

Значения постоянных C_1 и C_2 для всех изученных нами смесей приведены в таблице. Очевидно, что линейной зависимости T_c смеси от состава соответствует только тот случай, когда $C_1 = 1$.

Значения C_1 и C_2

Смесь полимеров	C_1	C_2
СКБ-30 + НК	0,84	1,22
СКБ-30 + СКИ	0,57	1,22
СКБ-30 + СКД	0,44	1,73
СКБ-60 + СКД	0,44	1,67
СКБМ-50 + СКД	0,44	1,46
Полизопропилметакрилат + полизопропиляк- рилат	0,65	1,94
Синдиотактический полиметилметакрилат + изо- тактический полиметилметакрилат	0,65	1,89

Из результатов, приведенных выше, видно, что СКИ и НК, температуры стеклования которых равны, оказывают резкое пластифицирующее действие на СКБ-30: СКИ снижает T_c СКБ-30 в большей степени, чем НК.

Выводы

Методом радиотермолюминесценции исследована зависимость температуры стеклования от состава пяти совместимых смесей полимеров: СКД — СКБ-30, СКД — СКБ-60, СКД — СКБМ-50, СКИ — СКБ-30 и НК — СКБ-30. Установлено, что во всех случаях эта зависимость отлична от линейной и имеет один и тот же характер. Предложено уравнение, связывающее изменение температуры стеклования с составом в совместимых смесях полимеров. Справедливость предложенной зависимости показана на примере семи совместимых систем.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
9 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
2. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 1047, 1964.
3. S. Krause, N. Roman, J. Polymet Sci., A3, 1631, 1965.
4. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданская, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 162, 370, 1965.
5. M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem., 2, 493, 1952.
6. T. G. Fox, Bull. Amer. Phys. Soc., 1, 123, 1956.

УДК 678.01:53:678.742

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА

В. И. Герасимов, Ю. И. Котов, Д. Я. Цванкин

Пленки полиэтилена (ПЭ), полученные путем экструзии, обладают своеобразной текстурой кристаллитов. Если в большинстве ориентированных образцов оси макромолекул направлены вдоль оси текстуры, то в пленках ПЭ, полученных в процессе экструзии, вдоль оси экструзии лежит направление, близкое к оси *a* кристаллитов.

Процесс перехода от α -текстуры к c -текстуре представляет большой интерес, как своеобразный процесс переориентации всей системы кристаллитов. Важно также выяснить строение пленок, обладающих α -текстурой, поскольку она представляет собой естественную «плотную упаковку», образующуюся во многих случаях при отжиге и усадке ориентированных образцов ПЭ. Процесс растяжения пленок и перехода от α -текстуры к c -текстуре исследовали до сих пор с помощью рентгеновской дифракции в больших и малых углах [1, 2]. С помощью этих методов изучали ориентацию кристаллитов и фибрill. Данные о структуре полимерных пленок могут быть получены также методом светорассеяния. Изучение дифракции поляризованного света дает сведения о распределении плотности и «упаковке» объемных элементов в областях размерами порядка нескольких микрон, т. е. значительно больших, чем области, изучаемые с помощью рентгеновской дифракции. Поскольку ориентация кристаллитов и макромолекул определяет ориентацию оптических элементов, то, очевидно, что рентгенографические результаты и картины светорассеяния должны быть связаны друг с другом. Совместное исследование двумя методами должно дать дополняющие друг друга сведения.

