

области малых деформаций, в то время как предельные величины, в том числе и ударная прочность, связаны с нелинейными явлениями и значительными деформациями.

Казанский химико-технологический
институт
Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
1 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Готлиб, Т. Г. Литвина, Р. С. Киселева, Ю. А. Соколова, Ю. В. Зеленев, А. Д. Николаева, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед. *B17*, 793, 1975.
2. N. K. Kalfoglou, K. L. Williams, J. Appl. Polymer Sci., *17*, 1377, 1973.
3. П. Г. Бабаевский, Е. Б. Тростянская, Высокомолек. соед., *A17*, 906, 1975.
4. E. H. Rowe, C. K. Riew, Plast. Engng, *3*, 45, 1975.
5. A. C. Meeks, Polymer, *15*, 75, 1974.
6. З. Ф. Стальевич, Л. В. Мелентьев, Механика полимеров, 1972, 226.

УДК 541.64:539.2

ОБ ОСОБЕННОСТИХ ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ КОНТАКТЕ ИХ РАСПЛАВОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ТЕЛ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Т. И. Соголова, Н. П. Бессонова

Создание столбчатой структуры в поверхностном слое полимерного тела является одним из приемов физической модификации кристаллических полимеров [1, 2].

Такая модификация приводит к повышению износстойкости [1, 3—5] и снижению (в определенных условиях) газопроницаемости, что повышает термоокислительную стабильность полимеров [1, 4, 6].

Исследована возможность использования различных по химическому строению низкомолекулярных и полимерных веществ в качестве подложек, способных инициировать процесс структурообразования в поверхностных слоях полимеров.

Эффективность действия подложек оценивали по наличию в поверхностном слое полимера столбчатой структуры, обнаруживаемой при помощи оптического микроскопа в тонких поперечных срезах пленочных образцов. Для исследования были взяты пленки кристаллических полимеров ПЭ, ПП и полиамида-68 (ПА), полученные на различных подложках (алюминий, медь, ПТФЭ, полииид ПМ (ПИ), целлофан и др.).

Полимер помещали в пресс-форму между двумя подложками, поэтому их модифицирующее действие проявлялось в обоих поверхностных слоях образующейся пленки.

ПИ-пленки прессовали из расплава при 180 и 220°, а ПА-пленки при 260° с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 2 град./мин. Пленки ПЭ, модифицированного дивинилстирольным термоэластопластом, получали испарением из растворов в ксиоле при 145° на различных подложках. Естественно, что в этом случае модифицированный поверхностный слой получался только на одной стороне пленки.

Проведенные нами исследования структуры ряда кристаллизующихся полимеров, сформованных на различных подложках, расширили возможность физического модифицирования поверхностных слоев образцов. Изучение структуры ПП показало, что на подложках из меди, ПТФЭ, ПИ и

