

группе CN. Для хлорангидрида акриловой кислоты резонансный фактор Q_1 несколько меньше, чем Q_2 , что свидетельствует о некотором уменьшении сопряжения группы — O с двойной углерод-углеродной связью по

Cl

сравнению с сопряжением между группой CN и двойной связью.

Резонансный фактор хлорангидрида метакриловой кислоты значительно больше резонансного фактора хлорангидрида акриловой кислоты и Q_2 .

Выводы

1. Установлено, что состав сополимеров хлорангидрида акриловой кислоты и акрилонитрила при всех отношениях этих мономеров соответствует составу исходной смеси и не зависит от среды и температуры.

2. Введение метильной группы в молекулу хлорангидрида резко увеличивает реакционную способность хлорангидрида. Состав сополимера акрилонитрила с хлорангидридом метакриловой кислоты обогащен хлорангидридом и также не зависит от среды и температуры.

3. Определены константы сополимеризации для названных пар мономеров при температурах 50 и 70° в среде бензола и гексана.

4. Вычислены резонансный (Q_1) и (e_1) полярные факторы: для хлорангидрида акриловой кислоты $Q_1 = 0,47$; $e_1 = +1,20$; для хлорангидрида метакриловой кислоты $Q_1 = 1,6$; $e_1 = +1,20$.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. H. Stempel, R. P. Gross, R. P. Mariella, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 2299, 1953.
2. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, Н. М. Николаева, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
3. Т. Алfreй, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
4. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1554, 1944.
5. R. Schulz, H. Fath, W. Kerg, Makromolek. Chem., **28**, 197, 1958.
6. F. Lewis, I. Young, J. Polymer Sci., **54**, 44, 1961.
7. С. А. Ростовцева, Е. С. Роксин, А. И. Езрилев, Высокомолек. соед., **B9**, 289, 1967.
8. V. Gröbe, H. Reichert, W. Marschin, Faserforsch. und Textiltechn., **15**, 464, 1964.
9. T. Alfrey, C. C. Price, J. Polymer Sci., **2**, 101, 1947.
10. L. Young, J. Polymer Sci., **54**, 44, 1961.

УДК 541.6:678.742

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН — ЦЕРЕЗИН

P. A. Бычков, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов

Одним из перспективных методов модификации свойств полимеров является формование изделий из смеси полимеров. На процесс формования и на свойства получаемых из смеси полимеров изделий существенное влияние оказывает их совместимость, поэтому вопрос о совместимости и свойствах смесей полимеров привлекает внимание исследователей [1—3].

Как известно, совместимость полимеров с низкомолекулярными веществами применительно к явлению пластификации изучена достаточно полно. В то же время совместимость полимер — полимер практически не

исследована. В связи с этим представляло интерес изучить структурные изменения на системе, состоящей из смеси полиэтилена и его гомолога — церезина, относящегося к классу высших нормальных парафиновых углеводородов. С одной стороны, эту систему можно рассматривать как систему полимер — пластификатор, а с другой, — как модель для изучения совместимости кристаллизующихся полимеров.

Результаты опытов и обсуждение

Для исследования был взят полиэтилен фирмы «Hostalen» с характеристической вязкостью в *o*-ксилоле при 120° $[\eta] = 1,12$ и температурой плавления 121° (определенной по деполяризации света). Использовали церезин с $T_{пл} = 109^\circ$. Из смеси полиэтилена и церезина были приготовлены пленки, содержащие 8 и 25 вес.% церезина. Пленки готовили растворением смеси в *o*-ксилоле и последующим испарением растворителя на горячей поверхности.

Определение температуры плавления и кристаллизации исследуемых образцов проводили по деполяризации света с приспособлением для автоматической записи изменения степени деполяризации в зависимости от температуры [4]. Скорость изменения температуры — 1 град/мин. Кривые плавления и кристаллизации приведены на рис. 1. Для изучения структурных превращений на оптическом уровне применяли поляризационно-дифрактометрический метод исследования [5]. На микроскопе МИН-8 при 20-кратном увеличении объектива с использованием линзы Бертрана [6] получены H_+ -дифрактограммы исследуемых образцов (рис. 2). На рис. 2 также приведены обычные микроскопические изображения этих же пленок в поляризованном свете при 60-кратном увеличении объектива. Кроме того, была изучена зависимость напряжение — деформация на динамометре типа Поляни [7], приведенная на рис. 3.

