

Определяющей причиной наблюдаемой большой сегментной и мономерной оптической анизотропии гребнеобразного полимера с мезогенными боковыми группами, как это было показано ранее, является взаимодействие боковых групп [3]. Совокупность молекулярных параметров ПМБ-12 позволяет установить, что молекулы исследуемого полимера имеют конформацию непротекаемого гауссова клубка. Повышенная равновесная жесткость молекулярных цепей, большой диаметр молекул, а также их оптические свойства отражают значительную внутримолекулярную упорядоченность в ПМБ-12 и определяются взаимодействием мезогенных фенилбензоатных групп. Свойства исследуемого полимера коррелируют со свойствами других термотропных гребнеобразных полимеров с мезогенными боковыми группами [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Konstantinov I. I., Sitnov A. A., Grebneva V. S., Amerik Ju. B. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 4. P. 327.
2. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
3. Жидкокристаллический порядок в полимерах/Под ред. Блюмштейна А. М., 1981. С. 89.
4. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 18, № 11. С. 859.
5. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.IX.1986

УДК 541(14+64)

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНА В ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОГО СОВМЕЩЕНИЯ

Антипов Е. М., Купцов С. А., Попов В. П.,
Павлов С. А.

Ранее установлено [1–4], что изометрическое плавление ПЭ в ориентированных композициях полимеризационного совмещения на основе ПП и ПЭ [5] сопровождается структурным переходом его цепей из орторомбической в псевдогексагональную модификацию. Доля ПЭ, претерпевающая такой переход, зависит от содержания в композиции цепей дилоксополимера ПЭ–ПП и условий ориентации.

В подобных системах температурный предел существования орторомбических кристаллитов ПЭ существенно выше (415–420 K), чем у ориентированного ПЭ как в свободном состоянии, так и в отсутствие матрицы ПП. Изометрический отжиг ориентированных пленок таких композиций при температурах $>T_{\text{пл}}$ ПЭ (в орторомбической модификации) на 20–25 K и последующее охлаждение не нарушают исходную ориентацию кристаллитов ПЭ.

Способность ПП-матрицы удерживать диспергированные в ней частицы ПЭ в ориентированном состоянии выше равновесной $T_{\text{пл}}$ ПЭ определяется характером взаимодействия макромолекул на границе раздела компонентов. Одним из способов изменения такого взаимодействия является воздействие ионизирующего излучения, при котором, как известно, происходит образование сшивок между участками цепей. Одновременно с этим наблюдается повышение дефектности кристаллитов [6]. Показано [7], что образование сшивок наиболее вероятно в граничных областях

кристаллит — аморфная прослойка, т. е. в местах повышенной дефектности кристаллитов. Естественно предположить, что в бинарных смесях ПЭ — ПП часть радиационных сшивок будет локализована в межкомпонентной границе раздела. Следовательно, воздействие облучения должно заметно усиливать связь диспергированного ПЭ с матрицей ПП. В связи со сказанным интересно проследить влияние облучения на характер плавления частиц ПЭ, диспергированных в матрице ПП.

Диспергирование ПЭ в матрицу ПП осуществляли на стадии синтеза [5] (системы К1 и К2). Все исследуемые композиции содержали 30 вес.% линейного ПЭ с $M_n=5 \cdot 10^5$ и 70 вес.% ПП с $M_n=1,5 \cdot 10^5$. Условиями синтеза в композициях можно было варьировать содержание дублончного сополимера: в системе К1 оно было минимальным и не превышало 1%, а в системе К2 — максимально по условиям синтеза, т. е. 10%. Кроме того, в последней системе вероятно присутствие статистического сополимера, содержание которого $\leq 1,5\%$.

Исходные заготовки получали в виде пластин толщиной 0,005 м прессованием при 503 К и давлении 15 МПа. Одноосную ориентацию проводили при 413 К, т. е. выше точки плавления ПЭ на несколько градусов, со скоростью $5 \cdot 10^{-3}$ м/с до 14-кратной вытяжки и охлаждали до 293 К.

