

4. Бартенев Г. М., Савин Е. С. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 710.
5. Гиллеров В. Л., Петров В. А. // Физика твердого тела. 1983. Т. 25. № 2. С. 472.
6. Дадобаев Г., Слуцкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
7. Слуцкер А. И., Савицкий А. В., Дадобаев Г., Исманкулов К., Сидорович А. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1306.
8. Лейбфрид Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. М.-Л., 1963. 312 с.
9. Либшиц И. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 22. № 4. С. 475.
10. Чеботарев Л. В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1978. Т. 74. В. 5. С. 1920.
11. Кризоглаз М. А., Миньков А. В. // Кристаллография. 1982. Т. 27. № 5. С. 837.
12. Мелькер А. И., Михайлин А. И., Атрошенко Ю. К. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 887.
13. Слуцкер А. И., Айдаров Х. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 9. С. 1823.
14. Салганик Р. Л., Слуцкер А. И., Айдаров Х. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362.

Московский государственный
педагогический институт
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
10.X.1986.

УДК 541.64:546.26

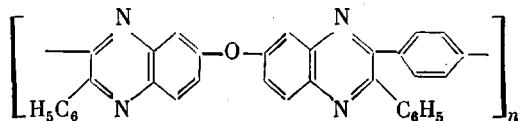
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНА, НАПОЛНЕННОГО ГРАФИТОМ

Коршак В. В., Грибова И. А., Бабчинец Т. М.,
Хорошилова Е. Г., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М.,
Гуреева Г. И., Раубах Х.

Широкое использование полимерных наполненных композиций в промышленности вызывает необходимость улучшения физико-механических характеристик этих материалов и разработки рациональной технологии их получения. Одним из путей решения задач, по-видимому, является получение композиций путем введения наполнителя непосредственно в процессе синтеза полимера, в частности при проведении реакции поликонденсации [1].

В настоящем исследовании приводятся результаты сопоставления свойств и структуры наполненных полимерных материалов, полученных с применением двух методов наполнения — традиционного механического смешения компонентов и наполнения в процессе синтеза. Объект исследования — полифенилхиноксалин (ПФХ), наполненный графитом.

Синтез ПФХ химического строения



осуществляли методом низкотемпературной поликонденсации 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола с 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксидом в среде хлороформа с катализатором метанолом [2]. Вязкость растворов используемых образцов в *m*-крезоле $\eta_{sp}^{25}=0,7-1$ дL/g, $M=(3-5)\cdot10^4$ (метод светорассеяния).

В качестве наполнителя применяли промышленный графит С-1 ОСТ (6-68-431-75). Наполнение проводили двумя методами. При механическом смешении (лаковый метод) графит пропитывали 10%-ным раствором готового полимера в хлороформе с последующим высушиванием и механическим измельчением композиции. При наполнении в процессе синтеза полимера, графит в расчетном количестве загружали непосредственно в реакционный сосуд и проводили реакцию поликонденсации по обычной методике. По окончании реакции массу переносили в чашку Петри для испарения растворителя, затем механически измельчали и высушивали в вакууме до постоянного веса.

При наполнении полимера в процессе синтеза графит использовали как без предварительной обработки, так и с предварительным ультразвуковым диспергированием в хлороформе с помощью прибора УЗДН-1. Диспергирование вели при 22 кГц в течение 5 мин в расчетном количестве хлороформа с метанолом, затем пе-

переносили сусpenзию в реакционный сосуд и проводили реакцию поликонденсации и выделение композиции по обычной методике. Содержание графита в исследуемых композициях составляло 25 вес.%.

Готовые композиции прессовали при 653 К и давлении 100 МПа. Плотность прессованных образцов определяли гидростатическим взвешиванием в изопропиловом спирте. Твердость образцов определяли на твердомере ТП-1 путем вдавливания стального шарика диаметром 5 мм под нагрузкой 250 Н по описанной методике [3]. Модуль упругости и прочность на сжатие определяли на образцах размером 4×4×6 мм на релаксометре Регеля в соответствии с ГОСТ при комнатной температуре и скорости движения нагружения 0,1 мм/мин. Структурные исследования выполнены на просвечивающем электронном микроскопе «Тесла-540» и сканирующим микроскопе «Филипс-СЭМ-505».

Результаты определения плотности и механических характеристик образцов прессованных композиционных материалов представлены в таблице. Анализ этих данных показывает, что при замене механического сме-

Свойства прессованных композиций ПФХ с 25 вес.% графита

Метод наполнения	Плотность, кг/м ³	Твердость, МПа	Прочность на сжатие, МПа	Модуль упругости, МПа
Механическое смешение	1376	200	20	1440
Наполнение в процессе синтеза				
Графит без обработки	1388	260	58	2300
Графит диспергированный	1385	290	67	3300

Примечание. Представлены средние показатели из испытаний пяти образцов.

