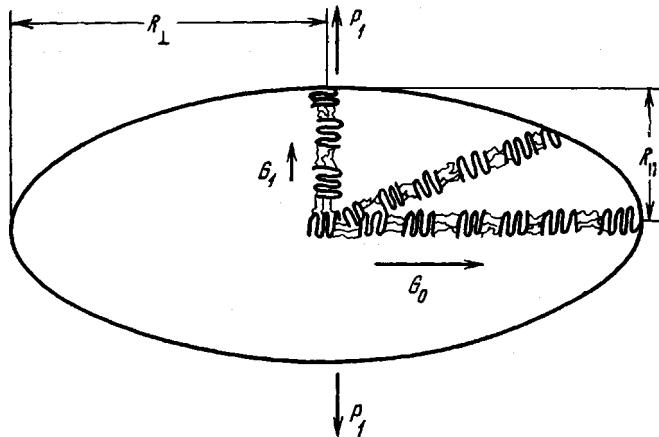
В первых работах [1, 2] по изучению надмолекулярной организации пленок полиэтилена, получаемых экструзией расплава через щелевые и особенно кольцевые фильтры, была обнаружена «неожиданная ориентация кристаллических областей» [2]. Было показано, что вдоль направления экструзии имеет место преимущественная ориентация кристаллографической оси *a*, тогда как оси *c* и *b* ориентированы хаотически, но в плоскостях, почти перпендикулярных направлению продавливания. Впоследствии аналогичная ориентация кристаллитов была обнаружена и для полипропиленовых волокон, полученных при высоких фильтральных вытяжках [3, 4]. Для объяснения этой так называемой *a*-ориентации было сделано предположение [2], что в процессе остывания в расплаве вырастают игольчатые кристаллики, которые затем ориентируются механическим полем в направлении растяжения. Однако электронно-микроскопические [5] и поляризационно-дифрактометрические [6] исследования надмолекулярной организации пленок и волокон с *a*-ориентацией показывают, что эффект более сложен и простой ориентацией кристаллитов объяснен быть не может.

В частности, поляризационно-дифрактометрические данные [6] свидетельствуют о наличии в пленках и волокнах сферолитов, более или менее сплюснутых относительно направления фильтральной вытяжки. В случае волокон сплюснутость (или ориентация) сферолитов относительно направления растяжения может быть объяснена наличием двух различных температурных градиентов (поперечного и продольного, причем первый больше второго) [6]. Аналогичная надмолекулярная организация наблюдается и в пленках, полученных формированием из расплава при некоторой фильтральной вытяжке [7], хотя в этом случае сплюснутость сферолитов уже не может быть объяснена чисто температурными эффектами.

Здесь мы покажем, что сплюснутость сферолитов или их реликтовых форм (т. е. структурных элементов с большой осью, перпендикулярной направлению формования и фильтральной вытяжки) может быть связана непосредственно с наличием продольного механического поля. На первый взгляд такое утверждение противоречит даже принципу Ле Шателье. Однако это противоречие кажущееся и, хотя оно разрешается отнюдь не банальным образом, приходится удивляться тому, что существующая в настоящее время обширная информация о кинетике и морфологии роста сферолитов не вызывала у исследователей вопроса о том, каково же будет воздействие внешнего поля в различных направлениях роста. Ключ к решению вопроса заключается в том, что элементарным актом роста отдельных радиальных лучей сферолита является процесс складывания макромолекулярной цепи на себя при образовании кристаллита. В полиолефинах эти кристаллиты расположены влуче таким образом, что оси *c* (молекулярная цепь) ориентированы перпендикулярно (или почти перпендикулярно) большой оси луча (радиусу сферолита). Поэтому ясно, что макроскопическое растяжение кристаллизующегося расплава, именно в соответствии с принципом Ле Шателье — Вант-Гоффа, будучи помехой к складыванию, в значительной степени подавляет рост кристаллитов и соответственно лучей сферолита в направлении растяжения расплава (рисунок). Затруднения складывания однозначны затруднениям кристаллизации, что приводит к замедлению скорости роста сферолитов в направлении фильтральной вытяжки [6, 7]. Как известно [8], в отсутствие внешнего поля скорость роста сферолита (G_0) определяется следующим соотношением:

$$G_0 = G^* \exp \left[-\frac{\Delta F^*}{kT} \right], \quad (1)$$

где G^* — константа, k — постоянная Больцмана, T — температура кристаллизации и ΔF^* — свободная энергия активации переноса через поверхность жидкость — кристалл и образования зародыша критического размера. При наличии механического поля для образования зародыша



