

ществления процессов ее деструкции. Особенно эффективна последовательная радиационно-тепловая обработка, позволяющая значительно понизить поглощенную дозу, требуемую для достижения такой же глубины деструкции, что и при простой радиационной обработке. Так, например, для достижения $P_{\text{d}}=136$ ($S=6$) при радиационной обработке требуется поглощенная доза 100–110 кГр, при последовательной тепло-радиационной ~60 кГр и радиационно-тепловой ~40 кГр. Важно подчеркнуть, что с увеличением поглощенной дозы эффективность последовательной радиационной-тепловой обработки по сравнению с последовательной тепло-радиационной возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голова О. П., Крылова Р. Г. Докл. АН СССР, 1957, т. 116, № 3, с. 419.
2. Голова О. П., Крылова Р. Г., Николаева И. И. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 9, с. 1295.
3. Дмитриева О. А., Потапова Н. П., Шарков В. И. Журн. прикл. химии, 1964, т. 37, № 7, с. 1583.
4. Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974, с. 264.
5. Sakurada J., Okada T., Kaji K. J. Polymer Sci. C, 1972, № 37, p. 1.
6. Климентов А. С., Федоров Н. Е., Котельникова Н. Е., Петропавловский Г. А., Волкова Л. А., Ершов Б. Г. Журн. прикл. химии, 1981, т. 54 № 3, с. 686.
7. Ершов Б. Г., Самуйлова С. Д., Петропавловский Г. А., Васильева Г. Г. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, № 1, с. 102.
8. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. Журн. прикл. химии, 1966, т. 39, № 1, с. 268.
9. Ершов Б. Г., Комаров В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1985, т. 27, № 2, с. 132.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
4.V.1984

УДК 541.64:539.3

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКИ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО НАПЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ СДВИГУ

*Армер С. С., Дородеева Т. В., Григоров Л. Н.,
Миронов Н. А.*

Создание высоконаполненных и одновременно высокопрочных полимерных композитов методом полимеризационного наполнения [1, 2] требует решения целого комплекса научно-исследовательских задач. При этом одним из важнейших является вопрос об устойчивости полимерной оболочки на поверхности мелкодисперсных частиц неорганического наполнителя к сдвиговым усилиям, возникающим в ходе высокотемпературной переработки материала. Для равномерного распределения наполнителя в матрице, без которого не может быть достигнута высокая прочность, необходимо, чтобы полимерная оболочка минеральных частиц сохранялась при переработке. В противном случае могут быть утеряны потенциальные преимущества метода полимеризационного наполнения, а свойства материала не будут реально отличаться от свойств смесевых композиций аналогичного состава.

Поскольку в литературе отсутствует какая-либо информация по этому вопросу, цель настоящей работы заключалась в создании методики для его исследования, а также в проведении первых экспериментов с ее использованием.

Для ответа на вопрос об устойчивости полимерной оболочки минеральных частиц к высокотемпературным сдвиговым усилиям необходимо сравнить структуру полимерного покрытия частиц до и после воздействия таких усилий. Для этого можно воспользоваться методами анализа поверх-

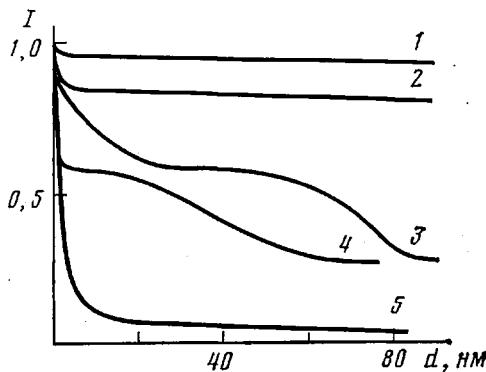


Рис. 1. Кинетика изменения интенсивности I сигнала углерода, измеряемой при послойном анализе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в зависимости от толщины d стравливаемого слоя образцов партий А (1, 3) и Б (2, 4) для частиц исходного композита (1, 2), партий, прошедших переработку (3, 4) и прошедших переработку частиц исходного туфа, не покрытого ПЭ-пленкой (5)

ности твердых тел, такими как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [3] или вторично-ионная масс-спектрометрия [4]. Наиболее ценная информация может быть получена при послойном анализе путем травления поверхности быстрыми ионами или атомами [5].

Исследовали две партии полимеризационного наполненного композита, состоящего из частиц мелкодисперсного туфа размером порядка 50 мкм, на поверхности которых с помощью катализатора Циглера – Натта была синтезирована оболочка из ПЭ. Несмотря на то, что для каждой из партий условия синтеза несколько различались, содержание полимера в них было одинаковым и составляло 16 вес.%, что соответствует средней толщине слоя ПЭ ~8 мкм.

