

12,5 нм. Стхиометрия поверхности свежего образца алюминия, по данным оже-спектроскопии, соответствует $\text{Al}_{1,4}\text{O}$.

Оценить количество In на поверхности без травления свежего препарата не удалось, для состарившегося образца на поверхности содержится 3% In, Ga в спектрах поверхности образцов не проявляется.

Зависимость проводимости композитов от содержания металла представлена на рисунке. Видно, точка переколяции сильно зависит от состава и для свежего образца сдвинута относительно состарившегося в область малых концентраций металла на 17%. Таким образом, можно предполагать, что проводимость зависит только от состава первых двух-трех поверхностных атомных слоев.

Как показано методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии в работе [4], при контакте металлов с ПВС образуется связь металла с полимером через кислород. Можно думать, что и в нашем случае происходит стравливание активных поверхностных участков порошка, при этом для состарившихся препаратов обнажается более окисленная форма частиц металла, что сказывается на положении переколяционной области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Парский А. Н. Электропроводящие полимерные материалы. М.: Химия, 1968, с. 248.
2. Саушкина Е. А., Хлыстунова Э. В., Мардашев Ю. С. В кн.: Синтез, анализ и структура органических соединений. Тула: Тульск. гос. пед. ин-т им. Л. Н. Толстого, 1981, вып. IX, с. 55.
3. Sarmurzina R. G., Sokolsky D. V. In: XXXII Meet. Internat. Soc. Electrochem. Dubrovnic, 1981.
4. Burkstrand J. M. Phys. Rev. B, 1979, v. 20, № 12, p. 4853.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.1.1984

УДК 541(24+64):539.3

СТРУКТУРА И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Ганн Л. А., Марихин В. А., Мясникова Л. П.,
Будтоб В. П., Мясников Г. Д.

Характер, размеры и степень связанности элементов надмолекулярной структуры полимера во многом определяют его прочностные свойства. Известно, что наибольшая прочность неориентированного материала обеспечивается формированием в нем мелкосферолитной, мелкокристаллической структуры, получаемой либо при глубокой закалке расплава [1, 2], либо введением в расплав зародышейобразователей [3]. Модифицировать исходную структуру можно также, варьируя молекулярные характеристики отверждаемого полимера [4–6].

Цель настоящей работы — изучение влияния ММ полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) (в диапазоне ММ, используемых в промышленности) на структурообразование при различных температурно-временных режимах кристаллизации.

Исследовали образцы ПЭВП с M_w от $62 \cdot 10^3$ до $270 \cdot 10^3$. Полидисперсность образцов была одинаковой ($M_w/M_n=5–6$). Молекулярные параметры полимера определяли методом ГПХ [7]. Исходные образцы готовили по одному из трех режимов. В пер-

вом и втором вариантах пленки толщиной 40–50 мкм прессовали из гранул исходного полимера при 433 К и мгновенно перебрасывали для закалки в холодную ванну, температуру которой поддерживали либо при 178 (первый вариант), либо 273 К (второй вариант). При изготовлении образцов по третьему режиму пленки из-под пресса предварительно переносили на 2 мин в термостатируемую жидкость при 373 К, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин. Последний режим был выбран для того, чтобы реализовать условия отверждения, близкие к промышленным.

О характере структурообразования в исследуемых пленках судили по картинам малоуглового рассеяния в поляризованном свете, получаемым на оптическом микроскопе.

Предел прочности пленок на растяжение σ_p измеряли на установке лабораторного типа при температуре жидкого азота для избежания пластической деформации образцов во время испытаний.

На рис. 1 приведена зависимость σ_p от температуры кристаллизации T_{kp} для образцов с разными ММ. Как видно, σ_p возрастает по мере уменьшения T_{kp} и с увеличением ММ для одной и той же T_{kp} .

