

2. Установлено, что продукты взаимодействия ПФС с серой на различных стадиях имеют разную форму спектра ЭПР. Асимметричный спектр свидетельствует о наличии радикалов типа $-C_6H_2(CH_2CH_3)SS-$, а симметричный принадлежит радикалам типа $-C_6H_2(\overset{\cdot}{CH}_2CH_3)SS-$.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
15 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, Сб. Труды проблемных лабораторий ВУЗов по химии, физике и технологии полимеров, Изд-во МГУ, 1965.
2. В. С. Глуховской, И. И. Юкельсон, Ю. П. Черепанов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 2, 1.
3. Б. А. Догадкин, Е. Н. Гурьянова, А. А. Донцов, П. Фарка, Е. Д. Славинская, Докл. АН СССР, 181, 349, 1968.
4. Е. Ф. Козырева, Высокомолек. соед., 8, 1240, 1966.
5. В. С. Глуховской, Э. С. Костин, Высокомолек. соед., Б11, 25, 1969.
6. И. И. Юкельсон, В. С. Глуховской, Л. В. Федотова, Высокомолек. соед., Б10, 116, 1968.
7. Л. К. Слюсарский, Н. Н. Павлов, Б. А. Догадкин. Коллоидн. ж., 27, 441, 1968.
8. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
9. J. J. Windle, A. K. Wiersma, J. Appl. Polymer Sci., 8, 1531, 1964.
10. З. Н. Тарасова, М. С. Фогельсон, В. Т. Козлов, А. И. Кацлинский, М. Я. Капунов, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 4, 1204, 1962.

УДК 539.2:678.742

ДВА БОЛЬШИХ ПЕРИОДА В НЕОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

К. И. Алексеев, В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин

В структуре большинства ориентированных кристаллических полимеров обнаруживаются большие периоды размерами в несколько сот ангстрем. Рентгенографически большие периоды проявляются в виде штриха, расположенного на меридиане малоугловой текстур-рентгенограммы ориентированного образца полимера. Причиной появления большого периода является колебание плотности вдоль оси текстуры образца. Эти колебания возникают за счет чередования более плотных кристаллических и менее плотных аморфных участков вдоль полимерной фибриллы.

Гораздо более сложное положение существует в случае неориентированных полимеров. Поскольку структура в этом случае изотропна, то рентгенографически большие периоды обычно проявляются в виде одного или двух колец на малоугловой рентгенограмме. Если пользоваться законом Бульфа — Брэгга, то эти два кольца соответствуют двум большим периодам, которые обычно обозначают L_1 и L_2 [1]. L_1 — период, соответствующий внутреннему, ближайшему к центру рентгенограммы, а L_2 определяется по внешнему кольцу. Обычно внутреннее кольцо, соответствующее L_1 , значительно интенсивнее внешнего кольца, так что очень часто на малоугловой рентгенограмме имеется только одно кольцо.

Если бы эти два кольца соответствовали двум порядкам отражения от одной периодичности в структуре, то тогда между L_1 и L_2 существовало бы простое соотношение $L_1 / L_2 = 2$. Было, однако, обнаружено, что это отношение может быть больше двух и даже приближаться к трем [1].

Величины L_1 и L_2 сравнивали с толщиной ламелей-слоев, которую определяли электронно-микроскопически по репликам со скола или с поверхности различных образцов [2]. Оказалось, что в обоих случаях с толщиной ламелей хорошо коррелирует величина L_2 . В обзорной статье Гейл [3]

приходит к выводу, что толщину ламелей характеризует период L_2 . Противоположное мнение высказывается в работе Хендуса и Иллера [4].

Другая возможность объяснения «странных» поведения L_1 и L_2 связана с дифракционными расчетами. Если предположить, что центры кристаллитов распределены вдоль фибриллы статистически беспорядочно, то функция распределения центров будет несимметричной относительно среднего положения. Как показывают расчеты, в этом случае закон Вульфа — Брэгга не будет точно выполняться, и величина отношения L_1 / L_2 будет больше двух [5, 6].

Таким образом, вопрос о происхождении и структурной природе больших периодов в неориентированном полимере остается пока неясным. Очевидно, что для выяснения природы L_1 и L_2 необходимо знать, что происходит с двумя большими периодами в процессе перехода от неориентированного состояния к ориентированному.

Цель данной работы состоит в том, чтобы с помощью рентгенографии в больших и малых углах проследить изменения ориентации макромолекул и преобразования двух больших периодов, которые происходят в процессе растяжения образцов полиэтилена.

