Возможность более широкого использования указанных распределений для исследования МВР является, как нам представляется, следствием прежде всего общезначимости принципа ограниченности роста макромолекул, положенного в основу их вывода.

Выводы

1. Дана математическая модель линейной поликонденсации, на основании которой выведены дискретные и непрерывные функции распределения макромолекул по степеням полимеризации.
2. Показано, что полученные непрерывные функции распределения достаточно хорошо аппроксимируют соответствующие дискретные функции.
3. Обсуждены вопросы практического применения полученных функций для исследования МВР продуктов реакций.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Шалтупер, Высокомолек. соед., А14, 811, 1972.
2. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1877, 1936.
3. P. J. Flory, Chem. Rev., 39, 137, 1946.
4. P. J. Flory, Principles of Polymer chemistry, Ithaka, N. Y., 1953.
5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.

УДК 541.64:620.183

О СХОДСТВЕ СТРУКТУРЫ БЛОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРИЕНТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФТОРПОЛИМЕРОВ

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

Тонкие пленки толщиной менее 1000 Å являются наиболее удобными объектами для совместного электронно-микроскопического и электронографического исследования структуры кристаллизующихся полимеров. В последние годы были изучены структурные изменения при ориентационной вытяжке таких пленок ряда полимеров: полиэтилена (ПЭ) [1—4], полиэтилентерефталата [5], полиоксиметилена [6], поливинилиденфторида ($ПВФ_2$) [7, 8] и сополимера винилиденфторида ($ВФ_2$) с тетрафторэтиленом ($П(ВФ_2-ТФЭ)$) [9].

Возникает вопрос, насколько данные, полученные при исследовании тонких пленок, могут быть использованы для описания механизма деформации и структуры ориентированных блочных образцов соответствующих полимеров? По мнению Джейла [1], многие данные, полученные при изучении деформации тонких пленок ПЭ, хорошо согласуются с результатами малоуглового рентгеновского исследования блочных образцов, что дает основание воспользоваться этими данными для объяснения механизма де-

формации блочного ПЭ. Более осторожной позиции придерживается Кабайяши [4], показавший, что имеются количественные различия в деформации тонких пленок и блочных образцов ПЭ, обусловленные разным распределением напряжений в этих образцах. Наиболее подробно данный вопрос был рассмотрен в работах Петерлина [3, 10, 11], который показал, что механизм деформации и конечная структура ориентированных блочных образцов и тонких пленок ПЭ имеют много общего. В то же время, он обнаружил, что в отличие от блочных образцов в ориентированных тонких пленках ПЭ величина большого периода d не зависит от температуры растяжения $T_р$. По нашим же данным, величина d в ориентированных тонких пленках $ПВФ_2$ [8] и П($ВФ_2$—ТФЭ) [9] зависит от $T_р$.

Следует отметить, что в рассмотренных выше работах вопрос о сходстве или различии структуры ориентированных тонких пленок и блочных образцов решался в основном качественно. Лишь в [7] была предпринята попытка количественного сравнения величины большого периода в тонких и толстых (20—30 *мк*) пленках $ПВФ_2$, подвергнутых растяжению и последующему отжигу в аналогичных условиях. Однако обработка пленок велась раздельно и все они были получены из раствора.

В данной работе приведены результаты совместного электронно-микроскопического, электронографического и рентгеновского исследований структуры ориентированных тонких пленок и блочных образцов $ПВФ_2$ и П($ВФ_2$—ТФЭ) с целью получения для них сравнительных количественных характеристик надмолекулярной структуры. Выбор этих полимеров обусловлен следующим: а) в тонких ориентированных пленках $ПВФ_2$ и П($ВФ_2$—ТФЭ) удалось наблюдать и количественно оценить большие периоды как электронно-микроскопически, так и электронографически [7—9]; б) численные значения d в этих полимерах существенно различны.