шения компонентов получением композиций в процессе синтеза наблюдается увеличение плотности, твердости, прочности при сжатии и модуля упругости исследуемого материала. Механические характеристики возрастают в еще большей степени при использовании предварительного ультразвукового диспергирования графита при получении композиции в процессе синтеза: твердость повышается до 290 МПа, прочность — до 67 МПа, модуль упругости — до 3300 МПа.

Для получения данных о физическом строении композиционного материала сопоставлены результаты исследования образцов методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ЭМ). Оба метода дают возможность получить визуальную информацию о рельефе поверхности скола, который отражает картину разрушения материала под действием ударной нагрузки. Эта так называемая фрактографическая картина в случае композиционной системы выявляет морфологию отдельных компонентов и их взаимное расположение. В методе просвечивающей ЭМ получают микрофотографии угольно-платиновых реплик с разрешением 30–40 Å, в методе сканирующей ЭМ — микрофотографии самой поверхности скола с разрешением в нашем случае 150–200 Å. Использование двух методов ЭМ применено с целью получения детальных и корректных данных о внутренней структуре композиционного материала. Результаты представлены на рис. 1 (сканирующая ЭМ) и рис. 2 (просвечивающая ЭМ).

Как видно из рис. 1, а и 2, а, рельеф скола ненаполненного ПФХ состоит из параболических контуров, образующихся в процессе разрушения материала при пересечении первичных и вторичных трещин [4]. Геометрия такого рельефа типична для разрушения застеклованных аморфных материалов.

На микрофотографиях наполненных образцов характер скола меняется, параболические контуры исчезают, выявляется двухфазный характер системы, причем фрактографическая картина зависит от метода наполнения. Так, при механическом наполнении в рельефе скола резко выделяются контуры огранки кристаллов графита (рис. 1, б; 2, б). У композиции, полученной наполнением в ходе синтеза, рельеф скола значительно сглажен, огранка кристаллов только намечается, причем наиболее сглаженный рельеф наблюдается в том случае, когда используется предварительное ультразвуковое диспергирование графита (рис. 1, в; 2, в).

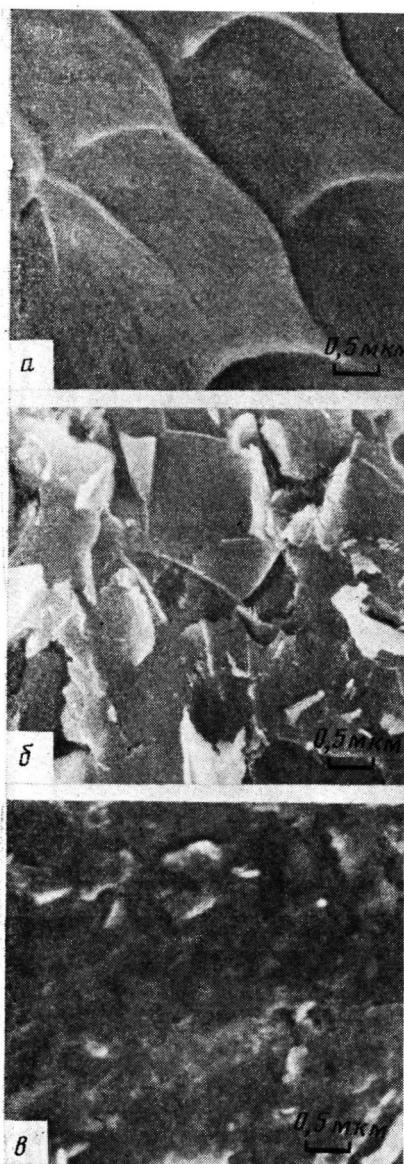


Рис. 1

Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности сколов запрессованных образцов ПФХ: *a* – ненаполненный ПФХ; *b*, *c* – ПФХ, наполненный 25 вес.% графита при механическом способе наполнения (*b*) и при наполнении в процессе синтеза полимеров (*c*)

Рис. 2. Электронные микрофотографии рецикл со сколов запрессованных образцов ПФХ: *a* – ненаполненный ПФХ; *b*, *c* – ПФХ, наполненный 25 вес.% графита при механическом способе наполнения (*b*) и при наполнении в процессе синтеза полимера (*c*)

Отличие фрактографических картин наполненного материала, полученного двумя различными методами наполнения, дает возможность полагать, что при механическом методе прочность связи полимер – наполнитель в прессованных композициях относительно понижена, в результате чего в рельефе скола более четко выявляется граница фаз в виде четкой огранки кристаллов графита. Сглаживание границы, по-видимому, свидетельствует о повышении сродства между компонентами и усилении роли когезионных сил в переходном слое. Характерно, что это явление усиливается при использовании предварительного ультразвукового диспергирования графита, которое, как известно, приводит к распаду агломератов порошка,

