

быть больше у менее адсорбционно-активных жидкостей, что и наблюдается в экспериментах (рис. 1). Из представленных данных следует, что переход от одного вида деформации (путем развития шейки) к другому (путем развития микротреции) определяется, в частности, поверхностной активностью жидкой среды.

Таким образом, представленные экспериментальные данные позволяют заключить, что адсорбционное влияние жидких сред на механическое поведение полимеров имеет общий характер и не зависит от фазового или физического состояния полимера. Тем не менее природа полимера вносит важные особенности в процесс деформации полимера в адсорбционно-активной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перцов Н. В., Мухаммед Я., Борисова Ф. Н., Козлов П. В. Физ.-хим. механика материалов, 1972, т. 8, № 2, с. 37.
2. Narisawa I. J. Polymer Sci. A-2, 1972, v. 10, № 9, p. 1789.
3. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. Докл. АН ССР, 1973, т. 212, № 6, с. 1383.
4. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Валиотти Н. Н., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 212.
5. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1610.
6. Волынский А. Л., Алекскеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2114.
7. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 201.
8. Гроховская Т. Е., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 9, с. 2112.
9. Волынский А. Л., Смирнов В. Д., Сточес Р. Н., Герасимов В. И., Алекскеров А. Г., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 4, с. 940.
10. Kambour R. P. Macromolec. Rev., 1973, v. 7, p. 1.
11. Тынный А. Н. Прочность и разрушение полимеров при воздействии жидких сред. Киев: Наукова думка, 1975.
12. Волынский А. Л., Шитов Н. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 978.
13. Williams J. G., Marshall G. P., Graham I., Zichy L. Pure Appl. Chem., 1974, v. 39, № 2, p. 275.
14. Рыжков А. А., Синевич Е. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1626.
15. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1976.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
10.II.1981

УДК 541(64+24):539.3

#### ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛОС СБРОСА

Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбауэр З.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что в процессе ориентации линейного ПЭ на последних этапах вытяжки возникают многочисленные полосы сброса, которые приводят к прекращению вытяжки и разрыву образца. Было высказано предположение [1], что полосы сброса возникают в результате появления при больших степенях вытяжки  $\lambda$  зародышевых субмикроскопических трещин размером в сотни Å и последующего зарождения полос сброса в результате резкого излома микрофибрилл под действием сжимающих усилий энтропийного происхождения, освобождающихся в напряженных микрофибриллах после появления в них субмикротрещин.

В этой связи можно ожидать, что как изменение структуры полимеров при варьировании условий кристаллизации, ММ, числа радиационных спливок и т. п., так и изменение режимов ориентирования существенно скажется на развитии процесса сбросообразования.

В данной работе исследовали влияние на сбросообразование одного из этих факторов — молекулярной массы ПЭ.

Основанием для проведения этих исследований послужили данные ряда работ, в которых было показано, что на внутреннее строение микрофибрилл в ориентированном состоянии и на число макромолекул, связывающих микрофибриллы между собой [2, 3], а также на развитие процесса разрушения на молекулярном и субмикроскопическом уровнях [4, 5] ММ оказывает очень существенное влияние.

В данной работе с помощью растровых микроскопов JSM-35 и Leitz AMR 1600T исследовали ориентированные до разных степеней вытяжки пленки ПЭ следующих  $M_w$ : 40 000 (ПЭ-I), 60 000 (ПЭ-II), 290 000 (ПЭ-III), 3 000 000 – 5 000 000 (ПЭ-IV).

Режимы приготовления пленок и условия ориентационной вытяжки описаны в работе [5]. Для исследования в растровом микроскопе на поверхность образцов наносили слой золота толщиной в несколько десятков Å.

Как это наблюдалось нами и ранее [6], увеличение ММ приводит к резкому снижению величины предельно достижимой степени вытяжки. Так, если для ПЭ-I и ПЭ-II образцы удавалось растянуть до  $\lambda_1 \approx \lambda_2 \approx 26–29$ , то ПЭ-III уже только до  $\lambda_3 \approx 11$ , а ПЭ-IV всего лишь до  $\lambda_4 \approx 4–6$ . Предельно вытянутые образцы, независимо от абсолютной величины  $\lambda$  становились мутными. Оказалось также, что величина ММ существенно влияет на значения  $\lambda^*$ , при которых в образцах можно заметить первые признаки появления мутности: ПЭ-I –  $\lambda_1^* \approx 19–20$ , ПЭ-II –  $\lambda_2^* \approx 15–16$ , ПЭ-III –  $\lambda_3^* \approx 10$  и ПЭ-IV –  $\lambda_4^* \approx 3–5$ , т. е. чем выше ММ, тем при меньших абсолютных значениях  $\lambda^*$  появляются начальные области помутнения.

