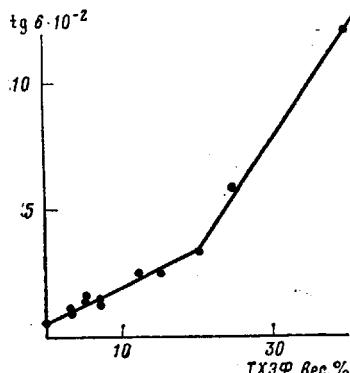


В коэффициентах индексы $i=1$ соответствуют интервалу 0–20 вес.% ТХЭФ, а $i=2$ – 20–40 вес.%.

Исходя из аппроксимации (1), (2), точка излома кривой находится в интервале концентраций $19,6 \pm 1,6$ вес.% ТХЭФ. По данным термохимического анализа [8], концентрация, соответствующая переходу от однофазной к двухфазной системе, лежит в интервале 19,8–29,8 вес.% ТХЭФ.



Зависимость тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ от содержания ТХЭФ в ПММА

пластификатор дает возможность с хорошей точностью фиксировать область концентраций появления «свободного», несольватированного пластификатора. В частности, для системы ПММА–ТХЭФ эта область лежит в интервале $19,6 \pm 1,6$ вес.% ТХЭФ.

Следовательно, интервалы границы расслоения системы, определенные двумя методами, частично перекрываются: 19,8–21,2 вес.% ТХЭФ. Смещение точки расслоения, определенной по СВЧ-поглощению, в сторону меньших концентраций ТХЭФ, возможно, связано с тем, что изменение времени вращательной релаксации τ «чувствует» образование микрозародышей ассоциаций пластификатора, т. е. более раннюю стадию образования микрофазы, чем термохимический метод.

Таким образом, исследование поглощения СВЧ-излучения в системах полимер–

Поступила в редакцию
2 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Б. П. Штаркман, Пластификация поливинилхлорида, «Химия», 1975, стр. 209.
- F. Wurstlin, Kolloid. Z., 113, 18, 1949; 120, 84, 1951.
- Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б18, 326, 1976.
- Г. Фрэлих, Теория диэлектриков, Изд-во иностр. лит., 1960.
- В. Н. Генкин, М. С. Китай, Изв. вузов, Радиофизика, 21, 128, 1978.
- A. L. Cullen, P. K. Yu, Proc. Roy. Soc., A-325, 493, 1971.
- U. Strom, J. R. Hendrickson, R. J. Wagner, P. C. Taylor, Solid. State Commun., 15, 1871, 1974.
- Л. А. Фаминская, В. А. Маслова, И. Б. Рабинович, В. Н. Зaborова, В. Ф. Урьяш, Б. П. Штаркман, И. Н. Разинская, Труды по химии и химич. технологиям, Горький, 1975, вып. 4, стр. 71.

УДК 541.64:536.6:539.3

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА УПРУГОГО НАГРУЖЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ

Чалун С. Н., Озерин А. Н., Зубов Ю. А.,
Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф.

В работах [1, 2] методом малоугловой рентгеновской дифракции было установлено, что закон изменения средней плотности аморфных областей ρ_a в ориентированных пленках линейного ПЭ при их упругом нагружении вдоль оси ориентационной вытяжки определяется двумя конкурирующими

ми процессами: разуплотнением одних зон в аморфных областях и уплотнением других зон. Предполагали [1—3], что зоны разуплотнения построены преимущественно из складок, петель и концов макромолекул, а зоны уплотнения образованы проходными макромолекулами в аморфных областях.

Согласно концепции [4, 5] пластической деформации ориентированных полимеров, можно ожидать, что уменьшение средней плотности аморфной области при упругом нагружении происходит во внутрифибриллярных аморфных областях, разделяющих соседние кристаллиты ориентированной микрофибриллы, а уплотнение — в межфибриллярных областях, разделяющих соседние микрофибриллы между собой.

При изучении структурных превращений в аморфных областях ориентированных полимеров при упругом нагружении весьма информативным оказался метод деформационной калориметрии [6].

Рис. 1. Термограммы растяжения ориентированных образцов ПЭВП-6 (1) и ПЭМ-6 (2); конечная деформация $\epsilon = 3\%$

Рис. 2. Схема деформации аморфных областей ориентированных образцов: а — ПЭМ-6, б — ПЭВП-6. $Q_{эндо}$ — поглощение тепла, $Q_{экзо}$ — выделение тепла при растяжении вдоль оси ориентации