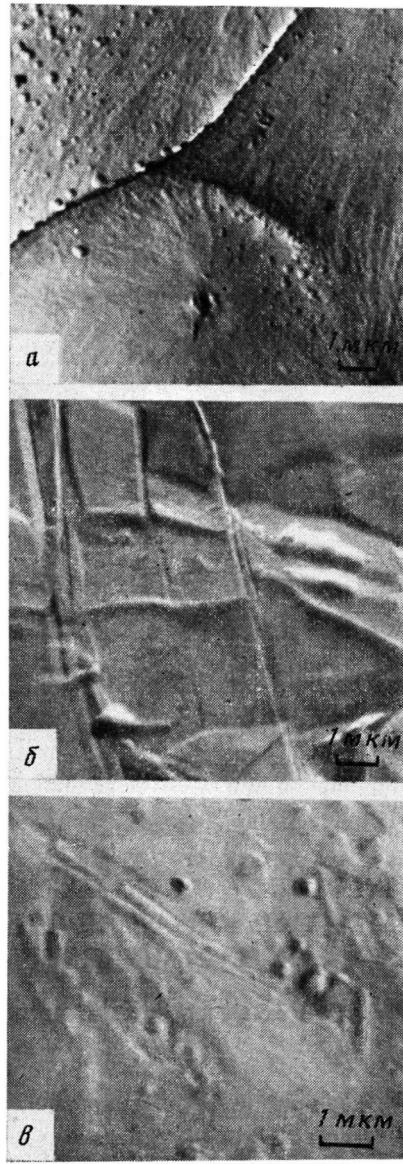


Рис. 2

раскалыванию по кристаллографическим плоскостям, развитию, очистке и активации поверхности [5]. Присутствие приготовленного таким образом наполнителя в реакционной среде должно способствовать усилению сродства компонентов композиции и приводить к повышению вклада переходного слоя на границе фаз в формирование более плотной и прочной структуры материала [6]. Это подтверждается сопоставлением фрактографических картин образцов, полученных двумя методами наполнения. Несомненно также (таблица), что улучшение механических характеристик материалов при наполнении в процессе синтеза свидетельствует об образовании более прочной связи полимер — наполнитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Грибова И. А., Кронгауз Е. С., Краснов А. П., Беломоина Н. М., Хорошилова Е. Г., Павлова С.-С. А., Тимофеева Г. И., Слонимский Г. Л., Никольский О. Г., Раубах Х., Фальк Б. // Тез. докл. X Междунар. микросимпоз. по поликонденсации. Солнечный берег, 1985. С. 75.
2. Коршак В. В., Кронгауз Е. С., Берлин А. М., Раубах Х. А. с. 483409 СССР // Б. И. 1975. № 33. С. 80.
3. Виноградов А. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР. 1975. С. 184.
4. Ravetti R. // J. Macromol. Sci. B. 1977. V. 13. № 1. P. 59.
5. Лукинович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., 1960. С. 78.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, 1972.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР

Поступила в редакцию
15.X.1986

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИЭТИЛЕНЕ С УЧЕТОМ ЕГО ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Старцев О. В., Вапиров Ю. М., Кирюшкин С. Г.,
Торсуева Е. С.

В работах [1—3] систематизированы эффекты, наблюдаемые при отжиге ПЭ вблизи температуры плавления. Установлено, что в результате частичного плавления кристаллитов и рекристаллизации при отжиге происходит переупаковка молекул, увеличивается длина складки ламели, изменяется концентрация дефектов, релаксируют внутренние напряжения и т. п. Однако анализ перечисленных изменений осложняется тем, что в большинстве работ [1—3] не учитывается и тем более не контролируется процесс термоокислительной деструкции, который может существенно влиять на указанные эффекты. В настоящей работе впервые исследована кинетика отжига ПЭ с учетом термоокисления. Цель исследований состояла в выявлении вклада окислительного фактора в совокупность изменений вязкоупругих и релаксационных свойств ПЭ при отжиге.

Отжиг пленки ПЭ низкой плотности толщиной 240 ± 5 мкм проводили в вакууме в ампулах с остаточным давлением <13 Па и в воздушной среде в течение 270 ч при 373 К. За кинетикой процесса окисления следили по поглощению кислорода и накоплению кислородсодержащих групп ($[-OH]$, $[C=O]$, $[ROOH]$) методом ИК-спектроскопии аналогично работе [4]. Степень кристалличности χ определяли по формуле

$$\chi = \frac{D_{1894}/D_{1303}}{D_{1894}/D_{1303} + 0,25},$$

где D_{1894} и D_{1303} — оптическая плотность на частотах 1894 и 1303 см⁻¹.

Для выявления структурных превращений исследовали релаксационные процессы и молекулярную подвижность образцов ПЭ на разных стадиях отжига методом акустической спектрометрии [5]. С помощью обратного крутильного маятника, ана-