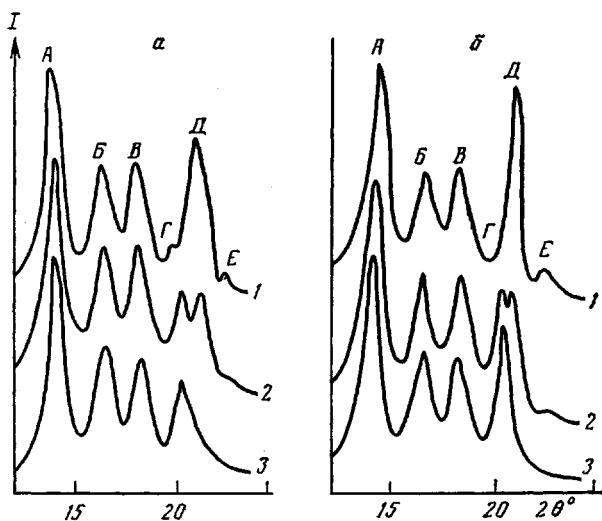


Рис. 1. Дифрактограммы ориентированной композиции ПП и ПЭ, полученной на стадии синтеза К1 с минимальным содержанием дублончного сополимера. *a* — необлученный образец при 417 (1), 420 (2) и 422 К (3); *b* — облученный образец ($D=1,0$ МГр) при 415 (1), 418 (2) и 420 К (3). *A*, *B*, *C* — экваториальные рефлексы ПП (110, 130 и 040); *D* — рефлекс (100) ПЭ с псевдогексагональной упаковкой цепей; *E*, *F* — рефлексы ПЭ с орторомбической упаковкой цепей (110 и 200).

Оrientированные образцы облучали на установке ^{60}Co γ -квантами при 293 К в запаянных стеклянных ампулах, заполненных инертным газом. Дозы облучения D не превышали 1 МГр, что обеспечивало сохранность кристаллических областей при образовании практически 100%-ной гель-фракции [8]. Кроме того, как показала экспериментальная проверка, образцы при $D > 1,5$ МГр, претерпевали разрыв в изометрических условиях при повышенных температурах.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 в режиме «на просвет» (излучение $\text{Cu} K_{\alpha}$). Монокроматизацию и фокусировку первичного пучка осуществляли с помощью изогнутого монохроматора кварца [9]. Для проведения температурных исследований использовали приставку с точностью поддержания температуры $<\pm 0,5$ К [10]. Точность определения параметров элементарных ячеек составляла $\pm 0,001$ мм.

На рис. 1 представлены типичные дифрактограммы ориентированных композиций, демонстрирующие структурный переход в кристаллитах ПЭ из орторомбической в псевдогексагональную модификацию. Долю q кристаллитов ПЭ, совершающих структурный переход, оценивали из отношения интегральных интенсивностей экваториальных рефлексов ПЭ в псевдогексагональной I_{100}^o и орторомбической $I_{110}^o + I_{200}^o$ модификациях.

Параметры структуры кристаллитов ПЭ при различных дозах облучения

Композиция	L_{002}^* , нм	D , МГр	a^0 , нм (при 293 К)	T_0 г, К	a^0/b^0	S^0 , нм ²	S^r , нм ²	ΔS , нм ²	$\alpha_{100} \cdot 10^4$, К ⁻¹
						при T_0 г			
К1	40	0	0,743	422	1,58	0,193	0,219	0,027	4,2
		0,5	0,745	420	1,59	0,194	0,217	0,024	5,2
		1,0	0,747	419	1,59	0,196	0,214	0,018	5,8
К2	35	0	0,755	415	1,62	0,194	0,220	0,026	6,4
		0,5	0,756	414	1,62	0,195	0,216	0,021	6,6
		1,0	0,760	413	1,63	0,197	0,214	0,017	6,9

* Продольные размеры кристаллитов ПЭ.

Из рис. 1 видно, что интенсивность рефлекса I_{100}^r (при условии сохранения исходной степени ориентации при возврате к 293 К), после облучения увеличивается, что свидетельствует о повышении доли цепей q , претерпевающих структурный переход. Для необлученной композиции К1 величина $q \approx 0,15$, при $D=0,5$ МГр $q=0,17$, а при $D=1$ МГр q возрастает почти вдвое $\sim 0,25$ и становится сопоставимой с величиной q для необлученной композиции К2.

Разумеется, подобные количественные оценки, сделанные по отношению величин интенсивностей экваториальных рефлексов, для ориентированных образцов носят условный характер, поскольку для корректного определения параметра q необходимо азимутальное интегрирование интенсивностей соответствующих рефлексов. Тем не менее неизменность азимутальных полуширин рефлексов ПЭ до и после отжига при повышенных температурах и одинаковая степень заданной ориентации для всех образцов делает правомерной подобную оценку величины q .

