

группы связанной метакриловой кислоты. Наличие гидроксильных групп в стекле предполагает возможность образования адгезионной связи с карбоксилсодержащим сополимером по механизму водородной связи, причем стекло является протонодонором, так как при отрыве пленки сополимера от стекла на последнем наблюдался отрицательный остаточный заряд.

Снижение интенсивности эмиссии и излучения при введении модификаторов в БМК-5 указывает на то, что уменьшается количество адгезионно-активных групп. Очевидно, это обусловлено взаимодействием молекул модификатора с карбоксильными группами макромолекул сополимера, что исключает возможность взаимодействия карбоксильных групп полимера с гидроксильными группами стеклянной подложки.

Методом ИК-спектроскопии было обнаружено химическое взаимодействие ТО-А и слабое взаимодействие ТЛ-Х и ДЛГ-Х с метакриловой кислотой — одним из мономеров исследуемого полимера. Химический характер взаимодействия рассмотренных солей аммония с полимером подтвержден методом кондуктометрии растворов в бутилацетате.

Избыток модификаторов обеспечивает резкое снижение адгезионного взаимодействия и на втором участке: зависимости, представленные на рисунке, имеют больший наклон. Вероятно, это обусловлено образованием между полимером и подложкой прослойки модификатора, имеющего слабую адгезию к стеклу. Такая прослойка появляется при тем меньших концентрациях, чем слабее сила взаимодействия модификатора с полимером.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Дерягину и С. Н. Толстой за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1964, с. 322.
2. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 1, с. 109.
3. Dickinson J. T., Donaldson E. E., Park M. K. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 10, p. 2897.
4. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 5, с. 777.
5. Анисимова В. И., Клюев В. А., Владыкина Т. Н., Кротова Н. А., Топоров Ю. П., Дерягин Б. В. Докл АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 140.
6. Кротова Н. А., Топоров Ю. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964, с. 338.
7. Поляков А. М., Кротова Н. А. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 461.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1984

УДК 541.64 : 535.44

ОДНОМЕРНАЯ ДИФРАКЦИЯ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чвалун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А.,
Бакеев Н. Ф.

Согласно известной [1, 2] схеме строения, высокоориентированные волокна и пленки линейного ПЭ содержат в аморфных областях большое количество выпрямленных проходных макромолекул. Такие проходные макромолекулы в транс-конформации вместе с цепями, входящими в кристаллиты, могут образовывать протяженные линейные системы, продольный размер которых заметно превышает величину большого периода. Су-

ществование протяженных линейных систем в высокоориентированном ПЭ позволяет объяснить, например, факт превышения продольным размером кристаллита l_{002} величины большого периода вследствие одномерной дифракции на этих линейных системах. Увеличение количества выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях по мере роста кратности растяжения λ приводит к различному изменению степени кристалличности, измеренной разными методами, в зависимости от λ . Так, кристалличность, определенная рентгенографически, практически не изменяется при высоких λ , в то время как калориметрическая степень кристалличности и кристалличность, измеренная методом ЯМР, учитывающие наличие кристаллической и аморфной составляющих, монотонно увеличиваются с ростом λ вследствие изменения строения аморфных областей. Различное поведение ориентированных образцов ПЭ с различными λ при отжиге в свободном и изометрическом состояниях [3] также связано с особенностями строения аморфных областей. Свободный отжиг ориентированного ПЭ с невысокой кратностью растяжения $\lambda=7$ сопровождается сильным увеличением продольного размера кристаллита в результате рекристаллизации. При отжиге высокоориентированных образцов с $\lambda=25$ наряду с увеличением размеров трехмерных кристаллитов наблюдается уменьшение доли протяженных линейных систем (за счет появления в них гош-конформеров). Вследствие этого продольный размер кристаллитов при отжиге вплоть до самых высоких температур остается неизменным. Легко представить, что при увеличении температуры будет происходить релаксация выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях, что должно найти свое отражение как в изменении величины эффективного продольного размера, так и в изменении профиля и интенсивности одномерной дифракции.