Экспериментальная часть

Использовали $ПВФ_2$, полученный путем химической полимеризации, молекулярного веса $1{,}6 \cdot 10^5$ и П($ВФ_2$ — ТФЭ) молекулярного соотношения $\sim 2{,}5 : 1$ и молекулярного веса $1—2 \cdot 10^5$. Из порошков горячим прессованием при давлении 100 *атм* и температурах 200 ($ПВФ_2$) и 190° (сополимер) готовили пластины, из которых штампом вырубали образцы в виде лопаток. Тонкие пленки обоих полимеров готовили из 0,2—0,3%-ных растворов в циклогексаноне. Образцы $ПВФ_2$ растягивали при 125° в печи, температура которой поддерживалась постоянной с точностью +2°; образцы П($ВФ_2$ — ТФЭ) — при комнатной температуре. Кратность вытяжки всех образцов ~ 4. Растянутые пленки и блочные образцы отжигали в закрепленном состоянии совместно в печи при 158 ($ПВФ_2$) и 140° П($ВФ_2$ — ТФЭ) в течение 5 час. и затем охлаждали вместе с печью. Методики растяжения и отжига тонких пленок и исследования их в электронном микроскопе в различных режимах (электронно-микроскопическом и электронографическом в больших и малых углах) даны в [7—9]. Аппаратура и методики рентгеновского исследования блочных образцов в больших и малых углах описаны в [12].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Сравним сначала вид дифракционных картин тонких пленок и блочных образцов исследуемых полимеров (рис. 1) и морфологию (рис. 2) соответствующих образцов П($ВФ_2$—ТФЭ), дающих более четкую электронно-микроскопическую картину, чем образцы $ПВФ_2$.

Из рис. 1, *а* видно, что блочные образцы $ПВФ_2$ содержат в основном кристаллиты β-формы, цепи в которых ориентированы вдоль оси вытяжки, и незначительное количество α-кристаллитов. На электронограммах тонких пленок (рис. 1, *б*) интенсивность рефлексов α-формы, как правило, еще ниже. Известно [12], что соотношение кристаллитов обеих форм в $ПВФ_2$ определяется температурой и степенью вытяжки. Тот факт, что оно существенно не отличается в рассматриваемых образцах уже до некоторой сте-

