

вости остаточным амидным группам, то они и будут определять уровень термостабильности полимера. Такую роль в ПМ-М играют CH_2 -группы. Известно [5], что увеличение их содержания в цепи приводит к существенному снижению термостабильности. Именно поэтому ТФФ в рассматриваемом случае оказывается неэффективным для увеличения термостабильности. Приведенные данные в свою очередь подтверждают правильность выраженной в работе [7] точки зрения на механизм стабилизации ПИ с помощью ТФФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котон М. М., Романова М. С., Лайус Л. А., Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 7. С. 1591.
2. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Петрова Е. М., Жукова Т. И., Флоринский Ф. С. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 166.
3. Адрова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида — новый класс термостойких полимеров. Л., 1968. 210 с.
4. Whang W. T., Wu S. C. // J. Polymer Sci. A. 1988. V. 26. № 10. P. 2749.
5. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида — класс термостойких полимеров. Л., 1983. 307 с.
6. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Бессонов М. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1328.
7. Лайус Л. А., Дергачева Е. Н., Маричева Т. А., Бессонов М. И., Кудрявцев В. В., Котон М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 712.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23.03.90

УДК 541.64 : 539.3

© 1990 г. О. В. Стоянов, Р. Я. Дебердеев, О. П. Шмакова,
В. П. Привалко, А. Г. Сирота, А. Г. Корчагин

СВЯЗЬ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ И ТОЛЩИНЫ ПОЛИЭТИЛЕНОВОГО ПОКРЫТИЯ

При уменьшении толщины ПЭ-покрытия ниже 0,75 мм наблюдается существенное увеличение его модуля упругости. При этом также возрастает интегральная плотность полимера при неизменной степени кристалличности. Рост модуля упругости связывается с уплотнением аморфных областей и уменьшением размеров кристаллитов в тонких пленках при постоянном объемном содержании высокомодульной фазы.

Модуль упругости E кристаллизующихся полимеров зависит от степени кристалличности x и парциальных значений модулей упругости кристаллических и неупорядоченных областей. Увеличение x путем подбора оптимальных температурных условий кристаллизации образца из расплава до настоящего времени считали основным способом повышения модуля упругости изотропного частично кристаллического полимера. Однако этот прием имеет принципиальные ограничения [1]. В то же время представляет теоретический и практический интерес возможность увеличения E путем повышения модуля упругости межкристаллических участков E_a , например, в результате кристаллизации расплава в температурной области структурной релаксации аморфной фазы полимера [1]. Повышение E наблюдалось нами также при изучении влияния толщины на свойства ПЭ-покрытия.

Использовали порошковый ПЭНП марки 16803-070 (ТУ 6-05-186-78) с вискозиметрической молекулярной массой $M_n = 2,5 \cdot 10^4$, из которого

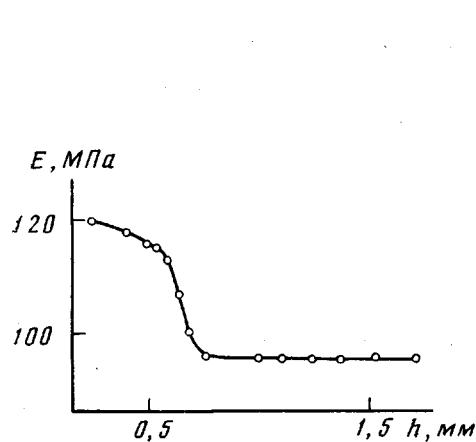


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость модуля упругости от толщины покрытия

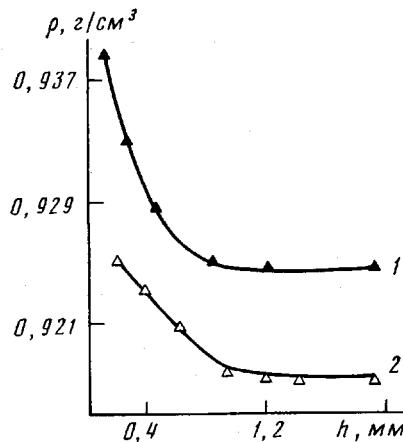


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость интегральной плотности ПЭНП от толщины покрытия при скорости охлаждения 15 (1) и 130 град/мин (2)