Следовательно, качественно можно утверждать, что воздействие облучения существенно повышает величину q , что, вероятнее всего, обусловлено образованием сшивок на границе раздела компонентов. При этом наблюдается закономерность: чем выше D , тем больше q . Воздействие облучения, повышающего связь диспергированного вещества с матрицей, в известном смысле аналогично введению в систему цепей дробочного сopolимера, также усиливающего взаимосвязь компонентов [1–4].

Возникновение сшивок под действием облучения, как упоминалось выше, сопровождается образованием дефектов кристаллической решетки, что приводит к смещению соответствующих рефлексов ПЭ на дифрактограммах в сторону меньших углов. В таблице приведены параметры элементарной ячейки ПЭ в К1 и К2 при различных дозах облучения. Из анализа данных следует, что параметр a^0 в исходных образцах имеет несколько большее значение в композиции К2. Это связано с наличием боковых групп в цепях ПЭ. В обеих системах с увеличением дозы облучения решетка «разрывается», параметр a^0 возрастает. В этом отношении эффекты воздействия облучения и введение боковых групп в линейную цепь ПЭ эквивалентны.

Температурные зависимости параметров a^0 и b^0 для орторомбической и a^r для псевдогексагональной модификаций ПЭ приведены на рис. 2. Видно, что параметр b^0 практически не зависит от дозы облучения и слабо меняется с ростом температуры.

Помимо увеличения параметра a^0 , с повышением дозы облучения растет и величина коэффициента линейного расширения α_{100} вдоль кристаллографического направления [100], особенно в области температур, непосредственно предшествующих точке перехода в псевдогексагональную модификацию. Величины этих коэффициентов также представлены в таблице (для ПЭ в К1 при 413 К, для ПЭ в К2 при 403 К). Величина α_{100} для

K_2 заметно больше, чем в K_1 , что, по-видимому, также связано с дефектами линейности цепи ПЭ.

Наличие дефектов в кристаллитах ПЭ неизбежно приводит к снижению температуры перехода из орторомбической в псевдогексагональную модификацию $T_{\text{ог}}$ (таблица). При этом соотношение a^0/b^0 в точке перехода, согласно работе [11] являющемуся своего рода геометрическим критерием перехода, должно сохраняться неизменным. Для облученных и необлученных образцов, как свидетельствуют данные таблицы, в пределах точности эксперимента этот параметр одинаков.

С ростом D несколько увеличивается и величина удельной площади сечения S^0 , приходящаяся на одну цепь, в базисной плоскости (001) (т. е. в плоскости, перпендикулярной оси цепи) орторомбического ПЭ. Значение S^0 определялось в предверии точки перехода $T_{\text{ог}}$ (таблица). Этот факт указывает на то, что радиационные дефекты, образовавшиеся в кристаллитах при облучении, сохраняются при нагревании вплоть до точки перехода.

Значение параметра a^r псевдогексагональной модификации позволяет рассчитать величину площади сечения молекулы S^r в плоскости (001) для данной упаковки цепей. Экстраполированные по температурным зависимостям на точку перехода $T_{\text{ог}}$ значения S^r приведены в таблице. Оказалось, что с увеличением дозы облучения a^r и S^r уменьшаются. Иными словами, в базисной плоскости при облучении повышается плотность упаковки макромолекул. Этот эффект может быть обусловлен, вероятно, сдерживающим влиянием поперечных сшивок на роторную подвижность звеньев или сегментов цепей в псевдогексагональной упаковке — явление, отсутствующее в кристаллитах с орторомбической упаковкой ПЭ-цепей.

Таким образом, в орторомбических кристаллитах ПЭ эффект наличия дефектов линейности цепи ПЭ или воздействие ионизирующего излучения приводит к увеличению параметров элементарной ячейки и снижению плотности упаковки кристаллитов. Для псевдогексагональной модификации эти два фактора действуют различно: разветвленность увеличивает параметр a^0 и снижает плотность упаковки, а облучение уменьшает a^r и увеличивает плотность упаковки цепей в базисной плоскости.