Условия эксперимента

Образцы из полиэтилена высокой плотности были изготовлены литьем под давлением. Плотность исходных образцов при 23° составляла $0,944 \text{ г/см}^3$. Образцы растягивали в камере высокого давления [7]. Диаметр рабочей части образца 4 мм, длина 10 мм. Образцы деформировали при комнатной температуре под гидростатическим давлением 500 ат. Величина остаточной деформации образцов, измеренная по удлинению рабочей части образцов, 100—150%.

Рентгеновское исследование образцов проводили на малоугловой камере [8], позволяющей одновременно получать рентгенограммы в больших и малых углах. Поскольку на малоугловых картинах интенсивности рефлексов, соответствующих L_1 и L_2 , сильно отличаются друг от друга, в кассету закладывались сразу две фотопленки. На первой (по ходу рентгеновского пучка) регистрировалось слабое, наружное кольцо L_2 (первое кольцо разрешено плохо), на второй — сильное внутреннее кольцо L_1 . Обе рентгенограммы в малых углах приведены на рис. 1.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены рентгенограммы в больших и малых углах для различных степеней деформации. Для каждой точки даны две малоугловые рентгенограммы, которые были сняты, как описано выше, и которые характеризуют внутренние и наружные кольца. На рис. 2 нарисованы схемы рентгенограмм и показано, с каких мест образца они получены.

Остановимся сначала на рентгенограммах в больших углах (рис. 1). Начальная точка соответствует неориентированному участку, и на рентгенограмме имеются только сплошные кольца (рис. 1, а). При деформации возникает промежуточная структура (рис. 1, в), которая характерна тем, что центр рефлекса 200 находится на экваторе, а рефлексы 110 и 020 расщеплены в виде четырех точек. При увеличении деформации рефлексы 110 и 020 постепенно стягиваются на экватор рентгенограммы, и промежуточная текстура превращается в обычную *c*-текстуру (рис. 1, е). Такое изменение рентгенограмм и соответствующее изменение ориентаций обычно происходит при растяжении всех образцов полиэтилена или пленок с *a*-текстурой [9, 10]. Отметим, что при получении данных образцов не удалось получить высокой степени вытяжки. Поэтому в точке е (рис. 1, е) сохранилась значительная дисперсия ориентаций кристаллитов. Обсудим теперь изменение малоугловой дифракции. Из рис. 1, 2 видно, что, хотя на малоугловой рентгенограмме имеется только два кольца, картина распределения интенсивности достаточно сложна. Рассмотрим, как преобразуется при деформации внешнее кольцо. Как видно из рис. 1, б и 2, б, это кольцо вначале превращается в эллипс, затем эллипс разрывается на экваторе и образует две длинные дуги на меридиане рис. 1, в и 2, в. При увеличении