Характерно также, что если ПЭ-I и ПЭ-II после этого удается еще растянуть от  $\lambda_{1,2}^*$  до существенно больших  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , то для ПЭ-III и ПЭ-IV разница между значениями  $\lambda_{3,4}^*$  и предельно достижимыми  $\lambda_3$ ,  $\lambda_4$  становится крайне малой, т. е. процесс разрушения, приводящий к ограничению степеней вытяжки в высокомолекулярных образцах, протекает очень интенсивно.

На растровых микроснимках исследованных образцов различной ММ видно (рис. 1, б, в, д–и), что в помутневших образцах независимо от абсолютного значения  $\lambda$ , возникают многочисленные периодически расположенные полосы сброса. Среднее расстояние между соседними полосами сброса составляет 1–3 мкм. Характерно, что полосы сброса имеют очень большую протяженность в поперечном направлении; они распространяются на десятки миллиграмм. Особенно протяженные полосы сброса наблюдаются в случае ПЭ-IV (рис. 1, з).

На микрофотографиях образцов различной ММ, в которых визуально мы не замечаем помутнения, полосы сброса отсутствуют и можно видеть лишь макрофибриллярные образования поперечного размера  $\sim 0,5$  мкм, которые представляют собой деформированные сферолиты с рекристаллизованной внутренней структурой. Элементарными структурными единицами в них являются микрофибриллы с поперечным диаметром  $\sim 100$  Å, которые в сканирующем электронном микроскопе не разрешаются, но хорошо видны на репликах с поверхности ориентированных пленок в просвечивающем электронном микроскопе [1]. Приведенные микрофотографии показывают, что характер макрофибриллярной структуры ориентированных образцов, который существенно зависит от ММ [2], сказывается и на развитии полос сброса при различных  $\lambda$ . Так, в ПЭ-I при  $\lambda \approx 20$  (образец уже начал мутнеть) еще не видно продольного расщепления образцов, полосы сброса сплошные в поперечном (по отношению к оси ориентации) направлении. Они распространяются на 5–10 мкм. Однако такой помутневший ПЭ-I можно еще дополнительно ориентировать вплоть до