Обратимся к результатам дифракционных исследований. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 2. Характерный четырехлепестковый вид картин светорассеяния свидетельствует о том, что практически во всех образцах (за исключением самого высокомолекулярного ПЭВП с $M_w=270 \cdot 10^3$, приготовленного по третьему режиму) при выбранных условиях отверждения формируются сферолитные структуры. Все дифрактограммы в соответствии с номенклатурой Мандельберга [8] представляют собой картины *b*-типа, что свидетельствует о несовершенстве сферолитов в исследуемых пленках. Об этом можно судить также по присутствию центрального пятна на всех дифрактограммах четырехлепесткового вида, что, как известно, обусловлено неплотной упаковкой ламелей в сферолитах [9]. Исключение составляют только образцы с $M_w=180 \cdot 10^3$, закристаллизованные по второму и третьему режимам. В них наблюдаются картины так называемого *g*-типа, характеризующегося сферически симметричным распределением интенсивности, который определяется рассеянием от структур, состоящих из палочкоподобных образований.

По положению максимума интенсивности дифрактограмм рассчитывали радиусы сферолитов R_{sf} (рис. 3).

Во всем диапазоне ММ сферолиты в пленках, полученных по третьему режиму, несколько крупнее, чем в остальных пленках. Снижение температуры закалки с 273 до 178 К не сказывается на размерах сферолитов. В то же время наблюдается измельчение сферолитной структуры с увеличением ММ в области не очень высоких ММ, но в образцах с M_w более $150 \cdot 10^3$ размер сферолитов остается неизменным. Сферолитные структуры в образцах, предварительно прогретых в течение 2 мин при 373 К, образуются не при повышенной температуре, а в момент охлаждения образцов до комнатной температуры, поскольку скорость кристаллизации при 373 К для ПЭВП недостаточно высока [9]. За 2 мин при 373 К в образце успевают сформироваться лишь зародыши сферолитной структуры, а рост самих сферолитов на этих зародышах происходит уже при высоких скоростях охлаждения. Никаких новых зародышей при охлаждении до комнатной температуры не образуется [10]. Таким образом, выдержка образца при повышенной температуре влияет только на характер нуклеации, что обеспечивает несколько больший размер сферолитов в образцах, полученных с предварительным подогревом, по сравнению со сферолитами в закаленных пленках. Сопоставляя размеры сферолитов со значениями σ_p , можно заключить, что с измельчением сферолитной структуры улучшаются прочностные свойства пленок (рис. 4). Экспериментальные

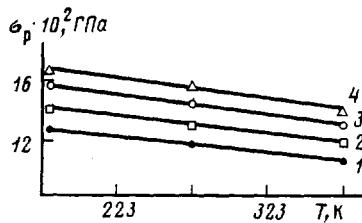


Рис. 1. Зависимости σ_p пленок от T_{kp} для образцов ПЭВП с $M_w=62 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=5,3$ (1); $M_w=103 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=6,0$ (2); $M_w=180 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=6,0$ (3); $M_w=270 \cdot 10^3$, $M_w/M_n=5,8$ (4)

Характерный четырехлепестковый вид картин светорассеяния свидетельствует о том, что практически во всех образцах (за исключением самого высокомолекулярного ПЭВП с $M_w=270 \cdot 10^3$, приготовленного по третьему режиму) при выбранных условиях отверждения формируются сферолитные структуры. Все дифрактограммы в соответствии с номенклатурой Мандельберга [8] представляют собой картины *b*-типа, что свидетельствует о несовершенстве сферолитов в исследуемых пленках. Об этом можно судить также по присутствию центрального пятна на всех дифрактограммах четырехлепесткового вида, что, как известно, обусловлено неплотной упаковкой ламелей в сферолитах [9]. Исключение составляют только образцы с $M_w=180 \cdot 10^3$, закристаллизованные по второму и третьему режимам. В них наблюдаются картины так называемого *g*-типа, характеризующегося сферически симметричным распределением интенсивности, который определяется рассеянием от структур, состоящих из палочкоподобных образований.

По положению максимума интенсивности дифрактограмм рассчитывают радиусы сферолитов R_{sf} (рис. 3).