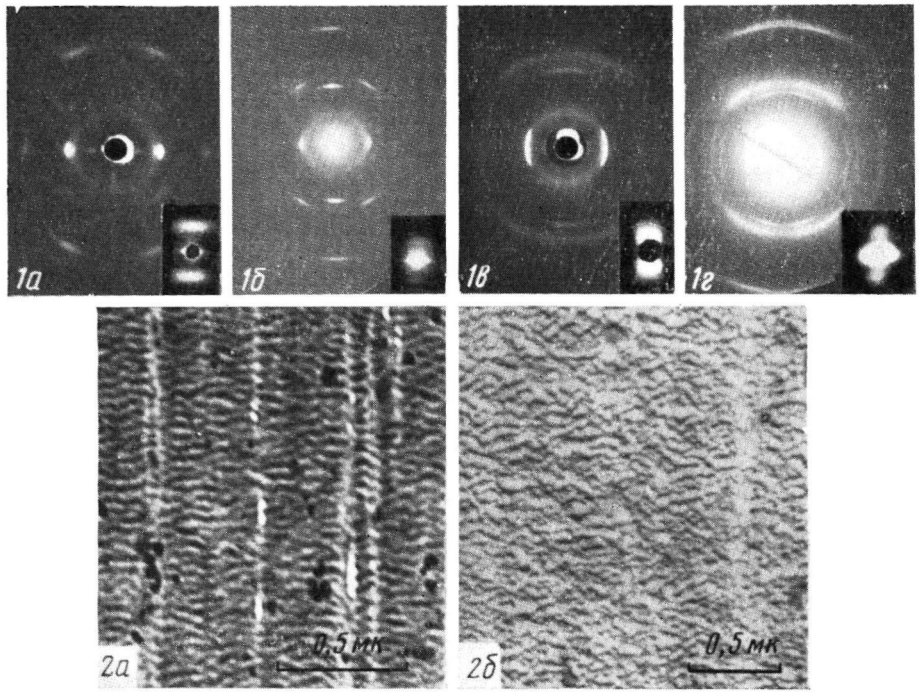

Рис. 1. *а* — Рентгенограммы блочного образца; *б* — электронограммы тонкой пленки $ПВФ_2$ в больших и малых углах; *в, г* — то же для $П(ВФ_2 — ТФЭ)$. Растяжение на 400% при 125 (*а, б*) и 20° (*в, г*); отжиг 5 час. при 158 (*а, б*) и 140° (*в, г*)

Рис. 2. Электронные микрофотографии тонкой пленки (*а*) и реплики с блочного образца $П(ВФ_2 — ТФЭ)$ (*б*). Растяжение на 400% при 20°; отжиг 5 час. при 140°

пени указывает на сходство процесса ориентационной вытяжки в блочных образцах и тонких пленках $ПВФ_2$. Вид малоуглового рефлекса на электроно- и рентгенограммах исследованных образцов $ПВФ_2$ (штрих на меридиане) также одинаков.

Большие периоды и размеры кристаллитов ориентированных образцов $ПВФ_2$ и сополимера $П(ВФ_2 - ТФЭ)$

Образец	Характеристика надмолекулярной структуры	$ПВФ_2$	$П(ВФ_2—ТФЭ)$
Тонкие пленки	$d_{эг}$	119±5	360±25
	$d_{эм}$	100—140	380±20
	$L_{эм}$	60—80	220±20
Блочные образцы	$d_р$	132±3	420±20
	c } H_2	120	375
	a } H_2	78	230
	c } H_1	141	490
	a } H_1	99	310
	$L_р$	75	160

Аналогичное совпадение дифракционных картин на рентгено- и электронограммах в больших и малых углах наблюдается и для $П(ВФ_2—ТФЭ)$ (рис. 1, *в*, *г*). В отличие от $ПВФ_2$ малоугловые рефлексы здесь шаровой формы, а кристаллографическая ось c и соответственно цепи наклонены относительно оси текстуры на $\sim 15°$.

Морфология тонких пленок и блочных образцов $П(ВФ_2—ТФЭ)$ в общем сходна (рис. 2) и характеризуется наличием четко выраженных ламеллей, образующих периодичность вдоль направления вытяжки. Именно такая надмолекулярная структура в виде слоев должна давать шаровые малоугловые рефлексы [13].

По положению максимума на малоугловых электроно- и рентгенограммах (рис. 1) определяли среднюю экспериментальную величину большого периода $d_{эг}$ и $d_р$. Величину большого периода в тонких пленках определяли также по электронным микрофотографиям как среднее расстояние между кристаллитами в направлении ориентации $d_{эм}$. Кроме того, на микрофотографиях измеряли среднюю толщину кристаллита — ламелли $L_{эм}$. Размер кристаллитов в блочных образцах в том же направлении $L_р$ определяли из размытия меридиональных рефлексов в больших углах. Малоугловые рентгеновские данные обрабатывали по методу Цванкина [14, 15]. Использовали две функции распределения длин аморфных прослоек вдоль оси текстуры

$$H_1 = B_1 \exp(-x/l) \quad \text{и} \quad H_2 = B_2 \exp[-B_3(x-l)^2],$$

где B_1, B_2 и B_3 — постоянные, а l — средняя длина аморфного промежутка [15]. Этим же методом с помощью градуировочных графиков определяли величину истинного большого периода c и размеры кристаллитов вдоль оси текстуры $a = c - l$.