Высокотемпературные сдвиговые усилия создавали интенсивным перемешиванием порошка композита в расплаве ПС, которое проводили в лабораторном смесителе в течение 10 мин при 455–465 К, т. е. выше температуры плавления ПЭ. Концентрация композита в расплаве составляла 4 вес.%, что обеспечивало отсутствие взаимодействия частиц композита между собой. Поэтому величина усилия сдвига на поверхности частиц зависит лишь от вязкости расплава, градиента скорости и от размеров частиц композита.

После переработки частицы композита выделяли из матрицы ПС, растворяя ее в толуоле. Как показали исследования, предельная отмыка частиц от ПС достигается при троекратной смене растворителя.

Степень закрытия поверхности частиц наполнителя полимерной пленкой определяли по интенсивности сигнала кремния, отнесенной к интенсивности его сигнала в исходном туфе. Толщину полимерного слоя и характер его распределения по поверхности туфа определяли с помощью послойного анализа, по изменению интенсивности сигнала углерода. Измерения и послойный анализ проводили на электронном спектрометре ЭС2401, оборудованном пушкой для бомбардировки диэлектрических образцов пучком атомов аргона с энергией 2 кэВ. Скорость травления поверхности слоя образца составляла 0,05 мкм/ч. Образцы для анализа готовили, впрессовывая порошкообразный материал в мягкую подложку из индия легким нажимом чистой стеклянной палочки, что обеспечивало сохранность структуры и неизменность химического состава анализируемого поверхностного слоя образца. Интерпретацию результатов проводили с учетом глубины анализируемого слоя, которая для метода фотоэлектронной спектроскопии составляет 3–5 нм [3].

Приведенные ниже результаты показывают, что различие в режиме синтеза ПЭ привело к значительному различию исходной степени покрытия частиц композита полимерами в партиях А и Б. Видно также, что переработка композита снижает этот показатель, т. е. высокотемпературный сдвиг вызывает частичное отслоение ПЭ-покрытия от поверхности неорганических частиц.

нического наполнителя.

Степень закрытия поверхности туфа полимером (в %) составляет для партии А 99,0/96,6 и для партии Б 77,0/72,0. Здесь величины в числителе относятся к исходному, а в знаменателе к переработанному в расплаве композиту.

Однако простое сопоставление этих данных не позволяет судить о количестве отслоившегося ПЭ, поскольку обнажающиеся в ходе переработки участки поверхности туфа немедленно покрываются слоем ПС, причем из-за адсорбционного взаимодействия ПС с туфом тончайший слой полимера может остаться на поверхности и после отмычки частиц композита от матрицы.

Полученная методом послойного анализа кинетика изменения интенсивности сигнала углерода в зависимости от толщины стравливаемого слоя (рис. 1) дает возможность установить структуру и толщину полимерного покрытия. Анализ характеристик слоя адсорбированного ПС проводили на образцах, полученных переработкой в расплаве и последующей отмычкой частиц исходного туфа, не покрытых ПЭ-оболочкой. Структурная интерпретация результатов послойного анализа поясняется на рис. 2. Для удобства сопоставления кривых на рис. 1 за единицу принята интенсивность сигнала углерода в начальный момент.

Неизменность углеродного сигнала на рис. 1 (кривые 1 и 2) показывает, что в исходном композите обеих партий толщина слоя ПЭ существенно превышает 0,1 мкм, что согласуется с расчетной средней толщиной 8 мкм (рис. 2, а). При воздействии высокотемпературных сдвиговых усилий толщина слоя полимера на поверхности туфа резко снижается. При этом в партии А отслоение ПЭ происходит не более чем на 10% поверхности, а сохранившийся слой ПЭ имеет толщину от 20 (на 30% поверхности) до 80 нм (на 60% поверхности), как видно из кривой 3 рис. 1 (а также рис. 2, б). Толщина слоя адсорбированного ПС составляет около 5 нм (рис. 1, кривая 5). В то же время в партии Б, имеющей значительно худшее начальное покрытие наполнителя ПЭ, его отслоение происходит на поверхности, составляющей 40% от исходного покрытия. Это означает, что ПЭ остается лишь на 45% поверхности туфа, а его слой значительно тоньше, чем в партии А, и составляет не более 40–50 нм (рис. 1, кривая 4).

Малоинтенсивный сигнал углерода, остающийся даже при длительном травлении образцов (рис. 1, кривые 3–5), связан, по-видимому, с полимером, расположенным в порах наполнителя и не несет информации о его внешней поверхности (рис. 2, в, г).

