

2—3%) и выливали в воду. Выпавший осадок полиамидокислоты промывали метанолом, сушили и подвергали вакуумной термообработке в следующем температурном режиме: 200° — 5 час., 300° — 0,5 часа.

Высокотемпературную поликонденсацию в нитробензоле проводили по методике, предложенной в работе [9]. Эквимолекулярные количества диамина и диангидрида нагревали при перемешивании в нитробензоле при 200° в течение 10 час. После охлаждения полимер осаждали ацетоном, промывали метанолом и сушили.

Рентгеноструктурный анализ полимеров проводили на установке УРС-60 с использованием излучения CuK_α , отфильтрованного никелевым фильтром. Образцы исследовали в виде спрессованных на холоде таблеток. Термостойкость в вакууме определяли по методу газовыделения [5], на воздухе — методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа. Скорость повышения температуры составляла 6 град/мин. Термомеханические кривые снимали при скорости повышения температуры 2 град/мин под нагрузкой 3 кг/см² [6].

Авторы выражают глубокую благодарность В. Д. Герасимову и В. Н. Кия-Оглу за снятие термомеханических и термогравиметрических кривых.

Выводы

1. Методами низко- и высокотемпературной поликонденсации в растворе получены ароматические полиииды с фенильными и циклогексильными заместителями в боковой цепи.

2. Изучено влияние химического строения и метода синтеза на свойства полииидов (растворимость, структуру, термо- и теплостойкость).

Поступила в редакцию
1 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, Высокомолек. соед., 8, 809, 1966.
2. Г. С. Колесников, О. Я. Федотова, Э. И. Хофбаум, Хусейн-Хамид-Мухамед Али Аль-Суфи, Высокомолек. соед., 8, 1440, 1966.
3. G. M. Bowege, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
4. С. Н. Харьков, А. С. Чеголя, Е. П. Краснов, Л. П. Гречушкинова, Г. А. Кураков, В. А. Пантаев, Высокомолек. соед., A11, 2062, 1969.
5. В. Д. Герасимов, Г. А. Кузнецов, Л. Н. Фоменко, Заводск. лаб., 29, 956, 1963.
6. Е. П. Краснов, Л. Б. Соколов, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 275.
7. Герм. пат. 497628, 1928.
8. H. Weil, E. Sappel, E. Kämmer, K. Klöter, E. Selberg, Ber., 61, 1299, 1928.
9. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, С. А. Павлова, Л. В. Бойко, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2267.

УДК 537.533.35:678.742

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МНОГООСНОГО РАСТЯЖЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

B. A. Каргин, И. И. Горина

Задача данной работы состояла в том, чтобы выявить, из каких простейших структурных элементов построены надмолекулярные образования полипропилена (ПП), в частности сферолиты, каковы размеры и морфология этих элементов. С этой целью нами была разработана методика многоосного растяжения тонких пленок полимеров. Мы предпочли ее методу

одноосного растяжения пленок, которым в настоящее время довольно часто пользуются для изучения надмолекулярного строения полимеров, по следующей причине.

В процессе одноосного растяжения за счет действия односторонней силы исходные надмолекулярные образования претерпевают сложные структурные изменения и превращаются в конечном итоге в структуру, которая характеризует уже новое, ориентированное состояние полимера [1—4]. При многоосном растяжении, осуществляемом по нашей методике, на структуру одновременно действует много сил, направленных радиально, поэтому можно ожидать, что исходные надмолекулярные образования будут распадаться на составляющие их элементы и что этот процесс распада не будет осложнен явлениями вторичного структурообразования, которые имеют место при одноосной, ориентирующей вытяжке полимера.

Объектом исследования был выбран изотактический полипропилен «Моплен» с молекулярным весом $M = 2 \cdot 10^6$ и содержанием изотактической части 98%. Тонкие пленки ПП готовили на поверхности глицерина из растворов ПП в α -ксилоле (концентрация 0,1%) при 114—115 и 118—119°. В результате были получены пленки, состоящие из мелких сферолитов (5—20 μm), и сферолитов, достигающих в диаметре 100 μm .