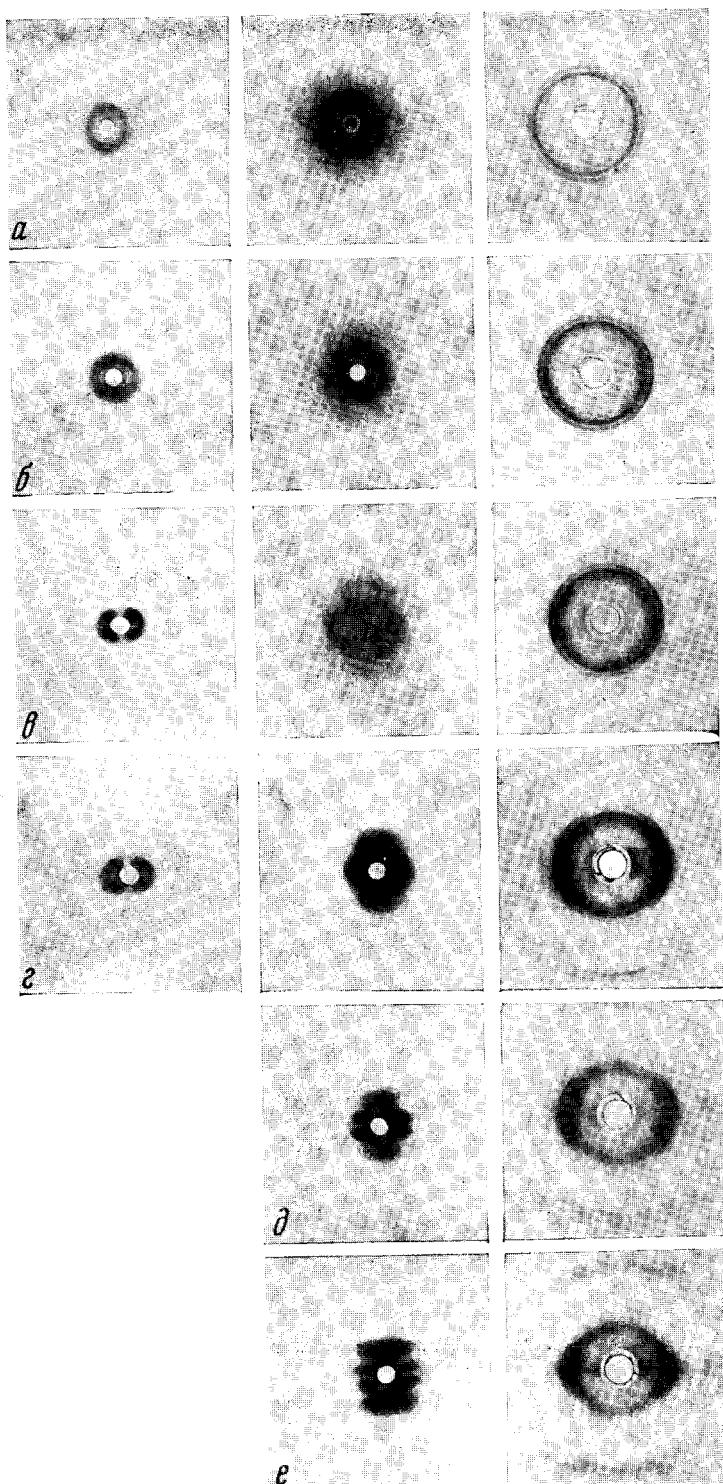


Рис. 1. Рентгенограммы в больших (справа) и малых (слева) углах с растянутого образца полистирила. Значения букв см. на рис. 2

деформации эти дуги стягиваются и превращаются в обычный меридиональный штрих, соответствующий большому периоду в с-текстуре ориентированного полимера (рис. 1, *e* и 2, *e*). Величина большого периода, соответствующего L_2 , в процессе деформации переходит к меридиональному штриху увеличивается. Если в исходном состоянии $L_2 = 140 \text{ \AA}$, то в ориентированном участке большой период $d = 210 \text{ \AA}$.

Совсем по другому при деформации ведет себя внутреннее кольцо L_1 . Вначале внутреннее кольцо также вытягивается в виде эллипса рис. 1, *b* и 2, *b*. Из рис. 1, 2 видно, что дальше внутренний эллипс разрывается, концы его втягиваются в центр, и он превращается в четыре центральных штриха со шляпками на конце. Вначале эти штрихи довольно размыты, но обла-

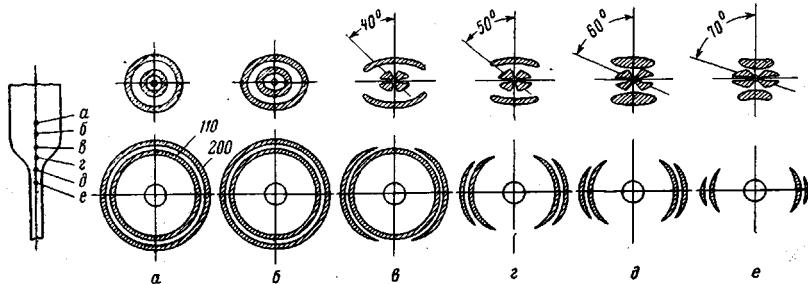


Рис. 2. Схемы рентгенограмм в больших (внизу) и малых (вверху) углах. Справа показана схема образца и точки, в которых производилась рентговская съемка

дают значительной интенсивностью (рис. 1, *e* и 2, *e*). Затем штрихи приближаются к экватору рентгенограммы, а шляпки образуют подобие четырехточки. На последней малоугловой рентгенограмме штрихи не исчезают, очевидно, из-за того, что деформация образца была недостаточной. Сравнение направлений штрихов на малоугловых рентгенограммах с направлением макромолекул, получаемых из больших углов, показывает, что штрихи приблизительно нормальны к макромолекулярным осям. Аналогичная зависимость наблюдалась при изучении перехода от *a*-текстуры к *c*-текстуре [11]. Сравнение ориентаций в больших и малых углах в этих работах [10, 11] позволило предположить, что центральные штрихи являются экваториальным рассеянием от спиральных фибрилл, а процесс ориентации заключается в выпрямлении этих фибрилл. Хотя на рентгенограммах, полученных в этой работе, все дифракционные эффекты выражены менее четко, что связано, вероятно, с ориентацией из изотропного состояния, наиболее естественное объяснение малоугловых центральных штрихов и промежуточной текстуры в больших углах заключается в том, что и в данном случае в образце имеется система спиральных фибрилл, которые расправляются при растяжении.

