

6. Л. И. Слуцкер, Л. Е. Угевский, З. Ю. Черейский, И. М. Старк, Н. Д. Минькова, Высокомолек. соед., A15, 2372, 1973.
7. P. Flory, G. Joeve, A. Sifferri, J. Polymer Sci., 34, 337, 1959.
8. И. И. Новак, М. В. Шаблыгин, П. В. Пахомов, В. Е. Корсуков, Механика полимеров, 1975, № 6, 1077.
9. С. Н. Журков, В. И. Веттегренъ, В. Е. Корсуков, И. И. Новак, Физика твердого тела, 11, 290, 1969.

УДК 541.64:536.6

О РАВНОВЕСНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ α -ФОРМЫ ПОЛИКАПРОАМИДА

Гойхман А. Ш.

Равновесная температура плавления является важной термодинамической константой кристаллизующихся полимеров, определение которой возможно несколькими путями. Одним из таких путей является построение зависимости $T_{\text{пп}} = f(1/L)$, где L — продольный размер кристаллита (метод, основанный на использовании уравнения Томсона). Другой возможностью является определение $T_{\text{пп}}^0$ по исчезновению двулучепреломления в сферолитсодержащих образцах. Оба эти метода требуют специальной подготовки препаратов (в первом случае необходимо иметь серию образцов с достаточно большими различиями в величинах L , во втором — обязательно наличие в препарате сферолитов).

Получение объективной оценки величины $T_{\text{пп}}^0$ оказывается возможным при изучении анизотропии теплового расширения кристаллической решетки полимера. С этой целью методом высокотемпературной рентгенографии исследуется анизотропия линейного расширения вдоль кристаллографических осей, находящихся в базисной плоскости решетки. При изучении такой «поперечной» анизотропии линейного расширения оказывается возможным сделать ряд заключений, касающихся симметрии и энергетики полимерных решеток.

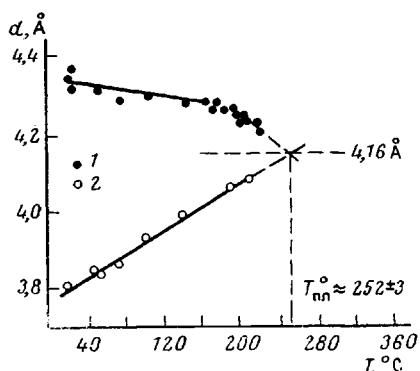
Анизотропия теплового расширения проявляется особенно отчетливо в решетках «слоистого» типа, имеющих структуру с резким различием типа межмолекулярных связей в различных направлениях. К таким решеткам принадлежит α -модификация поликаапроламида.

В статье приведены данные по определению равновесной температуры плавления кристаллитов α -формы поликаапроламида.

Структура этой кристаллической модификации детально описана в ряде работ [1—3], ее характерной особенностью является наличие слоев с водородными связями, связывающими антипараллельные цепи поликаапроламида. Это обусловливает наличие заметной анизотропии теплового расширения для различных семейств плоскостей [4—6]. На рисунке показана зависимость межплоскостного расстояния от температуры для двух семейств плоскостей: (200) и (002.202). Измерения проведены на высокотемпературной приставке к дифрактометру УРС-50ИМ, описанной в [6].

Плоскости (200) связаны между собой водородными связями, плоскости (002.202) — только ван-дер-ваальсовыми силами. Различие в температурных зависимостях d_{200} и $d_{002.202}$ очевидно. Изменение d_{200} происходит с отрицательным температурным коэффициентом, т. е. при диссоциации части водородных связей наблюдается даже сближение соседних плоскостей. Термическое расширение плоскостей, не связанных водородными связями, идет с «нормальным» положительным температурным коэффициентом, равным $\sim 1,63 \cdot 10^{-3} \text{ \AA/град}$ [6].

Уменьшение d_{200} с ростом температуры вполне понятно, так как плоскости, связанные водородными связями, отстоят на большем расстоянии из-за выступающего за пределы молекулярного зигзага карбонильного кислорода. При разрыве части водородных связей молекулярный сегмент приобретает большую ротационную подвижность и способен ориентировать карбонильную группу равновероятно вокруг оси зигзага, что приводит к уменьшению среднего расстояния между цепями в направлении нормали к плоскости (200).



Зависимость межплоскостных расстояний от температуры: 1 — интерференция (200); 2 — интерференция (002.202)

$=4,15 \text{ \AA}$ (т. е. лежит где-то между d_{200} и $d_{002.202}$). Таким образом, для данной конкретной решетки критерием плавления можно считать равенство $d_{200}=d_{002.202}=d_{100}$. Температура такого «плавления» определяется путем экстраполяции температурных зависимостей d_{200} и $d_{002.202}$ до взаимного пересечения (рисунок). Ордината точки пересечения оказывается равной $4,16 \text{ \AA}$, что близко к ожидаемому значению, а абсцисса точки пересечения дает значение $T_{\text{пл}}^0=252 \pm 3^\circ$.