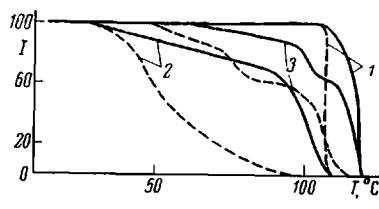


Рис. 1. Зависимость степени деполяризации света от температуры: 1 — полиэтилен; 2 — церезин; 3 — смесь 75% полиэтилена и 25% церезина; сплошные линии — плавление, пунктирные — кристаллизация

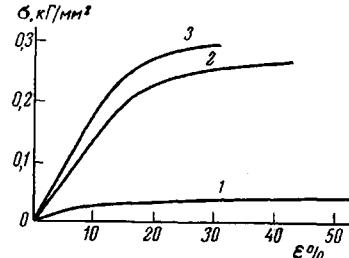


Рис. 3. Зависимость напряжение — деформация при 80° пленок полиэтилена (1); смеси 92% полиэтилена и 8% церезина (2) и смеси 75% полиэтилена и 25% церезина (3)

На кривых плавления у смеси, содержащей 25% церезина, наблюдаются две области перехода: 100 и 107° (см. рис. 1). При охлаждении этой смеси обнаруживаются области кристаллизации $85—77$ и $77—42^\circ$ *. Смещение областей плавления и кристаллизации в смеси по сравнению с исходными веществами можно объяснить допущением о молекулярной совместимости в системе полиэтилен — церезин.

Молекулярная совместимость кристаллизующихся полимеров, встречающаяся довольно редко, описана в работах [2]. Для ее реализации требуется подобие кристаллографических характеристик смешиваемых веществ и высокая равномерность распределения молекул в смеси.

Известно, что элементарная ячейка полиэтилена имеет следующие параметры: $a = 7,40$; $b = 4,93$; $c = 2,534 \text{ \AA}$, $Z = 4(\text{CH}_2)$ и тип кристалла описывается группой симметрии V_h^{16} [8], а структура всех высших нормальных парафиновых углеводородов совпадает со структурой полиэтилена [9]. Более того, химическая природа мономерных звеньев обоих веществ одинакова. Поэтому в такой системе имеются условия, благоприятствующие молекулярной совместимости.

* Для смеси с 8% церезина наблюдается температура кристаллизации 111° , а на кривых плавления — области перехода 105 и 113° .

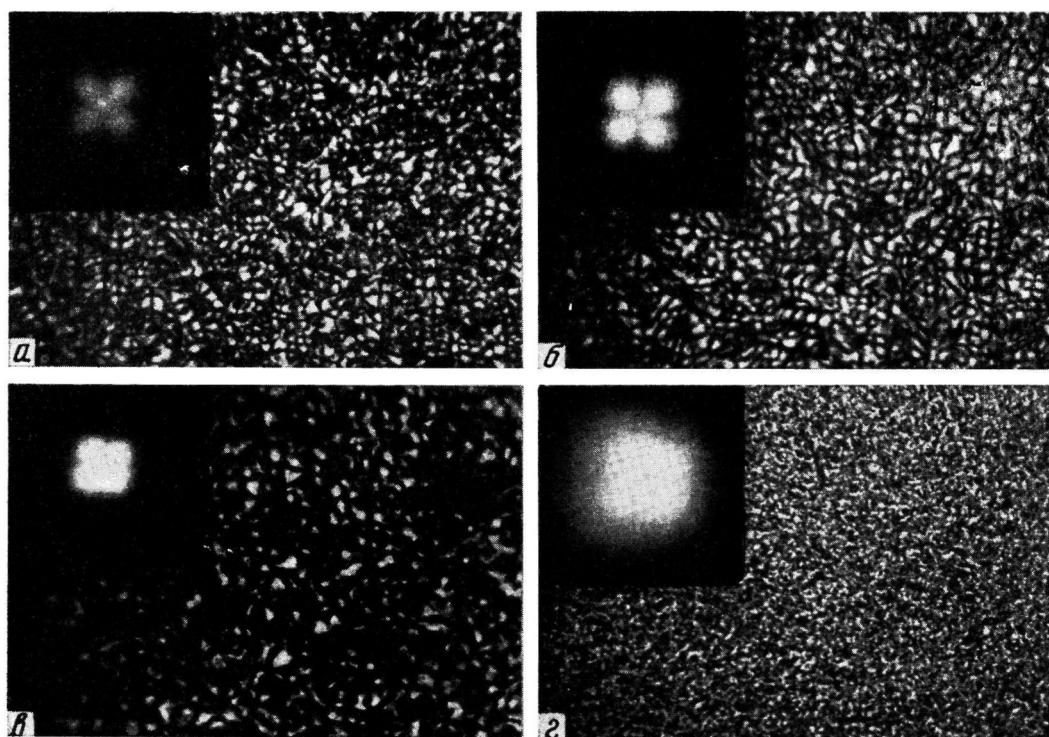


Рис. 2. Дифрактограммы и микроскопические изображения в поляризованном свете пленок полиэтилена (а); смеси 92% полиэтилена и 8% церезина (б); смеси 75% полиэтилена и 25% церезина (в) и церезина (г)