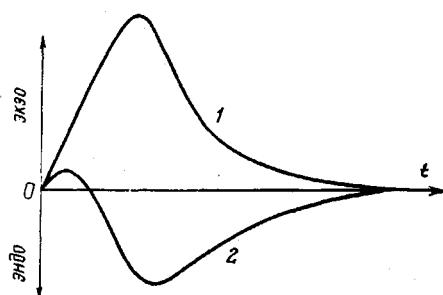


Рис. 1

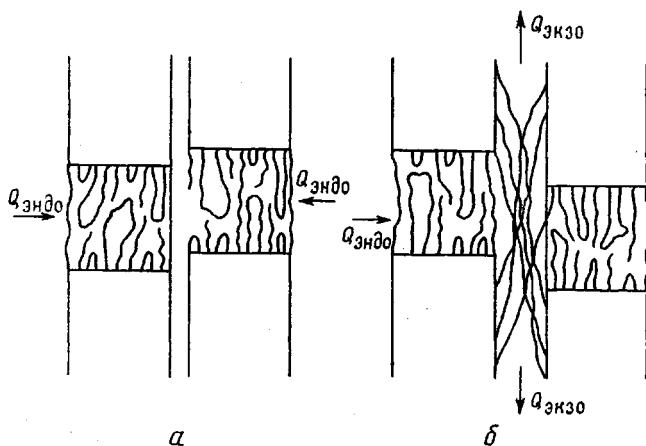


Рис. 2

Целью данной работы являлось калориметрическое изучение процесса упругого нагружения ориентированных пленок ПЭ с различным строением аморфных областей.

Исследовали ориентированные пленки двух типов линейного ПЭ — ПЭМ и ПЭВП. Характеристики полимеров и методика приготовления образцов описаны ранее [1, 2]. Образцы имели кратность вытяжки $\lambda=6$ (ПЭМ-6 и ПЭВП-6). Теплофизические исследования проводили на деформационном микрокалориметре [6]. Чувствительность прибора составляла $4 \cdot 10^{-7} \text{ ет}/\text{мм}$ шкалы потенциометра. Образцы подвергали серии последовательных растяжений и сокращений в направлении оси ориентации со скоростью деформации $0,0278 \text{ мм/сек}$, причем последующие растяжения были больше предыдущих. Измеряли тепловой эффект (точность измерения

$\pm 3\%$), величину растягивающего усилия ($\pm 2\%$), величину деформации ($\pm 0,1\%$).

Известно [6], что выделение тепла при растяжении ориентированных полимеров является следствием деформации аморфных областей. Типичные термограммы растяжения образцов приведены на рис. 1. Образец ПЭВП-6 показывает выделение тепла (экзоэффект) при растяжении, а сама термограмма ПЭМ-6 имеет хорошо известный вид [6]. Термограмма растяжения ПЭМ-6 имеет принципиальную особенность: при малых конечных деформациях $\epsilon \leq 0,4\%$ наблюдали небольшой экзоэффект, с ростом ϵ тепловой эффект менял знак и становился эндотермическим. Эндоэффект при растяжении кристаллических полимеров наблюдали, как правило, в неориентированных образцах, а для ориентированных образцов ПЭ в настоящем времени этот эффект не был известен [6].

Различное поведение исследуемых образцов при упругом нагружении может быть объяснено различным строением их аморфных областей.

Согласно результатам работ [1, 2], аморфные области ПЭВП содержат большое количество ($\sim 0,3$ от объема всей аморфной области) ненапряженных проходных макромолекул, которые могут выпрямляться при упругом нагружении и увеличивать плотность своей упаковки. Аморфные области ПЭМ практически не содержат подобных макромолекул. В последнем случае деформация образца осуществляется преимущественно за счет деформации внутрифибриллярных аморфных областей, что приводит к увеличению объема этих областей при растяжении образца, уменьшению их средней плотности и сопровождается поглощением тепла (рис. 2, а). Деформация образца ПЭВП осуществляется как за счет деформации внутрифибриллярных, так и межфибриллярных аморфных областей. Уплотнение межфибриллярных областей при растяжении образца сопровождается выделением тепла, которое по абсолютной величине превосходит поглощение тепла во внутрифибриллярных аморфных областях ПЭВП (рис. 2, б), так что суммарный тепловой эффект оказывается экзотермическим (рис. 1). Отметим, что в образцах ПЭМ с кратностью вытяжки 10 и более, в которых следует ожидать возрастание объемной доли межфибриллярных проходных молекул, тепловой эффект становится экзотермическим, как и в ПЭВП-6.

Таким образом, тепловые эффекты при упругом нагружении ориентированных образцов ПЭ, как и закон изменения средней плотности аморфных областей, могут быть обусловлены двумя конкурирующими процессами: разуплотнением внутрифибриллярных аморфных областей, сопровождающимся поглощением тепла, и уплотнением межфибриллярных областей, результатом которого является выделение тепла.

Полученные результаты предполагается использовать для количественной оценки соотношения между внутрифибриллярными и межфибриллярными аморфными областями в ориентированных образцах ПЭ. Подробно этот вопрос будет изучен в дальнейшем.

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

Поступила в редакцию
9 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A18, 2128, 1976.
2. А. Н. Озерин, Ю. А. Зубов, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев, Г. П. Белов, Высокомолек. соед., A19, 1061, 1977.
3. В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, Физика твердого тела, 10, 838, 1968.
4. А. Peterlin, Colloid Polymer Sci., 253, 809, 1975.
5. А. Peterlin, J. Appl. Phys., 48, 4099, 1977.
6. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.