Цель данной работы — изучение температурной зависимости профиля одномерной дифракции на первой и второй слоевых линиях ориентированных образцов ПЭ с кратностями растяжения $\lambda=7$ и 25.

Исследовали образцы линейного ПЭ с $M_w=3 \cdot 10^5$ и узким ММР (полидисперсность $\gamma \approx 3$). Методика приготовления образцов приведена в работе [2]. Высокотемпературные рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-1, снабженном температурной приставкой. Ошибка при поддержании и измерении температуры образца составляла $\pm 1^\circ$. Известно [4], что второй и последующие циклы нагревание — охлаждение дают близкие результаты. Поэтому один и тот же образец исследовали в двух последовательных циклах. Длительность одного полного эксперимента составляла 10–12 ч. Образцы нагревали в свободном состоянии до температур 393 и 401 К для $\lambda=7$ и 25 соответственно. Анализ фоторентгенограмм исследованных образцов показал, что при нагревании до таких температур ориентация кристаллитов практически не изменялась и дезориентированный материал отсутствовал. Эффективные продольные размеры кристаллитов определяли из интегральной полуширины рефлекса 002 согласно методике [5].

Исследовали зависимости продольного размера кристаллитов l_{002} и интегральной интенсивности рефлекса 002 от температуры (рис. 1). При нагревании наблюдали падение интенсивности рефлекса и увеличение его полуширины. Было оценено влияние тепловых колебаний атомов в решетке ПЭ на интенсивность рефлекса; при расчетах использовали значение характеристической температуры Дебая $\theta=227$ К [6]. Рассчитанное уменьшение интенсивности рефлекса 002 оказалось близко к экспериментальной зависимости. Тепловые колебания атомов в решетке не должны искажать формы рефлекса [7]. Возможной причиной наблюдаемого расширения рефлекса и уменьшения l_{002} является уменьшение числа протяженных линейных систем при повышении температуры из-за появления в выпрямленных сегментах проходных макромолекул гош-конформеров. Так как в высокоориентированном ПЭ ($\lambda=25$) таких систем больше, падение эффективного продольного размера кристаллита в этих образцах происходит более заметно, чем в образце с $\lambda=7$. Отметим также, что по-

вышение температуры сопровождается смещением рефлекса 002 в сторону больших углов. Рассчитанный из этого смещения коэффициент линейного термического расширения вдоль оси c равен $\beta_c = (-1 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ в температурном интервале 300–400 К.

В высокоориентированных образцах ПЭ на первой слоевой линии отчетливо наблюдается одномерная дифракция на протяженных агрегатах

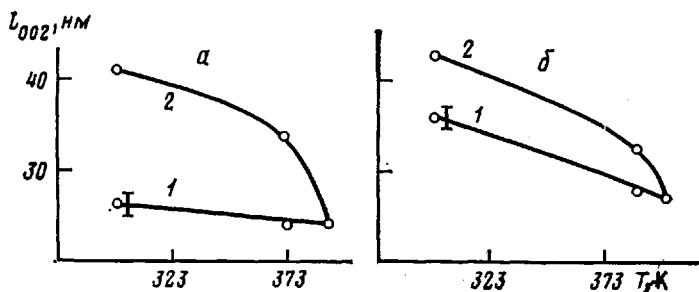


Рис. 1. Изменение продольных размеров кристаллитов l_{002} в образцах ПЭ с $\lambda=7$ (a) и 25 (б) в первом цикле нагревание – охлаждение (1 и 2 соответственно)

выпрямленных макромолекул. В меридиональной области профиль одномерной дифракции имеет сложный вид, который можно интерпретировать как наличие в нем двух составляющих. Первая — узкая компонента — отвечает рассеянию на длинных линейных системах, продольный размер которых, оцененный из линейной полуширины узкой составляющей, равен 50–60 нм. Вторая — широкая компонента — определяется рассеянием на агрегатах длиной 8–10 нм. Можно предположить, что широкой составляющей соответствуют выпрямленные проходные макромолекулы во внутрифибриллярных аморфных областях, а протяженные линейные системы состоят из последовательностей — цепи в кристаллите плюс выпрямленные проходные макромолекулы в трансконформации в аморфных областях. Необходимо отметить, что наиболее четко узкая и широкая составляющие разделяются в высокоориентированном ПЭ ($\lambda=25$).