К статье Е. Л. Гальперина и др., к стр. 594

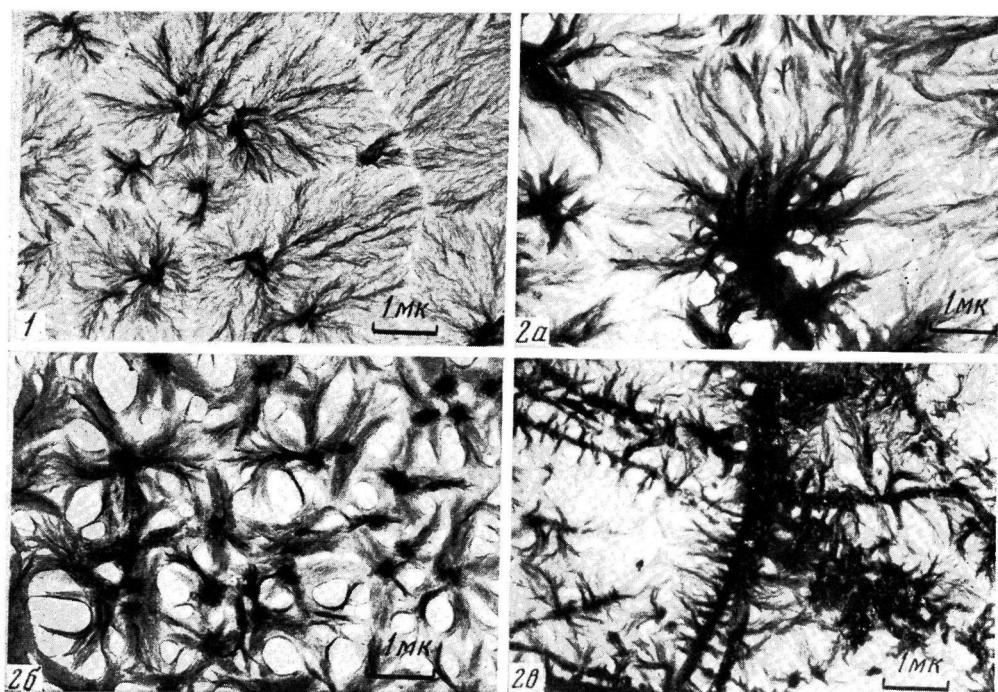


Рис. 1. Электронная микрофотография пленки ПВФ₂(Х)

Рис. 2. Электронные микрофотографии пленок ПВФ₂ (γ) различного молекулярного веса: а — $3\text{--}5 \cdot 10^5$, б — $6\text{--}9 \cdot 10^5$, в — $>10^6$

Следствием молекулярной совместимости, по-видимому, является образование смешанных изоморфных кристаллов. При образовании общих кристаллов церезин может входить в кристаллическую решетку полиэтилена без изменения размеров последней *. Некоторым подтверждением предположения об образовании смешанных кристаллов служит то, что с увеличением содержания церезина происходит увеличение модуля упругости и, соответственно, напряжений (рис. 3).

Исходя из модели Хоземана [10], можно предположить, что церезин, заполняя пустоты и другие дефекты в структуре полиэтилена, ориентируется в направлении складок и как бы создает дополнительную упорядоченность структуры. В структуре полиэтилена церезин располагается в виде вытянутых нежестко закрепленных молекул (рис. 4). Складкообразование исключается, так как молекулярный вес церезина ($C = 60$) соответствует длине молекулярной цепи 80 Å, что не достигает критической величины ≥ 100 Å [11].

Такое предположение позволяет объяснить наличие двух областей плавления и кристаллизации в этой системе. При высоких температурах, когда молекулы церезина приобретают достаточную подвижность, кристаллы полиэтилена теряют устойчивость из-за возникновения дефектов и в этом, в частности, проявляется пластифицирующий эффект церезина. Кроме того, процессу разрушения полиэтиленовых кристаллов может способствовать растворение их в расплаве церезина.