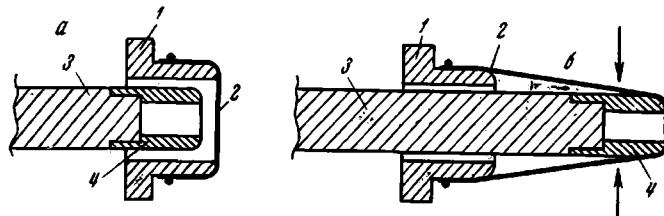


Рис. 1. Схема приспособления для многоосного растяжения пленок:

a — исходное положение; *b* — процесс растяжения

Многоосное растяжение пленок проводили с помощью приспособления, схема которого приведена на рис. 1. На тефлоновое цилиндрическое кольцо 1 (положение *a*) натянута тонкая резина 2. В центре кольца на резине располагается небольшой кусок пленки полипропилен. На штоке 3 закреплено второе тефлоновое кольцо 4. С помощью мотора шток подается вперед через внешнее кольцо 1 (положение *b*), производя растяжение резины, а вместе с ней и пленки полипропилен. Таким путем осуществляется многоосное растяжение полимера, причем растягивающие силы действуют в одной плоскости и направлены радиально. После растяжения пленки до заданного значения резина закрепляется на кольце 4 в месте, указанном стрелкой (положение *b*), затем надрезается, и кольцо 4 снимается со штока. Скорость растяжения 1 см/мин. С растянутой пленки ПП готовится одноступенчатая кварцевая реплика по описанной в литературе методике [5]. С помощью желатины реплика отделяется от резины, однако при этом вместе с репликой снимается также полимерная пленка. Чтобы избавиться от нее, отмытая от желатины реплика прокаливается в печи 20—30 мин. при 700—720°, а затем просматривается в электронном микроскопе. (Работа проводилась на японском микроскопе марки GEM-5G.)

Таким путем была прослежена морфологическая картина процесса распада сферолитных структур полипропилена.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты многоосного растяжения пленок полипропилена с мелкосферолитной структурой. Исходные сферолиты (рис. 2, *a*) имеют фибрillлярное строение: поперечник фибрилл колеблется от 200—500 Å. При растяжении сферолитов на 150% (рис. 2, *b* и *c*) можно наблюдать, что, начиная от центра, фибриллы сферолита раздвигаются, между ними возникают пустоты, вследствие чего сферолит становится рыхлым, но свою индивидуальность еще сохраняет. На периферийных участках сферолита, где разрыхление выражено наиболее ярко (на рис. 2, *c* приведены фрагменты двух сферолитов; граница раздела показана стрелкой),

видны тонкие фибрillы, поперечник которых около 100 Å. Начиная с растяжения 200 %, границы сферолитов смазываются, сферолит теряет свою индивидуальность и распадается на различные по размеру поперечника фибрillы (от 100 до 250 Å). Такая неоднородная по размерам фибрillл кар-