Во всем диапазоне ММ сферолиты в пленках, полученных по третьему режиму, несколько крупнее, чем в остальных пленках. Снижение температуры закалки с 273 до 178 К не сказывается на размерах сферолитов. В то же время наблюдается измельчение сферолитной структуры с увеличением ММ в области не очень высоких ММ, но в образцах с M_w более $150 \cdot 10^3$ размер сферолитов остается неизменным. Сферолитные структуры в образцах, предварительно прогретых в течение 2 мин при 373 К, образуются не при повышенной температуре, а в момент охлаждения образцов до комнатной температуры, поскольку скорость кристаллизации при 373 К для ПЭВП недостаточно высока [9]. За 2 мин при 373 К в образце успевают сформироваться лишь зародыши сферолитной структуры, а рост самих сферолитов на этих зародышах происходит уже при высоких скоростях охлаждения. Никаких новых зародышей при охлаждении до комнатной температуры не образуется [10]. Таким образом, выдержка образца при повышенной температуре влияет только на характер нуклеации, что обеспечивает несколько больший размер сферолитов в образцах, полученных с предварительным подогревом, по сравнению со сферолитами в закаленных пленках. Сопоставляя размеры сферолитов со значениями σ_p , можно заключить, что с измельчением сферолитной структуры улучшаются прочностные свойства пленок (рис. 4). Экспериментальные

точки удовлетворительно описываются прямолинейной зависимостью $\sigma_p(R_{cf})$.

Разрыв неориентированного образца в условиях низких температур происходит по границам сферолитных образований. В таком случае можно думать, что граничные области более крупных сферолитов обладают меньшей прочностью. Прочность этих областей должна зависеть от количества проходных молекул, одновременно принимавших участие в кристаллизации двух соседних сферолитов. Количество таких молекул зависит как от ММ полимера, так и от степени переохлаждения расплава полимера при кристаллизации [11]. К тому же при увеличении размеров сферолитов увеличиваются промежутки между ними, что должно приводить к уменьшению количества проходных цепей [12] и уменьшению прочности. Аналогичным образом влияет полидисперсность: с ее увеличе-