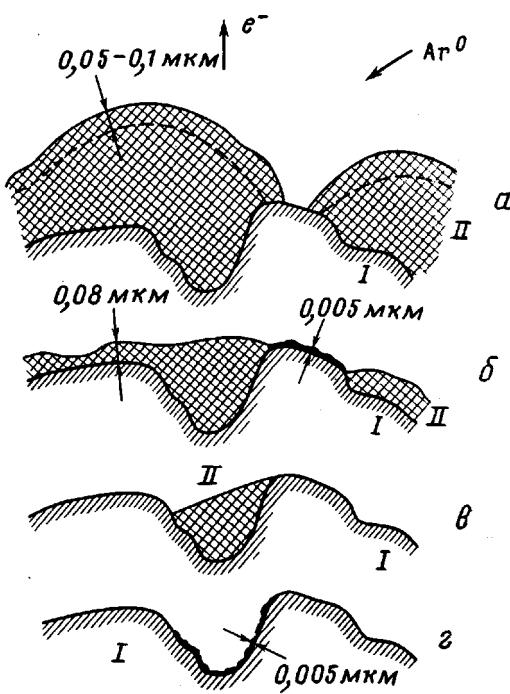


Рис. 2. Структура полимерных слоев на поверхности частиц туфа (I), ПЭ (II); жирная линия – ПС. Стрелками указаны направления движения эмиттируемых фотозелектронов и травящего пучка атомов аргона; а – поверхность частиц композита до переработки (стравливаемый слой показан штриховой линией); б – поверхность частиц композита после переработки; в и г – поверхность частиц композита и исходного туфа соответственно, прошедших переработку и длительное травление атомным пучком

Полученные результаты показывают, что условия синтеза полимерной оболочки влияют не только на степень покрытия поверхности наполнителя, но и на стойкость этой оболочки к высокотемпературным сдвиговым усилиям при переработке материала. Можно предположить также, что высокое качество исходного покрытия — существенное условие его устойчивости в процессах переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костандов Л. А., Ениколов Н. С., Дьяковский Ф. С., Новокшенова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И. А. с. 763379 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1980, № 34, с. 58.
2. Howard E. G., Lipscomb R. D., McDonald R. N., Glasar B. L., Tullock C. W., Colette L. W. Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 1981, v. 20, № 3, p. 421.
3. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, 1981.
4. Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наук. думка, 1981.
5. Танцырев Г. Д., Клейменов Н. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 649.

Научно-производственное объединение
«Норпласт»

Поступила в редакцию
5.V.1984

УДК 541.64:539.2

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД НЕМАТИК — ИЗОТРОПНЫЙ РАСПЛАВ В СИСТЕМЕ ЧАСТИЧНО ГИБКИХ МОЛЕКУЛ

Першин В.л. К., Коноплев В. А.

В статистических теориях нематических жидкких кристаллов (НЖК), хорошо описывающих ориентационное упорядочение в системе, обычно не учитываются конформационные степени свободы формирующих мезофазу частиц [1]. Однако в ряде случаев (полимерные жидкие кристаллы, парафины, липиды) экспериментальные данные показывают, что влияние гибкости молекул на фазовые превращения оказывается значительным [2, 3]. В настоящей работе предложена модель НЖК, которая позволяет учесть конформационную подвижность частиц и исследовать ее влияние на процесс ориентационного разупорядочения, происходящего в системе при повышении температуры.

Следуя работе [4], запишем гамильтониан межмолекулярного взаимодействия в виде

$$H = - \sum_{i \neq j} A_{ij} P_2(\cos \theta_{ij}) [1 - \sigma(l_i)] [1 - \sigma(l_j)] + \sum_j E(l_j), \quad (1)$$

где P_2 — полином Лежандра второго порядка; θ_{ij} — угол между длинными осями i и j молекул; A_{ij} — параметр эффективного трансляционного взаимодействия этих молекул; $\sigma(l_j)$ — параметр, характеризующий величину ориентационно-зависимой части взаимодействия, когда j молекула имеет конформацию l_j ; $E(l_j)$ — соответствующая конфигурационная энергия. Статистическую задачу в отличие от [4] будем решать в рамках вариационного принципа [5] $F \leq F_v = F_0 + \langle H - H_0 \rangle$; $F_0 = -kT \ln \text{Sp} e^{-E_0/kT}$, который позволяет определить верхнюю границу F_v свободной энергии системы F . Усреднение $\langle \dots \rangle$ проводится с пробным гамильтонианом

$$H_0 = \rho \sum_{i,\delta} (\theta_{i+\delta} - \theta_i)^2 + h \sum_j \sigma(l_j) + \sum_j E(l_j), \quad (2)$$