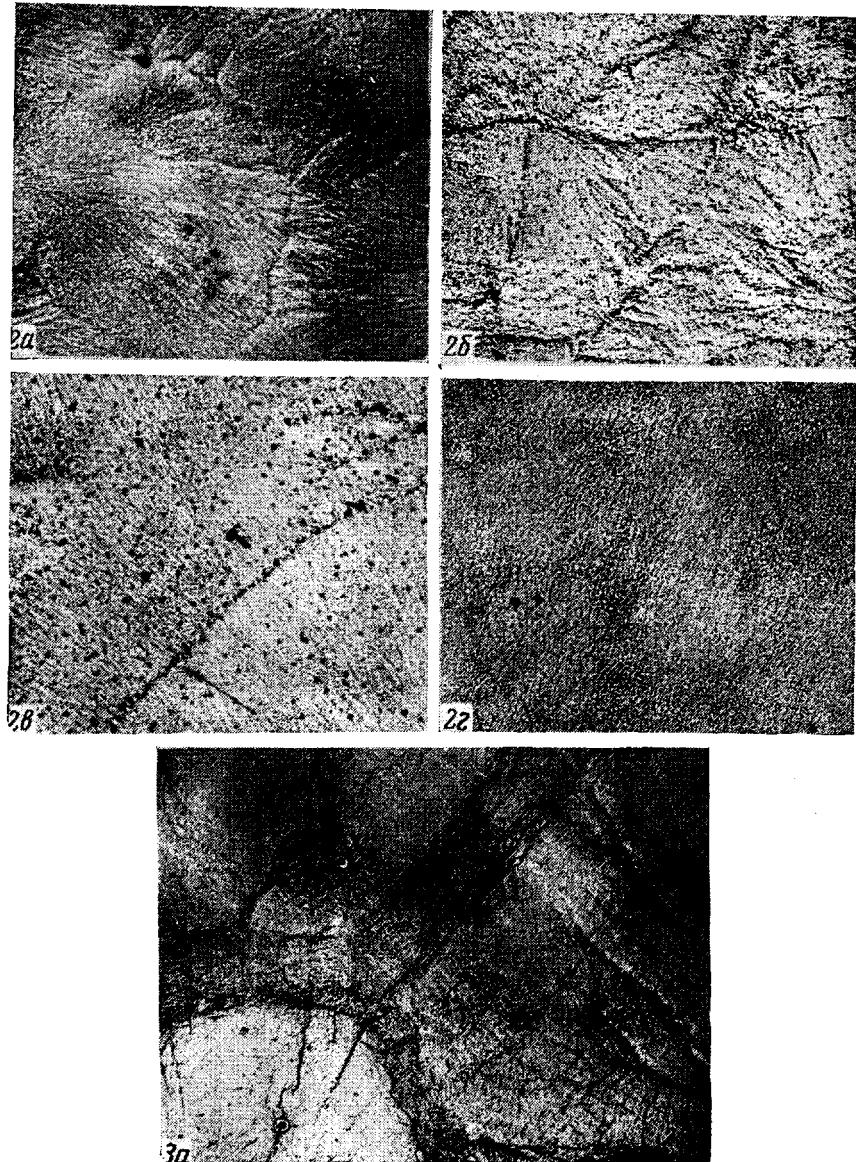


Рис. 2. Многоосное растяжение мелких сферолитов:

a — исходные сферолиты; *б, в* — растяжение на 150%; *г* — на 400%

тина сохраняется вплоть до растяжения 300—350% и лишь при растяжении пленки на 400% структуры полностью распадаются на фибрillлы с размером поперечника 100 Å (рис. 2, *г*).

Следующая серия микрофотографий (рис. 3) иллюстрирует процесс разрушения крупных сферолитов. Последние, так же как и мелкие сферолиты, имеют фибрillлярное строение с тем только отличием, что наряду с продольно (радиально) направленными фибрillлами внутри них

иногда можно различить и фибриллы, расположенные поперек. При многоосном растяжении таких сферолитов на 130% имеют место два явления: по границе раздела структур образуется полоса шириной до 2 мк (рис. 3, а, б), внутри которой видны тонкие расположенные поперек нее фибриллы, составляющие в поперечнике 100 Å; внутри сферолита приблизительно