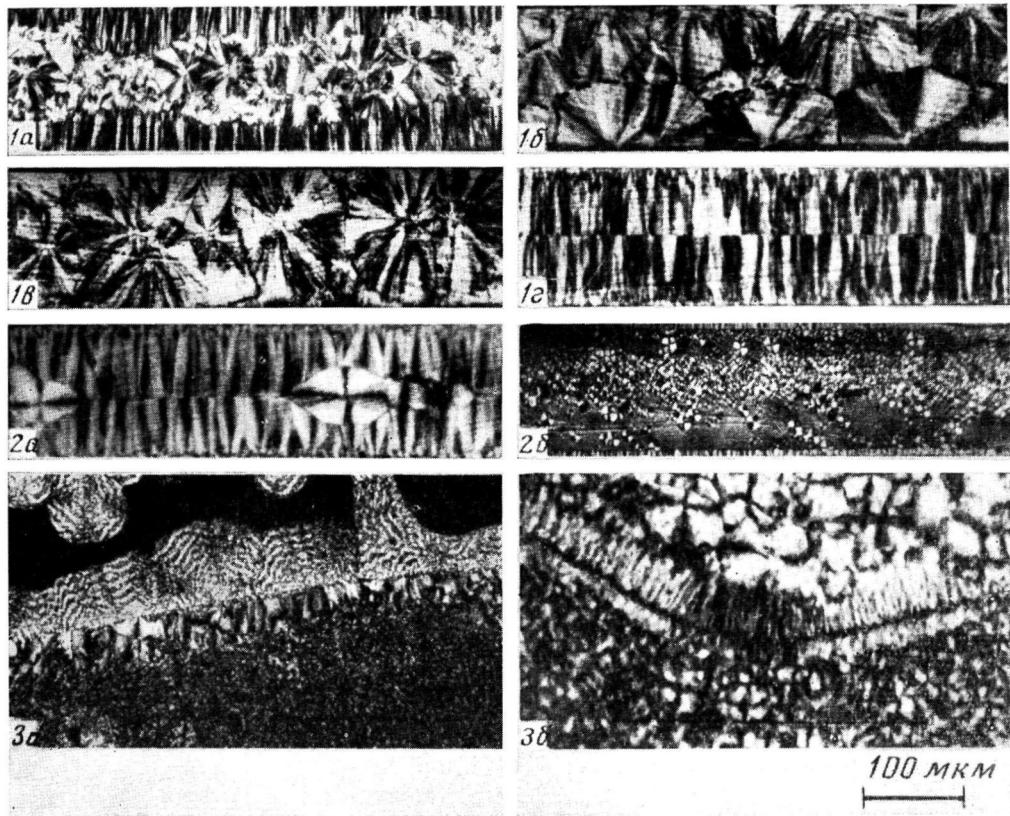


Рис. 1. Структура поперечных срезов образцов ПП, сформованного на подложках из ПИ (а, в), алюминия (б) и целлофана (с); т. пл.=180° (а — в) и 220° (г)

Рис. 2. Структура поперечных срезов образцов ПА, сформованного на полиимидной подложке после охлаждения расплава со скоростью 2—3 град/мин (а) и после закалки образца (б)

Рис. 3. Образование двойного слоя на границе ПА — полиуретан (а) и ПА — ПЭ (б)

ПА в полимере формируется столбчатая структура (рис. 1, а). На алюминиевой подложке в пленках ПП происходит образование полусферолитов с центрами, расположеными у поверхности (рис. 1, б), а образцы, полученные на целлофановой подложке, никакой особой структуры в поверхностных слоях не имеют (рис. 1, в) (формирование пленок из ПЭ на различных по химическому строению подложках привело к аналогичным результатам, см. вклейку к стр. 533).

Зависимость структуры поверхностного слоя ПП от химической природы подложки свидетельствует о том, что образование столбчатой структуры не связано с наличием в модифицированном полимере каких-либо примесей, мигрирующих при плавлении к поверхности и инициирующих там процесс структурообразования.

Обнаружено, что толщины слоев, имеющих столбчатую структуру в случае кристаллизации ПП на различных подложках, зависят от температуры расплава (рис. 1, а, г). С повышением ее толщина таких слоев возрастает и при 220° вся пленка оказывается состоящей только из двух слоев столбчатой структуры (рис. 1, г).

В отличие от исследованных полиолефинов, в поверхностном слое ПА практически всегда возникает столбчатая структура, например ПА на подложке из ПИ (рис. 2, а), но размер составляющих ее элементов зависит как от химической природы подложки, так и от термического режима формирования образца (ср. рис. 2, а и б). Действительно, как видно из рис. 2, медленное охлаждение образцов ПА, сформованных на ПИ, приводит к возникновению в пленках столбчатой структуры, которая занимает почти весь объем образца, тогда как резкое повышение скорости охлаждения образцов (закалка) существенно уменьшает размер модифицированного слоя.

Таким образом, как показали исследования структуры поверхностных слоев ПП и ПА, толщину столбчатого слоя можно регулировать изменением термического режима структурообразования.