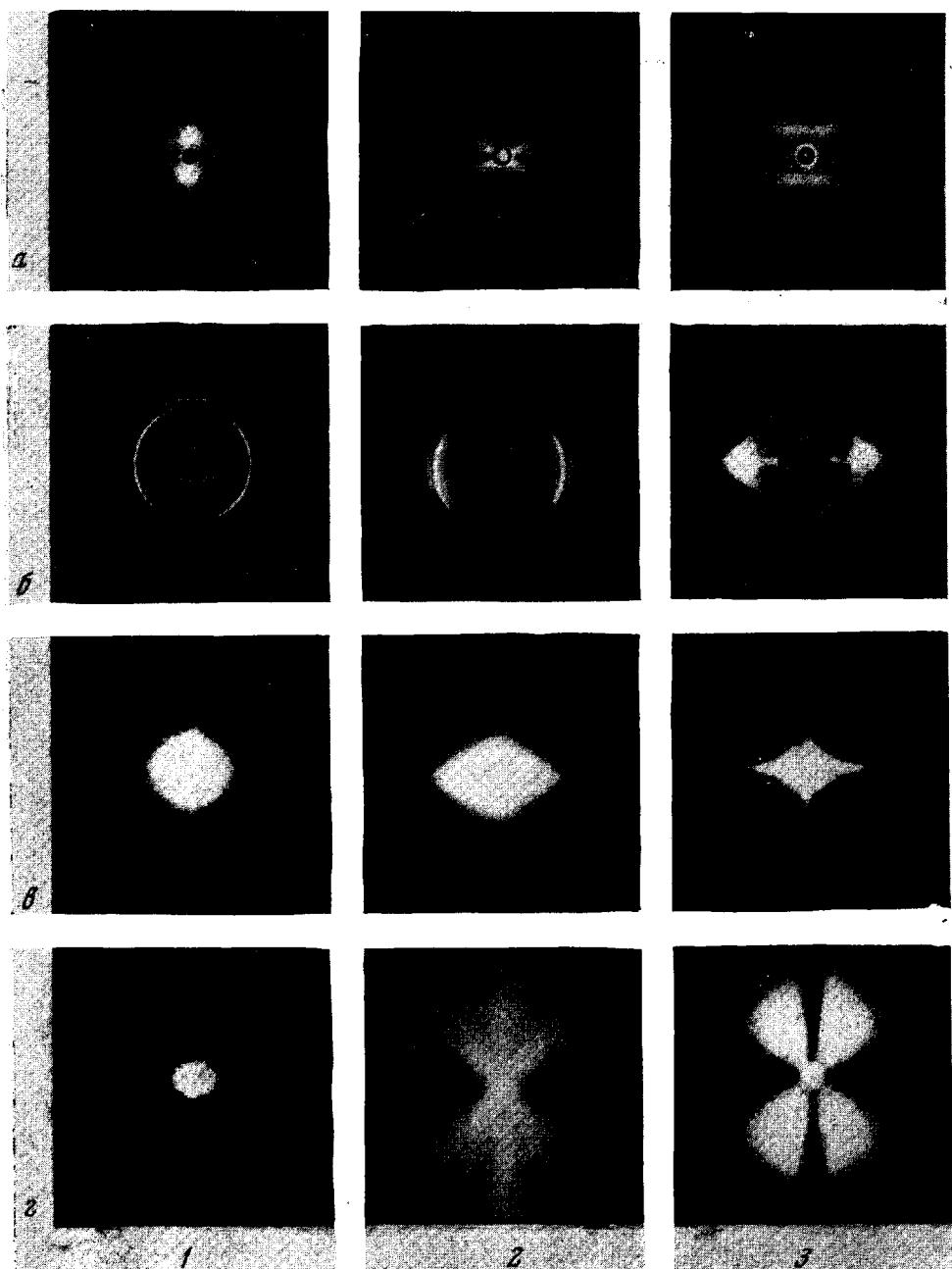
Используя рентгенографический анализ и метод светорассеяния, в работе изучены структурные изменения в процессе перехода от α -текстуры к c -текстуре при различных степенях растяжения пленок ПЭ. Образцы исходных экструдированных пленок растягивали вдоль направления экструзии. Для получения рентгенограмм и картин дифракции поляризованного света использовали идентичные образцы.

На рисунке приведены рентгенограммы пленок, полученные под большими и малыми углами и дифрактограммы этих же пленок при параллельном (V_v) и перпендикулярном (V_h) расположении поляроидов. Методы получения рентгенограмм и дифрактограмм описаны в [3–5]. Рассмотрим вначале рентгенограммы пленок. Рентгенограмма под большими углами для исходной пленки показывает, что вдоль оси текстуры, которая на снимке направлена вертикально, лежит ось a или направление, лежащее под углом 10–20° к оси a [6]. На меридиане малоугловой рентгенограммы имеется рефлекс шаровой формы.