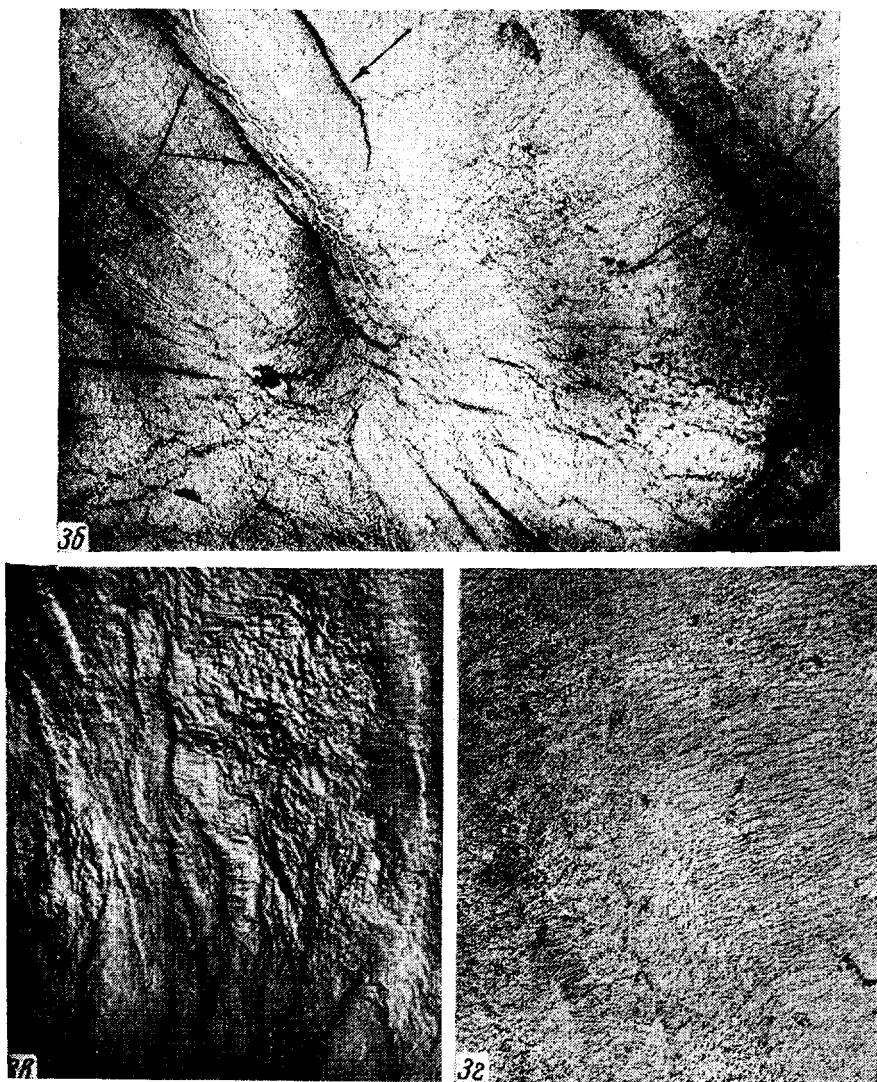


Рис. 3. Многоосное растяжение крупных сферолитов:
а, б — на 130%; в — на 160%; г — на 250%

в радиальном направлении возникают области (рис. 3, б, показано стрелками), которые в свою очередь состоят из уложенных поперек фибрилл (схема крупного сферолита, многоосно растянутого на 130% представлена на рис. 4). По мере увеличения вытяжки полимера до 200% число этих областей возрастает, они становятся все более широкими, и сферолит, как индивидуальность, перестает существовать (рис. 3, в). Далее, при растяжении на 250%, как можно видеть из рис. 3, г, разрушаются сами эти области: возрастают рыхлость в упаковке фибрилл за счет раздвижения их и образования между ними пустот, нарушающее параллельное расположение

фибрилл относительно друг друга, в результате образуется фибриллярная масса, состоящая из хаотически расположенных фибрилл с размером поперечника 100 Å.

Таким образом, в процессе многоосного растяжения как мелких, так и крупных сферолитов происходит постепенный распад исходных структур на мельчайшие элементы, которые представляют собой фибриллы размером около 100 Å в поперечнике. При этом в случае крупных сферолитов в процессе их разрушения удается, по-видимому, выявить и некоторые особенности строения сферолитов. Мы полагаем, что поперечные фибриллы, появление которых можно наблюдать на самых ранних стадиях растяжения (разрушения) сферолита, имеются уже в исходной структуре. В этой связи необходимо напомнить результаты, полученные нами ранее [6, 7] при изучении процессов роста кристаллических структур с ПП, с тем, чтобы сравнить некоторые данные по росту кристаллов с данными по их разрушению, поскольку при разрушении структур, очевидно, повторяется путь, обратный процессу роста.

Итак, приведенные данные показывают, что сферолиты распадаются на фибриллы, составляющие в поперечнике 100 Å. В свою очередь, данные по росту говорят, что кристаллизация ПП начинается с образования фибрилл диаметром 100 Å [6, 7]. Путем развития правильных боковых ответвлений фибриллы разрастаются в дендритные кристаллы фибриллярного строения. Дальнейший рост их в зависимости от условий может происходить несколькими путями. В частности, в процессе многократного дендритного ветвления идет развитие сферолитных структур с продольно-поперечной упаковкой фибрилл [6], которая в уже сформировавшемся сферолите практически не поддается разрешению в электронном микроскопе: отчетливо видны лишь продольно направленные фибриллярные ветви. В процессе многоосного разрушения сферолита происходит разрыхление структур в результате чего создаются благоприятные условия для проявления его тонкого внутреннего строения.