Интересные измерения удается наблюдать при изучении вторичных надмолекулярных образований — сферолитов в системе полиэтилен — церезин. Дифрактограммы и микроскопические изображения полиэтилена и церезина существенно различны (рис. 2 а, г). У полиэтилена наблюдается картина рассеяния, характерная для сферолитных образований [12], тогда как у церезина рассеивающими элементами являются агрегаты единичных кристаллов. С ростом концентрации церезина в смеси меняется характер дифрактограмм (рис. 2, а — г). При этом, если у чистого полиэтилена наблюдается сильный центральный рефлекс, то у смеси, содержащей 25% церезина, рефлекс практически не наблюдается. Исчезновение центрального рефлекса на дифрактограммах рассеяния указывает на то, что церезин служит своеобразным заполнителем «пустот» в сферолитных образованиях полиэтилена. По мере увеличения концентрации церезина в смеси размер сферолитов увеличивается.

Это, по-видимому, объясняется двумя взаимосвязанными и одновременно протекающими процессами. Присутствие церезина в полиэтилене уменьшает вязкость системы, что приводит к увеличению подвижности структурных элементов и благоприятствует росту образующихся кристаллов. С другой стороны, поскольку влияние пластификаторов на гибкость цепных молекул аналогично увеличению температуры [1], то при увеличении температуры кристаллизации критический размер зародышевой ячейки, способной к дальнейшему росту, увеличивается при одновременном уменьшении их количества [13]. Поэтому уменьшение количества центров кристаллизации также способствует увеличению размеров образующихся сферолитов.

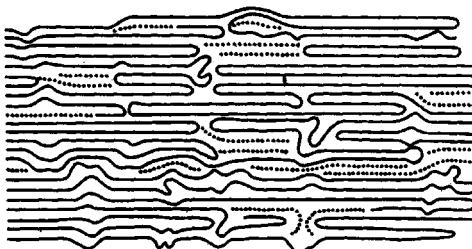


Рис. 4. Модельное представление системы полиэтилен — церезин. Сплошные линии — макромолекулы полиэтилена, пунктирные — церезина

* Рентгенограммы смесей полиэтилена и церезина не отличаются от рентгенограмм отдельных компонентов.

Рассмотренная модельная система является вполне реальной для промышленного использования при невысоком содержании церезина, поскольку понижение температуры плавления полиэтилена в присутствии церезина может оказывать благоприятное влияние на процесс переработки таких систем.

Выводы

Рассмотрена модельная система, состоящая из двух молекулярно совместимых кристаллизующихся веществ: полиэтилена и церезина. Высказано предположение о характере структуры системы полиэтилен — церезин. Отмечается, что в малых количествах церезин можно использовать в качестве пластификатора при промышленной переработке полиэтилена.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. G. Natta, J. Polymer Sci., 51, 156, 487, 1961; G. Natta, G. Allegra, J. W. Bassi, D. Sianesi, D. Caporicio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965; М. П. Зверев, Р. А. Бычков, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., Б11, 438, 1969.
3. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, Т. Ф. Костица, В. С. Клименков, Химич. волокна, 1964, № 3, 15; Р. А. Бычков, М. П. Зверев, Химич. волокна, 1966, № 2, 16; Р. А. Бычков, М. П. Зверев, Сб. Химические волокна, изд-во «Химия», 1968, стр. 288; Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Ченин-хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962.
4. J. H. Magill, Nature, 187, 770, 1960; J. H. Magill, Polymer, 3, 35, 1962.
5. Т. И. Волков, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Тезисы докл. на Межвуз. конф. по свойствам растворов, Самарканд, 1964, стр. 12; A. Plaza, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 40, 267, 1959.
6. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
7. Ю. С. Лазуркин, Р. Л. Фогельсон, Ж. техн. физики, 21, 267, 1951.
8. Ф. Х. Джейл, Полимерные моноокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
9. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1955.
10. R. Hosemann, J. Appl. Phys., 34, 25, 1963.
11. T. Kawai, Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
12. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 45, 521, 1960.
13. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, ОНТИ, 1935; Augrani, J. Chem. Phys., 7, 1103, 1939; 8, 212, 1940; 9, 117, 1941.

УДК 541.64:620.183:678.743

МОРФОЛОГИЯ СТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПОЛИМЕРА

Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, В. Ф. Миндрул,
В. К. Смирнов

В [1] было показано, что в зависимости от полярности среды, в которой осуществляется процесс полимеризации винилиденфторида (VF_2), образующийся полимер может иметь различную кристаллическую структуру (α_n или β), не зависящую от молекулярного веса полимера и обусловленную различным содержанием плоских (I) и свернутых (II) конформеров в цепях поливинилиденфторида (PVF_2). В то же время, большой период растянутых в идентичных условиях образцов PVF_2 по данным расщепления рентгеновых лучей под малыми углами зависит от молекулярного