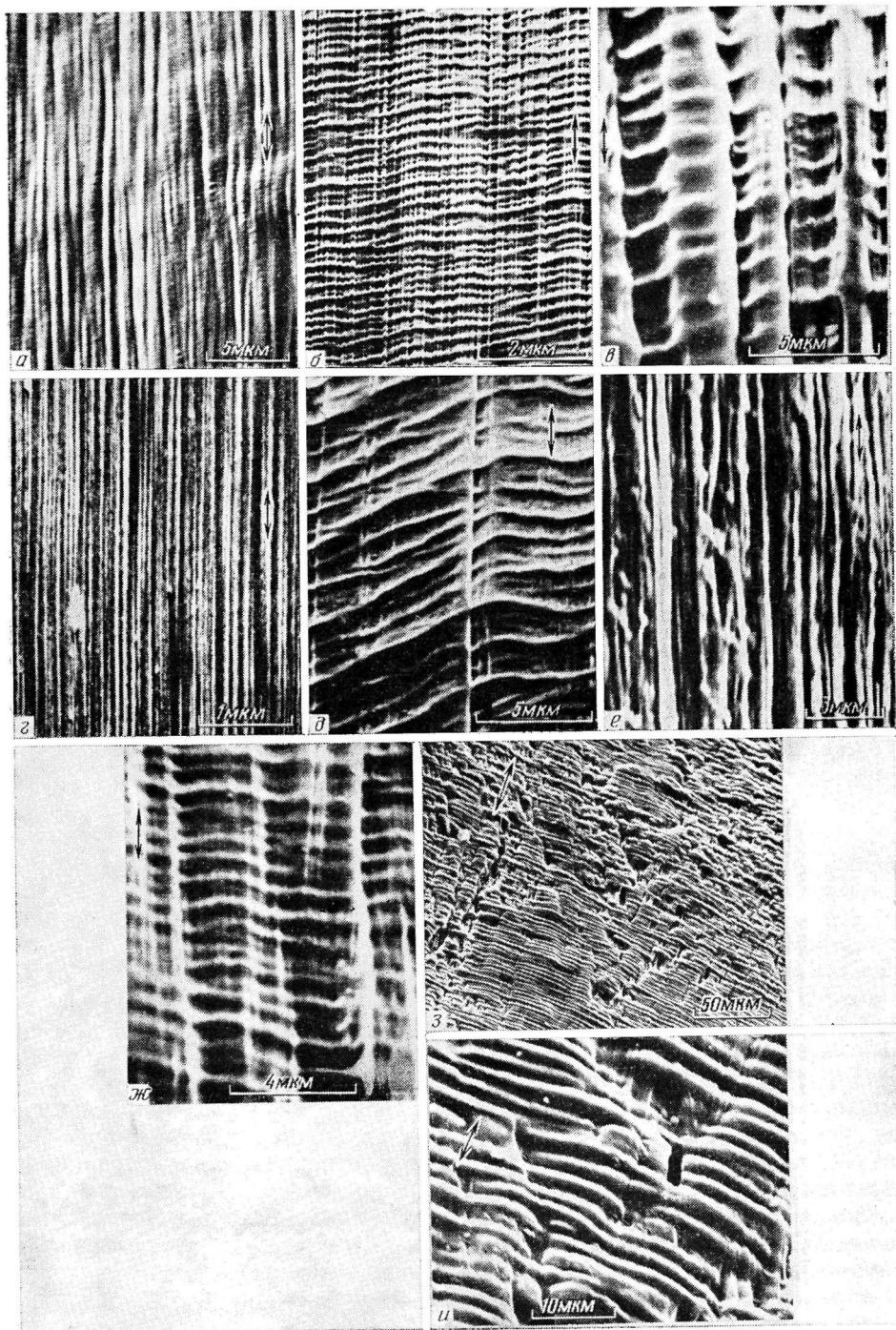


Рис. 1. Растворные электронно-микроскопические снимки с поверхности ориентированных пленок линейного ПЭ различных ММ: ПЭ-I,  $\lambda=15$ , без побеления (а); ПЭ-I,  $\lambda=21$ , побелевший (б); ПЭ-I,  $\lambda=26$ , побелевший (в); ПЭ-II,  $\lambda=15$ , без побеления (г); ПЭ-II,  $\lambda=26$ , побелевший (д); ПЭ-III,  $\lambda=5$ , без побеления (е), ПЭ-III,  $\lambda=11$ , побелевший (ж); ПЭ-IV,  $\lambda=4$ , побелевший (з); то же, что и з, но с большим увеличением (и)

$\lambda_1 \approx 26-28$ . Так как в ПЭ низких ММ почти отсутствуют межфибриллярные молекулы [2], то, как видно из рис. 1, *в*, последующая вытяжка приводит к расщеплению ориентированных образцов на волокноподобные образования поперечного размера  $\sim 1$  мкм, причем расщепление прежде всего идет по границам макрофибриллярных образований. Макрофибриллы получают дополнительную возможность легкого скольжения друг относительно друга, при этом возникают многочисленные продольные трещины микронных размеров, а прежде протяженные полосы сброса разбиваются на отдельные участки, так что создается впечатление о возникновении сетчатой структуры в ориентированном полимере.

По мере увеличения ММ, даже при  $M_w = 80\,000$  (ПЭ-II) заметно снижается склонность ориентированных образцов к фибрillизации, что свя-

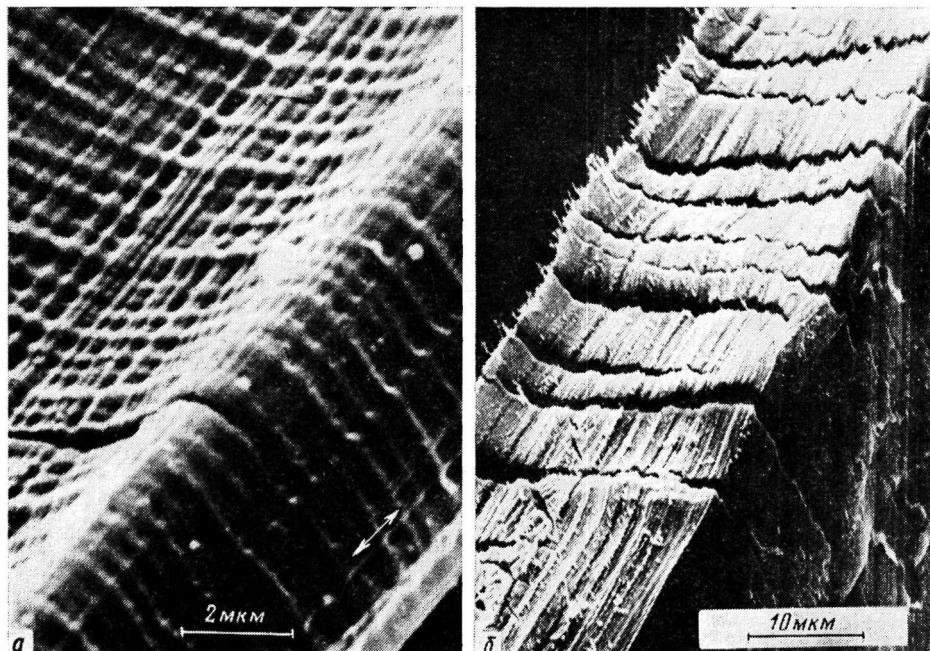


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические снимки магистральных трещин в ориентированных пленках ПЭ: ПЭ-II,  $\lambda=20$  (*а*), ПЭ-IV,  $\lambda=4$  (*б*)