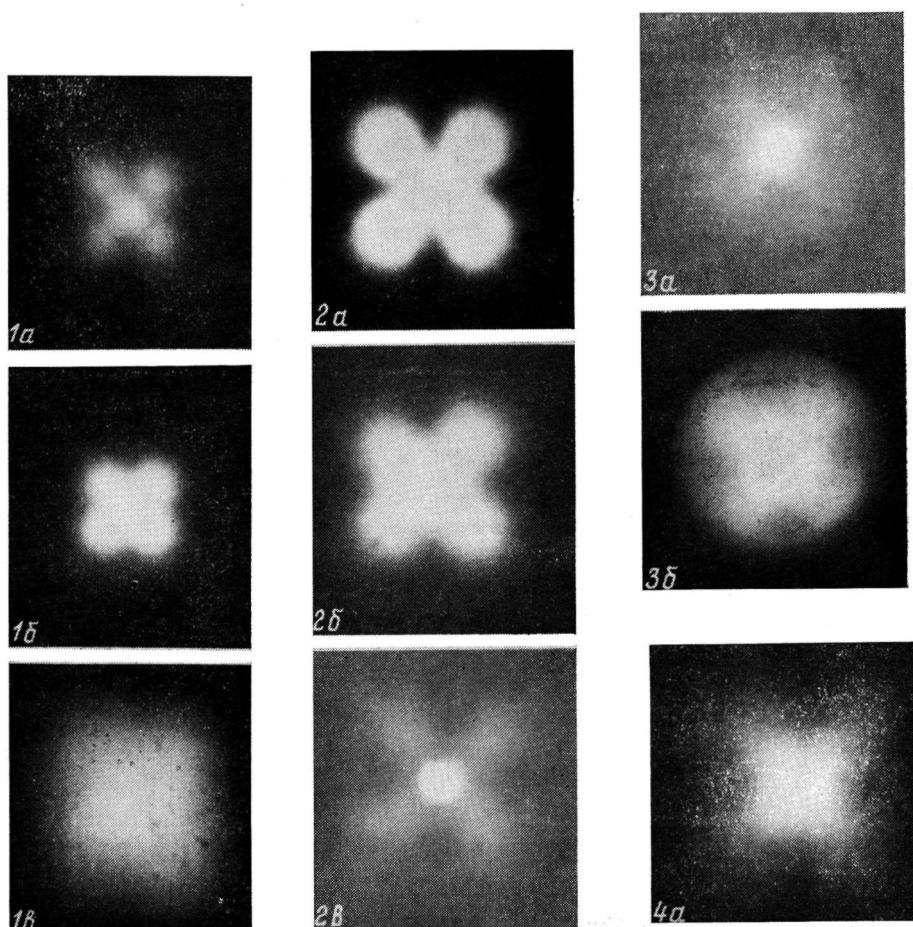


Рис. 2. Картинки малоуглового рассеяния поляризованного света от образцов ПЭВП с $M_w \cdot 10^3 = 62$ (1), 103 (2), 180 (3), 270 (4). Представлены результаты исследования образцов, полученных по первому (a), второму (b) и третьему режимам (c)

нием количество проходных цепей уменьшается [12]. Очевидно, вне зависимости от того способа, каким добиваются образования более мелких сферолитов (увеличением ММ или снижением T_{kp}), формирование мелкокристаллитной структуры влечет за собой увеличение количества молекул, связывающих отдельные сферолиты.

Интерес к морфологии и прочностным свойствам неориентированных полимеров обусловлен в заметной степени тем, что структурные и прочностные характеристики исходного неориентированного материала оказы-

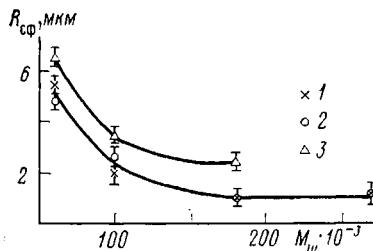


Рис. 3

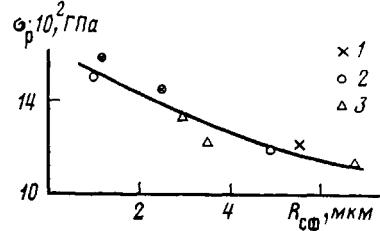


Рис. 4

Рис. 3. Изменение радиуса сферулитов пленок ПЭВП с различной ММ, отверженных по первому (1), второму (2) и третьему режимам (3)

Рис. 4. Зависимости σ_p пленок ПЭВП от радиуса сферулитов при получении образцов по первому (1), второму (2) и третьему режимам (3)

вают существенное влияние как на процесс ориентационной вытяжки, проводимой с целью упрочнения полимеров, так и на механические свойства конечного ориентированного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мясникова Л. П.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР, 1971.
2. *Марихин В. А., Мясникова Л. П., Тухватулина М. Ш.* Механика полимеров, 1972, № 6, с. 963.
3. *Соголоев Т. И.* Механика полимеров, 1965, № 1, с. 5.
4. *Adolphy K., Marichin V. A., Mjasnikova L. P.* Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, № 12, S. 902.
5. *Capaccio G., Crompton T. A., Ward J. M.* Polymer Engng Sci., 1978, v. 18, № 6, p. 533.
6. *Гани Л. А.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1983.
7. *Будтоев В. П., Пономарева Е. Л., Белгасов В. М.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2152.
8. *Mandelkern L. B.* Faraday Disc., 1979, № 68, p. 310.
9. *Джейл Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 489.
10. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979, с. 296.
11. *Glotin M., Mandelkern L.* Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1394.
12. *Будтоев В. П., Терентьева Л. М., Виноградов Е. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 368.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР
Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
19.I.1984

УДК 541.64:532.135:547.458.82

РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЦИАНЭТИЛЦЕЛЛЮЗЫ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

**Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Куценко Л. И.,
Панов Ю. Н., Френкель С. Я.**

В последние годы уделяется большое внимание исследованию полимерных систем, способных проявлять в растворах (или расплавах) жидкокристаллический порядок, поскольку сформованные из таких растворов волокна обладают высокими значениями разрывной прочности и модуля упругости, достижимыми при сравнительно небольших вытяжках. Одним из первых исследований в этой области было выполненное на ароматических полиамидах — представителях жесткоцепных полимеров. [1]. Однако больший интерес представляют поиски условий реализации жидкокристаллического состояния (ЖКС) полимеров с ограниченной жесткостью цепей, например производных целлюзы [2—4], поскольку запасы сырья для их воспроизводства неограничены.