Картина дифракции для промежуточных степеней вытяжки (300%) показывает, что ось текстуры совпадает с направлением растяжения и расположена в плоскости bc кристаллитов. Оси макромолекул образуют вокруг оси текстуры конус с углом полураствора 25–30°. На малоугловой рентгенограмме помимо меридионального рефлекса, соответствующего большому периоду, возникает характерный крест из штрихов. Направление штрихов перпендикулярно к направлению осей макромолекул. Поскольку штрихи идут из центра малоугловой рентгенограммы, то, очевидно, они являются экваториальным рассеянием от отдельных фибрill. Отсюда возникает предположение о том, что в структуре имеются спиральные фибрillы, вдоль оси которых проходят оси макромолекул [2].

При вытяжке на 800% оси макромолекул совпадают с осью текстуры и образуется c -текстура. Одновременно на малоугловых рентгенограммах центральные штрихи приближаются к экватору и исчезают. Остается лишь большой период. Все это показывает, что в результате вытяжки происходит как бы выпрямление системы спиральных фибрill [6].

Рассмотрим теперь дифрактограммы от этих же пленок. На снимках с исходных пленок, обладающих α -текстурой в обоих случаях (V_v и V_h), не обнаруживается явлений дифракции. Наоборот, при изучении растянутых пленок появляются характерные дифрактограммы. В случае поляризации V_v на картинах светорассеяния имеется экваториальный штрих, длина которого увеличивается при увеличении степени вытяжки. Появление рассеяния вдоль экватора на рисунке, в (V_v) показывает, что в структуре имеются образования, вытянутые вдоль оси текстуры. Длина этих частиц в несколько раз превышает их поперечник, составляющий примерно 2,5 мк.



Рентгенограммы (*a*, *б*) и дифрактограммы (*в*, *г*) пленок ПЭ, снятых под малыми (*a*) и большими углами (*б*), полученных при параллельном (*в*) и перпендикулярном (*г*) расположении поляроидов. Относительное удлинение: 1 — 0; 2 — 300 и 3 — 800%

Картинам светорассеяния в скрещенных поляроидах характеризуют, как известно, корреляцию ориентаций кристаллитов или других элементов структуры. На рисунке помимо интенсивного меридионального и слабого экваториального рефлексов имеется четыре наклонных рефлекса. Насколько можно судить по снимку, приведенному в работе [7], рассеяние аналогичного вида было получено при изучении пленок ПЭ. Интересно отметить,

что в работе [7] эта картина получена не в процессе растяжения, а наоборот, при отжиге и усадке первоначально растянутой пленки.

Картина рассеяния типа, представленная на рисунке, г, весьма своеобразна. Этот снимок получен для максимально растянутой пленки, когда макромолекулы почти параллельны оси текстуры, и, следовательно, одна из осей эллипсоида поляризуемости почти параллельна оси анализатора. Для таких пленок обычно получают рефлексы, вытянутые вдоль экватора, перпендикулярно оси текстуры. Как видно из рисунка, в нашем случае наблюдается обратная картина. Интенсивность рассеянного света по всем направлениям почти изотропна. Для интерпретации картин светорассеяния такого типа мы применили результаты рентгенографического изучения ориентации. Было предположено, что длинная ось эллипсоидов поляризуемости, параллельная осям макромолекул в кристаллитах, находится под определенным углом к оси текстуры и образует спираль, осью которой является ось текстуры. Далее, по методу, изложенному ранее [8], были проведены расчеты рассеяния для эллипсоидов поляризуемости, расположенных вдоль спиралей при различном расположении спиралей относительно друг друга.

Результаты расчетов, которые будут опубликованы позднее, показывают, что таким образом могут быть объяснены приведенные дифрактограммы.

Выводы

1. Растянутые экструдированные пленки полиэтилена дают своеобразные картины при дифракции рентгеновских лучей и поляризованного света.
2. Между рентгеновскими данными и результатами светорассеяния наблюдается определенная корреляция.
3. Схема со спиральным расположением кристаллитов и эллипсоидов поляризации может быть использована как для объяснения рентгенограмм, так и картин рассеяния поляризованного света.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
10 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Agarwall, G. P. Tilley, O. J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 95, 1959.
2. М. В. Пантелеев, Д. Я. Цванкин, О. Ф. Шленский, Высокомолек. соед., **8**, 2060, 1966.
3. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника экспер., 1968, № 2, 204.
4. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко. Высокомолек. соед., **7**, 854, 1965.
5. A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **40**, 267, 1959.
6. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **A9**, 2668, 1967.
7. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., **32**, 2344, 1961.
8. Ю. И. Котов, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., **A9**, 1714, 1967.