Если наблюдаемое изменение полуширины рефлекса 002 при повышении температуры обусловлено изменением вклада одномерной дифракции на протяженных линейных системах в профиль рефлекса, то наиболее отчетливо изменения дифракции должны проявиться на первой слоевой линии, где отсутствуют рентгенографические рефлексы. Действительно, при повышении температуры до 388 К наблюдали сильное уменьшение интенсивности и изменение профиля одномерной дифракции в меридиональной области. На рис. 2, 3 приведено распределение интенсивности дифракции на меридиане в образцах с $\lambda=7$ и $\lambda=25$ при различных температурах. Интенсивность заметно уменьшалась при повышении температуры и наблюдалось смещение углового положения максимума в случае больших углов. Рассчитанный из этого смещения коэффициент $\beta_c = -(-3 \pm 1) \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Отметим близость значений β_c , рассчитанных из смещения рефлекса 002 и максимума одномерной дифракции при увеличении температуры. Интенсивность уменьшалась сильней в образце с $\lambda=25$. Если разделение дифракции на две составляющие справедливо, то полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. При повышении температуры уже до 373 К резко падает интенсивность узкой компоненты, и при температуре выше 393 К она полностью исчезает. Менее значительные изменения дифракции в образце с $\lambda=7$ объясняются малым вкладом узкой составляющей. Увеличение температуры сопровождалось изменениями ее широкой составляющей. По мере роста температуры на-

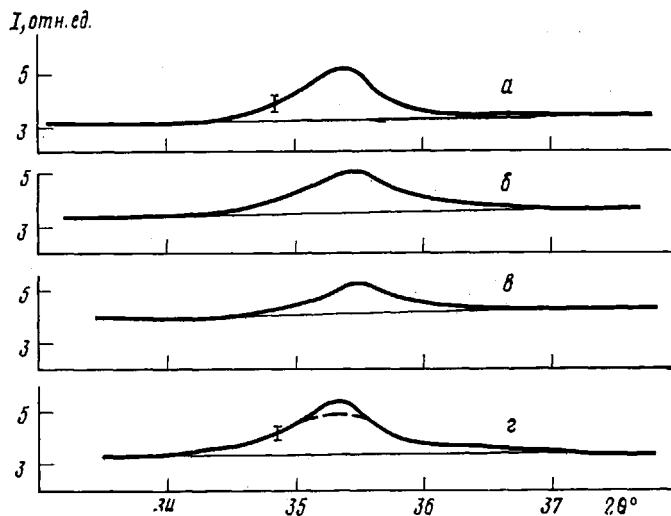


Рис. 2. Профиль одномерной дифракции в образце ПЭ с $\lambda=7$ при 298 (a), 373 (b) и 393 К (c); d — охлаждение до 298 К. Здесь же и на рис. 3 вертикальный отрезок — статистическая ошибка измерения интенсивности

блюдалось монотонное падение интенсивности широкой компоненты, однако это падение невелико ($\sim 30\%$).