Выводы

1. Из рассмотрения малоугловых рентгенограмм следует, что большие периоды, соответствующие L_1 и L_2 при растяжении неориентированного полистирина, ведут себя различно. Кольцо L_2 постепенно превращается в обычный большой период, расположенный на меридиане текстур-рентгенограммы, а кольцо L_1 преобразуется в систему центральных штрихов, стягивающихся к экватору, т. е. в исходном образце, в неориентированном состоянии имеются две дифракционно-различные системы, обладающие периодами, расположенными вдоль взаимно перпендикулярных направлений.

2. Поскольку L_2 непрерывно переходит в обычный большой период в *c*-текстуре, то в процессе деформации не произошло полного разрушения исходной структуры и возникновения новой ориентированной системы

фибрилл или слоев. Наоборот, постепенное преобразование L_2 показывает, что произошло лишь частичное разрушение и ориентация тех элементов структуры, которые ответственны за появление этого периода.

Дифракционные эффекты, связанные с изменением L_1 , позволяют предположить, что при растяжении неориентированных образцов полиэтилена происходит расправление спиральных фибрилл.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Институт механики полимеров
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
17 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hendus, Ergeb. Exakt Naturwiss., 31, 331, 1959.
2. A. G. Brown, R. K. Eby, J. Appl. Phys., 35, 1156, 1964.
3. P. H. Geil, J. Polymer Sci., C13, 149, 1966.
4. K. H. Illars, H. Hendus, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 218, 56, 1967.
5. E. W. Fischer, Chr. Reinhold, J. Appl. Phys., 35, 71, 1964.
6. Д. Я. Цваники, Кристаллография, 14, 431, 1969.
7. С. Б. Айнбinder, М. Г. Лака, И. Ю. Майерс, Механика полимеров, 1965, № 1, 65.
8. В. И. Герасимов, Д. Я. Цваники, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.
9. S. L. Aggarwall, G. R. Tilley, O. J. Sweeting, J. Appl. Polymer Sci., 1, 91, 1959.
10. Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., А9, 2668, 1967.
11. М. В. Пантелеев, Д. Я. Цваники, О. Ф. Шленский, Высокомолек. соед., 8, 2060, 1966.

УДК 66.095:26:678.746

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ 2-АЛКОКСИ-5-БРОМСТИРОЛОВ

*Г. М. Погосян, Л. М. Акопян, Э. В. Ванян,
С. Г. Мацоян*

Ранее нами был синтезирован ряд 2-алкокси-5-бромстироволов [1] с целью выяснения влияния одновременного присутствия алкоксигруппы и атома брома в молекуле мономера на процесс полимеризации и на свойства образующихся полимеров.

В настоящей работе приводятся результаты полимеризации 2-метокси-, 2-этокси-, 2-пропокси-, 2-изопропокси-, 2-бутокси-, 2-амилокси-, 2-изоамилокси-5-бромстироволов в присутствии радикальных инициаторов. Полимери-

Полимеризация 2-алкокси-5-бромстироволов в присутствии 0,5 мол. % инициатора при 80°

Мономер	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера (%) при полимеризации в присутствии		Характеристическая вязкость полимера $[\eta]^*$, д.л/г	Температура стеклования, °C
		ПВ	ДАК		
2-Метокси-5-бромстирол	15	92,1	92,1	0,55	86
2-Этокси-5-бромстирол	15	77,6	77,2	0,46	80
2-Пропокси-5-бромстирол	4	—	75,5	0,25	54
2-Изопропокси-5-бромстирол	4	41,1	78,8	0,45	35
2-Бутокси-5-бромстирол	15	76,8	77,5	0,25	47
2-Амилокси-5-бромстирол	15	25,4	57,7	0,12	49
2-Изоамилокси-5-бромстирол	15	52,8	76,5	0,15	37

* Определяли для полимеров, полученных в присутствии ДАК.