Равновесные температуры плавления поликапроамида (α -форма)

Объект	Метод измерения	$T_{\text{пл}}^0, {}^\circ\text{C}$	Литера-тура
Пленка, отожженная ориентированная	Экстраполяция зависимости $T_{\text{пл}}=f(1/L)$	250 ± 2	[8]
Пленка, отожженная при различных температурах	То же	247 ± 1	[9]
Пленка, содержащая сферолиты	Исчезновение двойного лучепреломления сферолита	260	[10]
Ориентированное волокно	Рентгеновская дифрактометрия при высоких температурах	252 ± 3	Данная работа

В таблице приведены значения величины $T_{\text{пл}}^0$, полученные различными методами.

Как видно из таблицы, эти значения весьма близки, что свидетельствует о надежности и сопоставимости всех этих методов определения $T_{\text{пл}}^0$. Повышенное значение $T_{\text{пл}}^0$, полученное поляризационно-оптическим методом, на наш взгляд, не случайно. Дело в том, что предложенный выше критерий плавления ($d_{200}=d_{002.202}$) не предполагает полного распада решетки; сохраняется параллельность соседних цепей, а класс симметрии псевдорешетки даже несколько повышается — она становится гексагональной. Такая структура является в полном смысле жидкокристаллической; при отсутствии сдвиговых нарушений она должна быть смектически-гексагональной и сохранять двулучепреломление.

Интервал температур между ~ 250 и $\sim 260^\circ$ является, таким образом, областью жидкокристаллического состояния поликапроамида; именно за-

калькой этой структуры получают поликапроамид в так называемых мезоморфных формах [5, 11, 12].

Таким образом, равновесная температура плавления, определенная по анизотропии теплового расширения решетки, должна рассматриваться как температура перехода в жидкокристаллическое состояние.

Киевский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского
института искусственного волокна

Поступила в редакцию
15 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159, 1955.
2. R. Brill, Z. phys. Chem., B53, 61, 1943.
3. L. G. Wallner, Monatsh. Chem., 79, 279, 1948.
4. R. Brill, J. prakt. Chem., 161, 49, 1942.
5. F. Rybníkář, J. Burda, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 314, 1961.
6. A. Ш. Гойхман, Г. А. Осокин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., A10, 1642, 1968.
7. D. Vogelsang, J. Polymer Sci., A1, 1055, 1963.
8. T. Arakawa, N. Fumio, N. Arai, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1461, 1969.
9. K. Ishikawa, K. Miyasaka, T. Okabe, Makromolek. Chem., 122, 122, 1969.
10. J. H. Magill, J. Polymer Sci., 7, A-2, 123, 1969.
11. Ch. Ruscher, V. Gröbe, A. Versäumer, Faserforsch. und Textiltechn., 12, 214, 1961.
12. A. Ziabicky, Kolloid-Z., 167, 132, 1959.

УДК 541.64:539.2

МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОЕ ВОЛОКНО — ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА

Липатов Ю. С., Безрук Л. И.,
Артеменко С. Е., Андреева В. В.

Полипропиленовое волокно как армирующий материал пока не нашло применения из-за слабой адгезии к синтетическим смолам [1, 2]. Однако низкий удельный вес ($0,92 \text{ г}/\text{см}^3$) и высокая химическая стойкость [3] полипропиленового волокна представляют определенный интерес для использования его в качестве армирующего материала при создании органопластиков. Адгезию волокна к смоле можно улучшить путем обработки его в плазме газового разряда [4, 5], либо каким-нибудь иным способом, например нанесением соответствующих аппретов [6]. Изменение адгезионного взаимодействия при различных типах обработки косвенно может быть прослежено морфологическими исследованиями эпоксидных пластиков, армированных полипропиленовым волокном, так как по состоянию границы раздела смола — волокно можно судить о контакте между этими полимерами, который является одним из факторов, определяющих адгезию.

Объектами исследования служили: эпоксидная смола ЭД-20, отверждаемая полиэтиленполиариленом в количестве 15% от веса связующего, и полипропиленовое штапельное волокно 10 мкм; $\sigma=46,3 \text{ г}/\text{текс}$; $E=54,9\%$. Образцы пластика, армированного исходным полипропиленовым волокном, готовили путем пропитки волокна связующим и последующим прессованием при 80° и давлении $80 \text{ кГ}/\text{см}^2$. В случае армирования ЭД-20 активированным полипропиленовым волокном его предварительно обрабатывали либо в плазме безэлектродного высокочастотного разряда (БВР) в течение 1,5 часа, либо в коронном разряде в течение 5 мин. Последую-