Схематическое изображение роста сферолита в механическом поле (см. текст)

необходима некоторая дополнительная свободная энергия (ΔF_1) для преодоления сил, препятствующих образованию складок, величина которой зависит от растягивающего усилия (P_1). Тогда скорость роста сферолита в направлении действия силы P_1 может быть представлена соотношением:

$$G_1 = G^* \exp \left[-\frac{\Delta F^* + \Delta F_1}{kT} \right] = G_0 \exp \left[-\frac{\Delta F_1}{kT} \right]. \quad (2)$$

$$\text{где } \Delta F_1 = f(P_1); \quad \frac{df(P_1)}{dP_1} > 0$$

Если теперь предположить, что размеры сферолита, выросшего при приложении усилия P_1 , равны, в направлении усилия

$$R_{||} = KG_1 \quad (3)$$

и в нормальном к усилию

$$R_{\perp} = KG_0 \quad (3')$$

(где K — коэффициент пропорциональности), то можно показать, что степень сплюснутости сферолита ($\lambda_e = R_{\perp} / R_{||}$) связана с P_1 следующим соотношением:

$$\ln \lambda_e = \Delta F_1 / kT = f(P_1) / kT \quad (4)$$

Так как очевидно, что ΔF_1 растет с ростом P_1 , увеличение P_1 должно приводить к большей сплюснутости сферолита. Из соотношения (4) следует, кроме того, что при больших P_1 (при $R_{\perp} \gg R_{||}$) надмолекулярная организация пленки (волокна) должна иметь ламеллярную структуру, причем наибольший размер ламелли будет нормален к направлению растяжения. Электронно-микроскопические снимки демонстрируют именно такую морфологию пленок, полученных экструзией и растяжением расплавов полиэтилена [2, 5] и полиоксиметилена [5]. Спиральное строение ламелляр-

ных элементов надмолекулярной структуры пленок, полученных при использовании кольцевых фильтер [2], может быть объяснено тем, что в этом случае помимо растяжения расплава осуществляется еще и небольшое раздутие формируемой трубчатой пленки. При этом расплав деформируется как в направлении формования пленки, так и в направлении, нормальному к нему. Максимальная скорость роста трехмерного сферолита (или его реликта) будет при этом нормальна к толщине пленки. Этот факт, а также наличие сложного поля температурных градиентов может в принципе привести к спиральному росту ламелей.

Выводы

1. В связи с тем, что элементарным актом радиального роста сферолита является процесс складывания макромолекулярной цепи, скорость роста сферолита в направлении действия внешнего, растягивающего расплав усилия должна быть минимальна. Именно эта причина приводит, вероятно, к тому, что в технических волокнах и пленках, получаемых при значительной фильтрной вытяжке, наблюдаются сплюснутые сферолиты или ламелли, ориентированные своими наибольшими осями нормально к направлению растяжения кристаллизующегося расплава.

2. Получено соотношение, связывающее степень сплюснутости сферолитов с параметрами внешнего механического поля.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Aggarwal, O. I. Sweeting, Chem. Revs, 57, 665, 1957.
2. S. L. Aggarwal, O. I. Sweeting, G. P. Tilley, J. Appl. Polymer Sci., 1, 91, 1959.
3. M. Compostella, A. Coen, F. B. Bertinotti, Angew. Chem., 74, 618, 1962.
4. R. I. Samuels, J. Polymer Sci., A3, 1741, 1965.
5. Ф. Х. Джайл. Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», гл. 7, разд. 7, 1968.
6. Т. И. Волков, Г. С. Фаршян, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., A11, 108, 1969.
7. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель, Труды 15 научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1969.
8. L. Mandelkern, N. L. Jain, H. Kim, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.

УДК 678.01:53:678.86

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИФЕНИЛЕНТИОЭФИРА

A. Я. Гельфман, Р. Г. Дузан

Вопрос о влиянии молекулярного веса полупроводниковых полимеров на их электропроводность в настоящее время не имеет однозначного ответа.

В некоторых работах [1—3] высказывалось предположение о том, что увеличение молекулярного веса таких полимеров, обладающих электронной (дырочной) проводимостью, должно способствовать передвижению зарядов вдоль цепи, так как в этом случае уменьшается количество межмолекулярных барьеров, препятствующих их продвижению.