

# ОРИЕНТАЦИЯ АМОРФНЫХ УЧАСТКОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ВЫТЯЖКЕ

*А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин*

Известно, что со степенью ориентации полимеров связаны их важнейшие физические и механические свойства. В связи с этим изучение ориентационной вытяжки полимеров представляет большой интерес. Этому вопросу посвящен целый ряд работ. В работах [1, 2] изучены закономерности ориентационной вытяжки линейных аморфных полимеров и установлена связь общей ориентации молекул с их разрывной прочностью, деформируемостью и т. д. В работе [3] показано, что в кристаллизующихся полимерах разрывная прочность связана с общей ориентацией молекул в аморфных участках. Однако хорошо известно, что аморфные участки полимеров [4] имеют сложное строение. Молекулы полимеров, расположенные в этих участках, могут иметь множество различных конформаций, каждая из которых образуется путем чередования различных поворотных изомеров. Для того чтобы понять свойства полимеров в ориентированном состоянии, необходимо изучить строение их аморфных участков. Для этой цели может быть использован метод ИК-спектроскопии, который позволяет изучать ориентацию и концентрацию полимерных молекул, расположенных в аморфных участках.

Цель данной работы — изучение ориентационного поведения различных конформаций молекул аморфных участков при вытяжке образцов полиэтилена низкого давления (ПЭНД) методом ИК-спектроскопии.

В работе Снайдера [4] очень обстоятельно изучено влияние различных конформаций молекул ПЭНД на ИК-спектры поглощения и приведены их частоты колебаний. Стейн с сотр. [5] показали возможность использования этих частот для изучения ориентации отдельных конформаций. Мы для своих исследований аморфной фазы полимера выбрали частоты колебаний, соответствующие различным конформациям молекул в аморфной фазе полимера.

Частота, $\text{см}^{-1}$	1075	1310	1352	1368	720
Конформация	$-TGT-$ *	$-GTG'$	$-GG-$	$-GTG-$	$GT_mG-$ , $m > 2$
Угол между дипольным моментом и осью молекулы, $\alpha^\circ$	90	0	0	0	90

На полосу  $720 \text{ см}^{-1}$  налагаются весьма интенсивные полосы с частотами  $720$  и  $730 \text{ см}^{-1}$ , связанные с маятниковые колебаниями  $\text{CH}_2$ -групп в кристаллических частях полимера. Известно [5], что коэффициенты поглощения этих полос одинаковы. Это обстоятельство было нами использовано для определения поглощения на частоте  $720 \text{ см}^{-1}$ , связанного с конформациями  $-GT_mG-$ ,  $m > 2$ , расположенными только в аморфных участках. С этой целью из оптической плотности поглощения на частоте  $720 \text{ см}^{-1}$  вычиталась оптическая плотность поглощения на частоте  $730 \text{ см}^{-1}$ . Полученная разность равна искомому поглощению.

### Методическая часть

Образцы для испытания вырубали из пленки ПЭНД в форме двухсторонних лопаток. Толщину их для полос 1075, 1310, 1352 и  $1368 \text{ см}^{-1} \sim 0,085 \text{ см}$ , а для частоты  $720 \text{ см}^{-1} \sim 0,005 \text{ см}$ . Вытяжку образцов производили при комнатной температуре ( $\sim 20^\circ$ ) в машине для растяжения, которую помещали в кюветное отделение ИК-спектрометра. Запись спектра производили непосредственно после вытяжки образца. Спектры записывали на дифракционном спектрометре DS-403 G и UR-10.

Факторы ориентации  $f$  рассчитывали по формулам [5]

$$\begin{aligned}
 f_{1075} &= \frac{D_{1075} - 1}{D_{1075} + 2} (-2); & f_{1310} &= \frac{D_{1310} - 1}{D_{1310} + 2} \\
 f_{1352} &= \frac{D_{1352} - 1}{D_{1352} + 2}; & f_{1368} &= \frac{D_{1368} - 1}{D_{1368} + 2} \\
 f_{720} &= \frac{D_{720} - 1}{D_{720} + 2} (-2); & f_{1894} &= \frac{D_{1894} - 1}{D_{1894} + 2} (-2),
 \end{aligned} \tag{1}$$

\*  $T$  — транс-изомер,  $G$  — гош-изомер.