зано с увеличением числа межфибриллярных молекул [2]. Даже при предельных  $\lambda_2$  на снимках не видно расщепления ориентированных образцов, и поэтому полосы сброса остаются непрерывными и протяженными в поперечном направлении на 15–20 мкм. Аналогично ведет себя и ПЭ-III.

Интересные результаты получены для ПЭ-IV. Развитие полос сброса в этом образце начинается практически уже в момент образования шейки при  $\lambda \approx 4-5$ , продолжается очень интенсивно при небольшом увеличении  $\lambda$ , так что для ПЭ-IV предельные вытяжки составляют всего 5–6 раз.

Необходимо отметить, что для ПЭ-IV сбросообразование сопровождается появлением огромного количества микроскопических трещин с размерами  $\sim 10$  мкм, отчетливо видимых на рис. 1, *з*, *и*.

Как завершение интенсивных процессов разрушения, начинающихся с разрывов макромолекул в неупорядоченных областях, последующего появления зародышевых микротрещин и развития процесса сбросообразования [1] на рис. 2 можно видеть возникновение больших магистральных трещин, расположенных поперек оси ориентации, которые, несомненно, приведут к разрыву образца. Можно снова отметить, что если в ПЭ-I плотность таких трещин незначительна (на рис. 2, *а* приведен снимок одной

из них), то для ПЭ-IV плотность трещин уже при  $\lambda=4-5$  существенно больше (рис. 2, б), т. е., несомненно, что разрыв образцов ПЭ с большими ММ в процессе их ориентационной вытяжки произойдет при значительно меньших  $\lambda$  по сравнению с образцами ПЭ с низкими и средними ММ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Пельцбаэр З.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2408.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Викторова Н. Л.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1302.
3. *Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф., Баулин А. А., Иванчев С. С.* Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 359.
4. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* В кн.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 154.
5. *Marikhin V. A., Mjasnikova L. P.* J. Polymer Sci. Polymer Symp. Ed., 1977, v. 58, p. 97.
6. *Adolphi K., Marikhin W. A., Mjasnikowa L. P.* Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, H. 12, S. 902.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Институт макромолекулярной  
химии Чехословацкой Академии наук,  
Прага

Поступила в редакцию  
10.II.1981

УДК 541.64:532.2

## О КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЯХ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

*Мойся Е. Г., Менжерес Г. Я., Микс Р.*

Структурные исследования сложных полиэфиров, начавшиеся в 50-х годах с работ по ПЭТФ, далее по полидекаметилентерефталату, показали, что для полимеров этого ряда характерны конформационные превращения и полиморфизм кристаллических структур [1, 2]. В последние годы внимание исследователей привлекает четвертый представитель ряда полизифиров — полибутилентерефталат (ПБТФ).

Уже первые рентгеноструктурные работы [3, 4] показали, что в вытянутой конформации макромолекул ПБТФ углы между связями фрагмента  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$  близки к таковым у ПЭТФ. Отсюда, казалось бы, можно было ожидать, что именно вытянутая конформация ПБТФ будет его стабильной формой, а соответственно  $\beta$ -кристаллическая модификация — его устойчивой кристаллической модификацией, как это имеет место у ПЭТФ. Однако оказалось [3, 4], что, напротив, у ПБТФ при обычных условиях реализуется свернутая конформация и соответственно  $\alpha$ -кристаллическая фаза. Следовательно, можно заключить что активационный барьер перехода между  $\alpha$ - и  $\beta$ -структурами невелик, а возможности сосуществования определяются как степенью стабильности рассматриваемых конформаций, так и энергетикой взаимодействия ближайших соседей в различных кристаллических формах. В принципе, в случае ПБТФ можно ожидать, что при варьировании внешних условий полиморфные кристаллические формы его будут с достаточной легкостью сменять друг друга. Представляет интерес экспериментальное исследование этого вопроса, поскольку априори непредсказуемо, какого типа вариации условий получения слоев ПБТФ могут сместить конформационное структурное равновесие. Это исследование и составляет содержание данной работы.