Изучение механических свойств при деформации растяжения при 60° тонких пленок ПП и ПА, сформованных на различных подложках, показало, что пленки ПП с модифицированной столбчатой структурой, полученной на подложках ПТФЭ и ПИ, обладают очень высокой деформируемостью, достигая удлинений порядка 800—1000. В то же время пленки, сформованные на целлофане, разрушаются хрупко; пленки, сформованные на алюминиевой подложке, обнаруживают большой разброс разрывных удлинений — разрушаясь либо хрупко, либо растягиваясь на ~ 700%. При этом условные прочности всех пленок различаются мало, за исключением пленок, сформованных на целлофановой подложке, обладающих в 1,5—2 раза меньшей прочностью.

Эти особенности механических свойств различно модифицированных пленок ПП находятся в очевидной связи с различием структуры их поверхностных слоев. Хрупкое разрушение возникает при отсутствии столбчатой структуры (рис. 1, в), а высокие разрывные удлинения — в тех случаях, когда столбчатая структура полностью пронизывает всю пленку (рис. 1, г). Резкая неоднородность значений разрывных удлинений соответствует полусферолитной структуре поверхностного слоя (рис. 1, б).

Исследование механических свойств полiamидных пленок, показало, что формирование их на ПИ-подложке приводит к более высоким прочностям и разрывным удлинениям по сравнению с пленками из ПА, сформованными на подложках из алюминия и фторопласта.

Ранее было показано [7], что при контакте двух химически взаимодействующих полимеров происходит взаимное модифицирование контактирующих поверхностных слоев, образующих двойной слой с измененными формами физической структуры.

Поскольку в процессе переработки при создании композиционных материалов могут применяться различные полимеры, контактирующиеся друг с другом в расплавленном состоянии, представляется существенным

выяснить, будет ли образовываться в месте контакта (после охлаждения) двойной слой столбчатого или иного строения при условии, когда полимеры химически не взаимодействуют друг с другом.

С этой целью были совмещены полиамидные и полиэтиленовые пленки (и для контроля полиимидные и полиуретановые пленки), поскольку эти полимеры из-за наличия реакционноспособных групп могут химически взаимодействовать друг с другом. После плавления и последующего охлаждения на границе контакта двух различных полимерных пленок возникал двойной слой независимо от того, способны или не способны химически взаимодействовать друг с другом эти полимеры (рис. 3, а и б). Наиболее четкая картина двойного слоя столбчатого строения была получена для полиамидно-полиэтиленовой пленки при температуре расплава 260° с последующей кристаллизацией образцов при 120° в течение 1 часа; при этом структура обоих полимеров в остальной части образца не изменялась.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 180, 901, 1968.
2. D. R. Fitchmun, S. Neustan, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1545, 1970.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Докл. АН СССР, 188, 1349, 1969.
4. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Н. И. Коршунова, Высокомолек. соед., А12, 649, 1970.
5. В. В. Невзоров, В. Г. Савкин, Т. И. Соголова, В. А. Белый, Механика полимеров, 1975, 839.
6. А. Г. Савкин, Т. К. Шапошникова, В. Л. Карпов, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1584, 1968.
7. Т. М. Рогаткина, Диссертация, 1975.

УДК 541.64:547(38 + 315)

СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ПЕНТАДИЕНА-1,3

С. И. Шкуренко, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин

Исследование реакции сополимеризации акрилонитрила (АН) с диенами (бутадиеном, изопреном) посвящено большое число работ [1—3] в связи с разработкой промышленного метода получения нитрильных каучуков. Недавно появилось сообщение о том, что сополимеры АН с небольшим содержанием диена, в частности изопрена, могут быть использованы для получения модифицированных ПАН-волокон, обладающих высокими усталостными свойствами [4]. Однако в литературе отсутствуют данные о возможности получения сополимеров АН с другими доступными диенами, в частности с пентадиеном-1,3 (пипериленом), не получившим до настоящего времени широкого промышленного применения. Сополимеры АН и пиперилена со значительным содержанием АН могут представлять существенный интерес для получения модифицированных волокон, обладающих улучшенными свойствами, а также для формирования этих волокон из размягченного состояния.

В данной работе приводятся результаты по изучению основных закономерностей реакции сополимеризации АН с пипериленом в ДМСО, попытки получения сополимеров указанного состава в ДМФ привели к неудовлетворительным результатам.