где  $D = A_{\parallel}|A_{\perp}$ , а  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  — оптические плотности поглощения при направлениях электрического вектора, падающего на образец излучения параллельно и перпендикулярно направлению оси ориентации образца. Для сравнения определяли фактор ориентации кристаллов и степень кристалличности образцов на частоте  $1894 \text{ см}^{-1}$ . Под фактором ориентации понимается величина [6]

$$f = \frac{3 \overline{\cos^2 \theta} - 1}{2}, \quad (2)$$

где  $\theta$  — угол, который составляет прямая, проведенная через середины С—С-связей участка молекулы, образующего данную конформацию с направлением вытяжки.

Экстинкцию различных конформаций рассчитывали по формуле

$$KC = \frac{A_{\parallel} + 2A_{\perp}}{3d_{\parallel}}, \quad (3)$$

где  $d$  — толщина образца, см,  $K$  — коэффициент поглощения,  $C$  — число поглощающих осцилляторов, см<sup>3</sup>.

Толщину образцов измеряли на вертикальном компараторе ИЭВ-1. Степень вытяжки  $L$  определяли как отношение длины вытянутого образца  $l$  к длине невытянутого образца  $l_0$ . Степень кристалличности наших образцов, рассчитанная по интенсивности полосы  $1894 \text{ см}^{-1}$  с учетом данных работы [5], составляла 60% и во время ориентационной вытяжки не менялась.

### Результаты измерений

На рис. 1 представлены зависимости фактора ориентации от степени вытяжки для различных конформаций в аморфной фазе ПЭ. Видно, что каждая конформация ориентируется по-своему. Максимальные значения  $f$ , достижаемые отдельными участками макромолекулы в разных конформациях, различаются на большую величину — от 0,03 для конформации  $-GTG'$  до 0,73 для конформации  $-GT_mG$ ,  $m > 2$ . Последнее значение

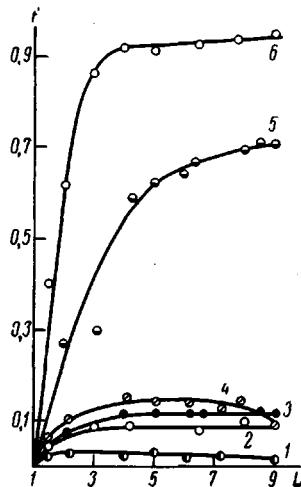


Рис. 1

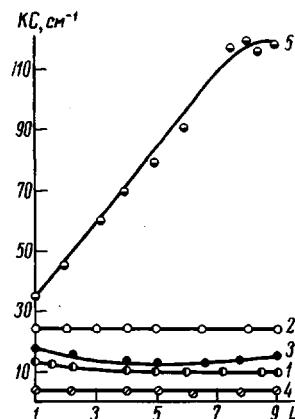


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость фактора ориентации различных конформаций молекул в аморфной фазе ПЭ от степени вытяжки:  
 1 —  $GTG'$  —, 2 —  $GTG$  —, 3 —  $GG$  —, 4 —  $TGT$  —, 5 —  $GT_mG$  —,  $m > 2$ , 6 — кристалл

Рис. 2. Зависимость экстинкции полос, соответствующих различным конформациям молекул в аморфной фазе ПЭ от степени вытяжки. Обозначения те же, что и на рис. 1

приближается к наибольшему значению фактора ориентации для кристаллов ( $f = 0,9$ — $0,95$ ). Одновременно с различными значениями  $f$ , достижаемыми разными конформациями, по-разному меняется и их концентрация в процессе ориентационной вытяжки (рис. 2). Для всех кривых рис. 1 характерно то, что  $f$  в начальный период вытяжки ( $L = 3$ — $4$ ) довольно быст-

ро растет с  $L$ , затем рост этот замедляется и наступает либо насыщение (для конформаций  $-GTG-$  и  $-GG-$ ), либо наблюдается тенденция к снижению на последних стадиях вытяжки (для  $-TGT$ ,  $-GTG'$ ). Все конформации, не содержащие вытянутых изомеров, а также содержащие менее двух таких изомеров подряд, ориентируются значительно хуже, чем конформации с большим числом *транс*-изомеров.

Из рис. 2 видно, что концентрация каждой конформации с ростом степени вытяжки  $L$  меняется по-разному. Концентрация одних конформаций ( $-GTG-$ ,  $-TGT-$ ) с ростом  $L$  практически не меняется. Концентрация других с ростом  $L$  начинает падать, затем (с  $L = 6$ ) либо наблюдается насыщение ( $-GTG'$ ), либо рост ( $-GG-$ ). Что касается концентрации конформаций  $-GT_mG-$ ,  $m > 2$ , то она непрерывно растет с увеличением  $L$ , затем при  $L = 7 - 7,5$  наступает довольно резкое замедление роста.