при 180° в течение 60 мин формировали покрытия различной толщины h на стальной подложке. Охлаждение образцов вели на воздухе при комнатной температуре со скоростью 15 град/мин, контрольные образцы охлаждали закалкой в воде со скоростью 130 град/мин. Модуль упругости E оценивали на образцах в виде лопаток стандартного размера с помощью разрывной машины при относительном удлинении образцов 3% с относительной погрешностью 5%. Методики определения плотности ρ , степени кристалличности, а также бездефектного отделения покрытия от подложки описаны ранее [2, 3].

На рис. 1 представлена зависимость E покрытия от h . Можно видеть, что при $h < 0,75$ мм наблюдается резкое повышение E от 95 МПа при $h = 0,25$ мм до 120 МПа при $h = 0,75$ мм. Как указывалось выше, величина E частично кристаллического полимера, и в частности ПЭ, коррелирует с плотностью ρ и степенью кристалличности материала [1, 4]. Однако в данном случае ρ разнотолщинных покрытий, оцененная калориметрически, остается практически постоянной (табл. 1). Плотность же пленок при уменьшении h ниже 0,7–0,8 мм резко увеличивается независимо от способа охлаждения образцов (рис. 2). Так как ρ практически не зависит от толщины покрытия, возрастание интегральной плотности возможно вследствие уплотнения аморфных областей.

Таблица 1

Влияние толщины покрытия на плотность аморфной фазы ПЭНП

Толщина, мм	Калориметрическая степень кристалличности, %	Плотность аморфной фазы, г/см³
Скорость охлаждения 15 град/мин		
0,23	41	0,895
1,0	38	0,879
1,9	39	0,879
Скорость охлаждения 130 град/мин		
0,4	39	0,874
0,9	39	0,864
1,0	40	0,862

Таблица 2
Влияние толщины покрытия на размеры кристаллитов
ПЭНП

Толщина, мм	Рентгеновская степень кристалличности, %	Размер кристаллита, Å
0,45	29	155
0,7	27	155
0,9	24	180

Ранее резкое повышение плотности пленок с уменьшением их толщины ниже 0,7—0,8 мм было обнаружено для аморфных (эпоксидных) покрытий на стекле [5]. Было показано, что эти изменения связаны с особенностями релаксации свободного объема в разнотолщинных пленках [5—7]. Очевидно, особенности релаксации свободного объема играют важную роль и для разнотолщинных образцов аморфно-кристаллического полимера.

Примечательно, что здесь имеет место эффект, также во многом объясняющий повышение E при уменьшении толщины покрытия, по-видимому, связанный с релаксацией свободного объема и формально сходный с обнаруженным, например, для вязкости суспензий: при одном и том же содержании твердой фазы вязкость растет по мере уменьшения размера частиц дисперсной фазы. Очевидно, что в данном случае играет роль эффективная толщина прослойки между частичками. Рентгенографическое исследование образцов покрытий из ПЭНП, выполненное с помощью прибора ДРОН-УМ1 с использованием $\text{Cu}K\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), фильтрованного никелем, показало, что при близких значениях рентгеновской степени кристалличности наблюдается уменьшение размера кристаллитов¹ начиная с $h = 0,7 \text{ mm}$. Результаты представлены в табл. 2.

По нашему мнению, полученные результаты можно объяснить следующим образом. Согласно кинетической теории кристаллизации Гофмана [1], увеличение степени переохлаждения расплава при изотермической кристаллизации или же увеличение скорости охлаждения в неизотермических условиях должно приводить к повышению концентрации центров зародышебразования и соответственно к уменьшению размеров кристаллитов и росту концентрации проходных цепей в межкристаллитных прослойках. В условиях неизотермической кристаллизации максимальный градиент температуры устанавливается на границе раздела металл — расплав полимера и постепенно уменьшается при переходе в более удаленные слои в силу низкой тепло- и температуропроводности расплава. Таким образом, относительное содержание мелкокристаллической структуры с повышенным содержанием проходных цепей должно закономерно расти по мере уменьшения толщины полимерного покрытия, что качественно согласуется с результатами наших экспериментов и выводами работ [9—11].