С ростом дозы облучения уменьшается и величина $\Delta S = S^0 - S^r$ в точке перехода. Учитывая, что с повышением дозы облучения возрастает и величина α_{100} , весьма вероятно, что при больших дозах облучения $T_{\text{ог}}$ будет

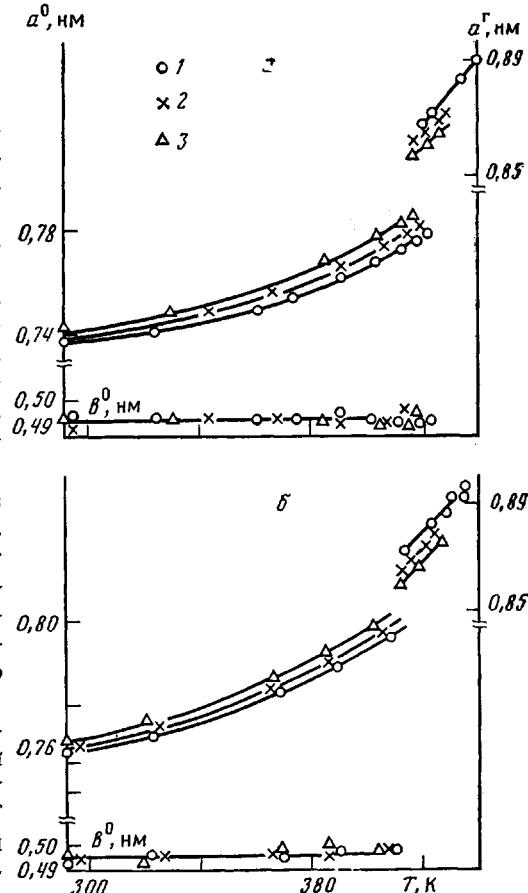


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки a^0 и b^0 для орторомбической и a^r псевдогексагональной модификации ПЭ в К1 (а) и ПЭ в К2 (б) до (1) и после облучения дозами 0,5 (2) и 1,0 МГр (3)

понижаться, а сам структурный переход происходит в отсутствие скачка удельной площади сечения цепи ПЭ. Однако экспериментально проверить это не представляется возможным, так как при $D>1,5$ МГр образец разрушается (при нагревании в изометрических условиях).

В заключение авторы выражают признательность Н. Ф. Бакееву и Ю. К. Годовскому за полезные замечания, высказанные при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А., Ремизова А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 10. С. 723.
2. Попов В. П., Купцов С. А., Антипов Е. М., Неткач Л. А. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 22. Киев, 1984. С. 10.
3. Купцов С. А., Антипов Е. М., Ремизова А. А., Попов В. П. // Коллоид. журн. 1984. Т. 47. № 4. С. 791.
4. Popov V. P., Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kuzmin N. N., Bezruk L. I., Frenkel S. Ya. // Acta Polymerica. 1985. V. 35. № 3. P. 131.
5. Попов В. П., Неткач Л. А., Давыдова Л. А., Волощин И. А., Белозеров В. В. // Пласт. массы. 1977. № 9. С. 69.
6. Loboda-Cačkovič J., Cačkovič H., Hosemann R. // Colloid and Polymer Sci. 1976. B. 252. № 2. S. 752.
7. Кузьмин Н. Н., Чебанюк С. А., Овчинников Ю. К., Лещенко С. С., Карпов В. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 102.
8. Чарлси А. Ядерное излучение и полимеры. М., 1962. С. 522.
9. Зубов Ю. А., Селихова В. И., Ширец В. С., Озерин А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
10. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Макарова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 1958.

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

Поступила в редакцию
15.IX.1986.

УДК 541.64:539.3

О ПОРОГЕ ВЛИЯНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ НА ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ В ОТСУТСТВИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Бартенев Г. М.

Механохимические процессы в полимерах, влияющие на их вязкоупругие и прочностные свойства, обычно являются следствием термоокислительной и гидролитической деструкции [1–6]. Однако механохимические превращения имеют место и в тех случаях, когда полимер находится в вакууме, инертной среде или в атмосфере, не содержащей влаги. Естественно, что для изучения термоокислительных процессов и процессов гидролиза необходимы сведения о поведении материала в отсутствие кислорода и влаги.

Анализ экспериментальных данных по вязкоупругим (вязкое течение, релаксация напряжения, динамические механические свойства) и прочностным свойствам (долговечность и прочность) свидетельствуют о том, что влияние напряжения принципиально различно для эластомеров и твердых полимеров. В эластомерах механические свойства в основном определяются межмолекулярными взаимодействиями и характеризуются процессами линейной вязкоупругости [7–10], тогда как в твердых полимерах процессы разрушения, механодеструкции и химического течения определяются природой химических связей и имеют отчетливо выраженный нелинейный характер. В этих полимерах и физические процессы (холодное течение, вынужденная высокоэластичность), связанные с преодолением межмолекулярных сил, также являются нелинейными [11].