При охлаждении до комнатной температуры интенсивность одномерной дифракции частично восстанавливалась: после первого цикла нагревания — охлаждение образца $\lambda=25$ она составляла примерно 70% от исходной величины. При этом интенсивность узкой компоненты восстанавливалась лишь до 50%, а широкая составляющая — до 80% от исходного значения интенсивности. Полуширина узкой компоненты после цикла

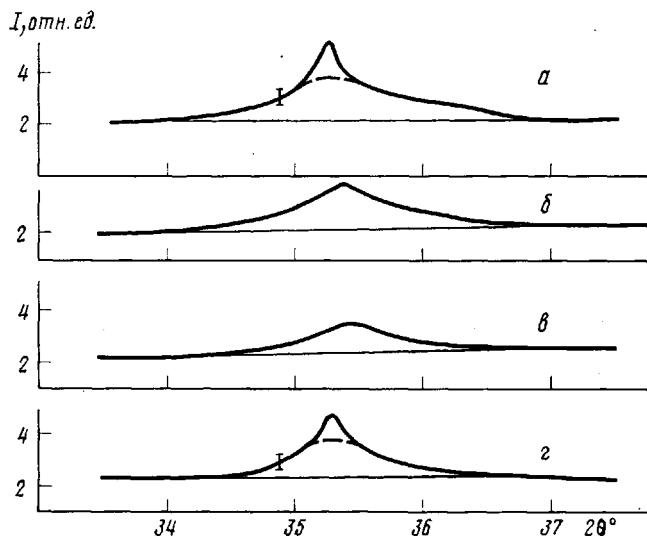


Рис. 3. Профиль одномерной дифракции на первой слоевой линии в образце ПЭ с $\lambda=25$ при 298 (a), 388 (b), 401 К (c); d — охлаждение до 298 К

нагревание — охлаждение практически оставалась постоянной, широкая же компонента слегка сужалась. Такие закономерности наблюдались и в образце с $\lambda=7$, но величины изменений интенсивности дифракции в нем

ниже. Это связано с тем, что основные изменения при повышении температуры претерпевает узкая компонента, которая в образце со сравнительно невысокой кратностью растяжения ($\lambda=7$) мала.

Обнаруженное падение эффективного продольного размера кристаллитов при повышении температуры в рамках рассматриваемой схемы строения ориентированного полимера хорошо объясняется исчезновением протяженных линейных систем (цепи кристаллитов и выпрямленные проходные макромолекулы в трансконформации в аморфных областях) вследствие появления гош-конформеров в аморфных областях. В высокоориентированном ПЭ ($\lambda=25$) количество таких линейных систем больше, а потому уменьшение l_{002} в нем значительно больше, чем в образцах ПЭ с невысокой кратностью растяжения ($\lambda=7$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Петерлин А. В кн.: Сверхвысокомодульные полимеры. Л.: Химия, 1983, с. 205.
2. Зубов Ю. А., Чевалун С. Н., Озерин А. Н., Щирец В. С., Селихова В. И., Озерина Л. А., Чичагов А. В., Аулов В. А., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 8, с. 1766.
3. Capaccio G., Clements J., Hine P. J., Ward I. M. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 9, p. 1435.
4. Зубов Ю. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ, 1976. 252 с.
5. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Щирец В. С., Озерин А. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1681.
6. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 238.
7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 604.

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

Поступила в редакцию
14.V.1984.

УДК 541.64:537.226

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ПРОБОЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ

Шуваев В. П., Сажин Б. И.

Известно [1, 2], что для многих полимерных диэлектриков в определенном интервале температур T наблюдается существенное снижение электрической прочности $E_{\text{пр}}$ с ростом T . Вопрос о механизме влияния температуры на $E_{\text{пр}}$ остается дискуссионным. Для постоянного тока разработан ряд теорий и физических моделей с целью описания зависимости $E_{\text{пр}}$ от T . Наиболее распространенной из них является теория [3] электротеплового пробоя Фока, согласно которой разрушение диэлектрика происходит вследствие разогрева его нарастающим с температурой электрическим током

$$E_{\text{пр}} = \left[\frac{8\lambda}{AL^2\gamma(T)} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \Phi(C) \quad (1)$$

$$C = \frac{\lambda_1 \sigma L}{\lambda(\lambda_1 + \sigma h)}, \quad (2)$$

где γ — удельная объемная электропроводность диэлектрика; A — параметр, определяемый из угла наклона зависимости $\ln \gamma - T$; L и h — соответственно толщина образца и электродов; λ и λ_1 — соответственно коэффициенты