Итак, причиной повышения модуля упругости полиэтиленовых покрытий при уменьшении их толщины является увеличение вклада E_a межкристаллитных прослоек вследствие их уплотнения, а также уменьшения размера кристаллитов при практическом неизменном содержании высокомодульной кристаллической фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалко В. П. // Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1986. 240 с.
2. Дебердеев Р. Я., Шмакова О. П., Валеева Т. И., Светлаков Н. В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 3. С. 35.
3. Шмакова О. П., Степин С. Н., Дебердеев Р. Я., Светлаков Н. В. Черкассы, 1981. 5 с.—Деп. в ОНИИТЭХим 12.02.81. № 443хп.
4. Андреева И. Н., Вавилов И. И., Павлюченко Л. Н., Поляков А. В. // Пласт. массы. 1984. № 7. С. 20.

¹ Оценку степени кристалличности и размеров кристаллитов осуществляли по методикам работы [8] с погрешностью 5%.

5. Грищенко А. Е., Ручкин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН ССР. 1986. Т. 269. № 6. С. 1384.
6. Богданова Л. М., Пономарева Г. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1400.
7. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1518.
8. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. // Рентгенография полимеров. Л., 1972. 216 с.
9. Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Бакеев Н. Ф., Белов Г. П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1061.
10. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголля А. С. // Тез. докл. III Междунар. симпз. по химическим волокнам. Т. 1 (дополнительный). Калинин, 1981. С. 34.
11. Зубов Ю. А., Чвалун С. Н., Озерин А. Н., Ширец 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.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30.03.90

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

УДК 541.64 : 539.199 : 543.422.25

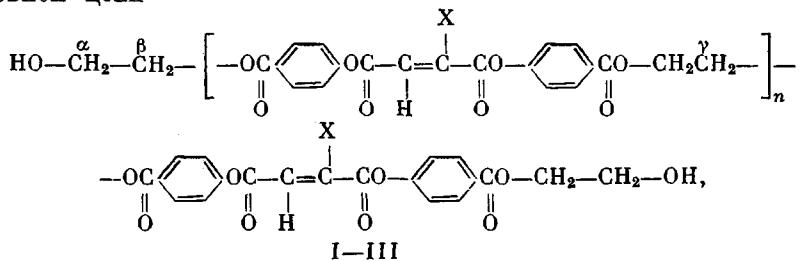
© 1990 г. В. М. Карапалова, В. А. Гиндин, В. В. Зуев,
А. И. Кольцов, С. С. Скороходов, А. С. Хачатуров

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИЭФИРАХ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫМИ РАЗВЯЗКАМИ МЕТОДОМ ЯМР

Методом спектроскопии ЯМР ^1H , ^2H и ^{13}C исследованы термотропные алкиленарomaticеские полиэфиры с мезогенными группами в основной цепи и этиленгликолевыми развязками. При комнатной температуре происходит вращение 1,4-фениленовых циклов с частотой >100 Гц и мелкомасштабные движения метиленовых групп с частотами 10^4 — 10^5 Гц. По данным ЯМР ^2H подвижность в развязке не зависит от строения мезогена, но существенно зависит от предыстории образца.

Физические свойства полимеров в твердом состоянии сильно зависят от их молекулярной подвижности. ЖК-алкиленарomaticеские полиэфиры состоят из фрагментов, подвижность которых резко отличается по частоте, амплитуде и анизотропии. С этой точки зрения информативна мультиядерная спектроскопия ЯМР, дающая сведения как структурного, так и динамического характера.

Работа посвящена исследованию методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C (естественное содержание) и ^2H (избирательно дейтерированные соединения) структуры и молекулярной подвижности в твердом состоянии алкиленарomaticеских ЖК-полиэфиров с мезогенными группами в основной цепи



где $X = \text{H}$ (I), Cl (II) и CH_3 (III).