Изменение характера зависимости ориентаций и концентраций от степени вытяжки полимера (замедление роста ориентаций рассмотренных конформаций и концентрации  $-GT_mG-$ ,  $m > 2$ , а также некоторый рост концентрации  $-GG-$  с  $L = 6,5 - 7$ ) можно объяснить следующим образом. При вытяжке образцов полимера идут два конкурирующих процесса. С одной стороны, идет разворачивание молекул и их ориентация в направлении вытяжки, с другой — процессы релаксации, связанные, в частности, с разрывами цепей полимерных молекул. Факт появления разрывов молекулярных цепей во время вытяжки был показан в работе [7]. Мы в нашей работе также попытались обнаружить разрывы цепей в процессе ориентационной вытяжки. С этой целью проследили за экстинкцией полосы  $1379 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям  $\text{CH}_3$ -групп, расположенных на концах молекул. Из рис. 3 видно, что, начиная с  $L = 3$ , концентрация  $\text{CH}_3$ -групп непрерывно растет, это указывает на интенсивное течение разрывов молекулярных цепей и на уменьшение молекулярного веса полимера. Поэтому можно думать, что участки молекулярных цепей, расположенные близко к месту разрыва макромолекулы, имеют возможность сворачиваться и ухудшать свою ориентацию. Общий фактор ориентации аморфной фазы  $f_a$  может быть выражен через факторы ориентации различных конформаций и их концентрации следующим образом:

$$\bar{f}_a = \frac{\sum_i f_i c_i}{\sum_i c_i}, \quad (4)$$

где  $c_i$  — концентрация  $i$ -х конформаций,  $f_i$  — их факторы ориентации.

Полученные нами данные показывают, что  $f_a$  изменяется не только за счет изменения факторов ориентаций разных конформаций, но также из-за изменения их концентрации.

### Выводы

Показано, что ориентация, а также концентрация разных конформаций в процессе ориентационной вытяжки меняется различным образом. Чем больше *транс*-изомеров в конформации, расположенных подряд, тем лучше она ориентируется. Замедление роста ориентации всех конформаций и концентрации  $-GT_mG-$ ,  $m > 2$ , а также небольшой рост концентрации

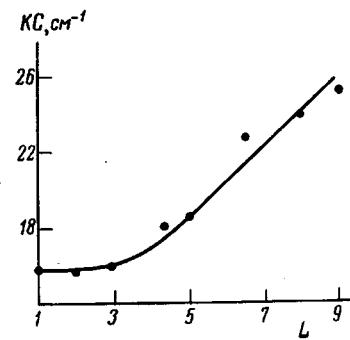


Рис. 3. Зависимость экстинкции полосы  $1379 \text{ см}^{-1}$  от степени вытяжки

$-GG$  — конформаций при больших значениях степени вытяжки объясняется прохождением релаксационных процессов, связанных с наличием разрывов молекулярных цепей во время вытяжки.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шишкин, М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Физика твердого тела, 5, 3453, 1963.
2. М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкин, Физика твердого тела, 6, 3636, 1964.
3. С. Н. Журков, И. И. Новак, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 7, 1203, 1965.
4. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
5. B. E. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.
6. И. И. Новак, В. И. Веттегрен, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
7. С. И. Велиев, Диссертация, 1970.

УДК 541.64:547.918

#### СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОГО ЭФИРА *D*-ГЛЮКОЗЫ

**Б. Назиров, Е. П. Чернева, | В. А. Каргин**

В последние годы внимание исследователей привлекают синтез и полимеризация непредельных производных углеводов. Были синтезированы виниловые и акриловые производные моносахаридов [1] и получены полимеры, обладающие свойствами, отличными от природных полисахаридов. Акриловые эфиры *D*-галактозы [2] и *D*-глюкозы [3] были получены переэтерификацией моносахарида этилакрилатом в присутствии изопропилитаната. Этерификация моносахаридов акрилоилхлоридом в присутствии третичных аминов [2] не дала положительных результатов. В данной работе была предпринята попытка синтеза акрилового эфира *D*-глюкозы действием акрилоилхлорида на ди-*O*-изопропилиденглюкозу в присутствии неорганического основания. Осуществлена полимеризация полученного мономера по радикальному механизму и гидролиз изопропилиденовых защитных групп полимера по схеме