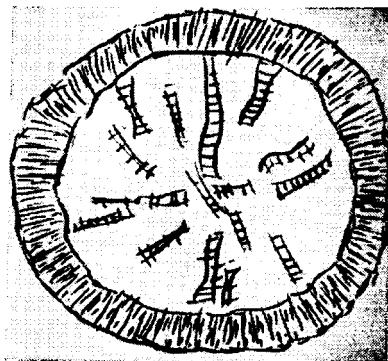


Рис. 4. Схема сферолита, растянутого на 130%

Выводы

Разработана методика многоосного растяжения тонких пленок полимеров, позволяющая исследовать процессы разрушения надмолекулярных структур в условиях, когда отсутствуют явления вторичного структурообразования. На примере изотактического полипропилена проведено изучение многоосного растяжения сферолитов. Последние распадаются на одиночные фибриллы, составляющие в поперечнике 100 Å.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
3 IV 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 7, 546, 1965.
2. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Карагин. Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
3. Г. П. Анидрианова, Г. Г. Кардаш, А. С. Кечекян, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., А10, 1968.

4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, В. М. Рубштейн. Высокомолек. соед., А10, 2017, 1968.
5. В. И. Бирюзова, В. Л. Боровягин, В. П. Гилев, Н. А. Киселев, А. С. Тихоненко, Ю. С. Ченцов. Электронно-микроскопические методы исследования биологических объектов, Изд-во АН СССР, 1963.
6. В. А. Каргин, И. И. Горина, Докл. АН СССР, 165, 1105, 1965.
7. В. А. Каргин, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 220, 1965.

УДК 621.315.616.9;621.311.1.015.3

О ВНУТРЕННЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

В. Т. Ренне, И. Д. Форсилова

В последние годы получили широкое применение пленочные полимерные электроизоляционные материалы [1]. Для конденсаторостроения величина электрической прочности полимерных пленок $E_{\text{пр}}$ имеет важное значение, однако ее экспериментальное определение наталкивается на ряд трудностей (дефекты поверхности и искажения структуры в прилегающих к поверхности слоях пленок, влияние толщины образца, площади электродов, частоты электрического поля и других факторов) [2]. Поэтому для сравнительной оценки полимерных пленок из различных материалов основополагающее значение имеет величина внутренней электрической прочности $E_{\text{пр.vn}}$.

Аналитическое определение $E_{\text{пр.vn}}$. Один из возможных аналитических методов определения внутренней электрической прочности базируется на модели образования в пленке канала, заполненного ионизированными атомами вещества. Напряженность поля $E_{\text{пр.vn}}$ при внутреннем пробое материала должна быть связана с энергией, затрачиваемой на образование этого канала пробоя. Можно сделать допущение о том, что условием развития пробоя является выделение энергии, которая расходуется: а) на диссоциацию одного звена макромолекулы W_D ; б) на ионизацию диссоциированных атомов W_U ; в) на взаимное отталкивание частиц W_B .

Определим эту энергию применительно к полипропилену.

а. Энергия диссоциации звена макромолекулы $W_D = \sum_i^n n_i D_i$, где D_i — энергия диссоциации i -ой связи, n_i — число таких связей. Обращаясь к формуле звена макромолекулы полипропилена $\text{CH}_3 - \overset{\text{C}}{\underset{\text{H}}{\text{—}}} - \text{CH}_2 -$,

расчленим возможный процесс диссоциации на ряд последовательных этапов, используя для оценки энергии диссоциации каждой связи известные [3] данные (табл. 1). Общая энергия диссоциации $W_D = 825$ ккал/моль.

Таблица 1

Энергия диссоциации звена молекул полипропилена

Параметр	Вид связи				Общая энергия, ккал/моль
	СН ₃ — Н	СН — Н	С — Н	С — С	
Число связей n_i	1	2	3	3	—
Энергия D_i , ккал/моль	85	128	81	80,5	—
$n_i D_i$, ккал/моль	85	256	243	241,5	825