Полученные из измерений и расчетов данные приведены в таблице (все величины даны в ангстремах). Значения $d_{эг}$ и $d_{эм}$ в тонких пленках для обоих полимеров в общем согласуются между собой. Следует отметить, что точность определения этих параметров в исследуемых полимерах неодинакова. В $ПВФ_2$ точнее можно определить $d_{эг}$, тогда как в $П(ВФ_2—ТФЭ)$ — $d_{эм}$. Из таблицы видно, что $d_р$ для обоих полимеров на 10—15% больше, чем $d_{эг}$ и $d_{эм}$. Однако если вместо $d_р$ использовать величину истинного большого периода c для функции H_2, то большие периоды в блочных образцах и тонких пленках оказываются близкими. Хорошее совпадение в этом случае наблюдается между величинами $L_{эм}$ и a (220 и 230 Å). Размеры кристаллитов, вычисленные из размытия меридиональных рефлексов $ПВФ_2$ и $П(ВФ_2—ТФЭ)$, также ближе к значениям a, полученным при использовании функции H_2.

По-видимому, причиной увеличения $d_р$ по сравнению с $d_{эг}$ и $d_{эм}$ является тот факт, что в рентгеновской дифракции от блочного образца участвует значительно большее количество кристаллитов, чем в дифракции электронов от тонкой пленки. В результате этого, за счет статистической функции

распределения происходит сдвиг малоуглового рефлекса в сторону меньших углов, что и приводит к увеличению d_p. Следует отметить, что для ПЭ в отличие от исследованных нами фторполимеров лучшие результаты дает использование функции H_1 [16].

Авторы искренне благодарны Д. Я. Цванкину за ценные замечания, сделанные им при чтении рукописи.

Выводы

Показано, что в ориентированных тонких пленках и блочных образцах $ПВФ_2$ и П($ВФ_2$—ТФЭ), подвергнутых идентичной обработке, конечная кристаллическая и надмолекулярная структуры сходны. Величины больших периодов и размеры кристаллитов в направлении оси текстуры в этих образцах совпадают при обработке малоугловых рентгеновских данных по методике, основанной на использовании статистических функций распределения.

Поступила в редакцию
28 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., **B2**, 29, 1968.
2. P. Ingram, A. Peterlin, J. Polymer Sci., **B2**, 739, 1964.
3. K. Sakaoku, A. Peterlin, Makromolek. Chem., **108**, 234, 1967.
4. K. Kabayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., **C15**, 163, 1966.
5. G. S. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., **B1**, 251, 1967.
6. K. O'Leary, P. H. Geil, Makromolek. Chem., **118**, 77, 1968.
7. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Высокомолек. соед., **Б11**, 697, 1969.
8. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, В. К. Смирнов, Высокомолек. соед., **А12**, 1949, 1970.
9. Е. Л. Гальперин, В. Ф. Миндрул, Кристаллография, **16**, 999, 1971.
10. A. Peterlin, S. Sakaoku, J. Appl. Phys., **38**, 4152, 1969.
11. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **C18**, 123, 1967.
12. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **А12**, 1254, 1970.
13. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., **А11**, 2652, 1969.
14. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 2083, 1964.
15. Д. Я. Цванкин, Диссертация, 1970.
16. Д. Я. Цванкин, Я. А. Зубов, А. И. Китайгородский, J. Polymer Sci., **C16**, 4081, 1968.

УДК 541.64:547(82+36)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ХЛОРГИДРАТОМ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА Mn^{3+}

А. Ф. Николаев, Л. Д. Ловягина, Н. В. Мейя

Сополимеризация винилацетата (ВА) с 2-метил-5-винилпиридином (МВП) изучена мало, так как эти соединения плохо сополимеризуются в присутствии обычных инициаторов радикального типа. Вычисленные нами на основании литературных данных [1] значения констант сополимеризации оказались для ВА и МВП $r_1 = 0$, $r_2 = 30$ соответственно.

Одним из перспективных способов изменения активности мономеров при сополимеризации является введение различных добавок, которые могут образовывать комплексные соединения с реакционноспособными мономерами. В работе [2] показано, что при переходе от МВП-основания к его солевой форме активность и электронная плотность двойной связи значительно меняются. Активность ВА также может быть изменена путем ком-