

**МАЛОУГЛОВАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ
ОТ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

В. И. Селихова, А. Н. Озерин, Г. П. Белов

Метод рассеяния рентгеновых лучей под малыми углами получил широкое распространение для исследования структуры ориентированных, блочных и монокристалльных образцов кристаллизующихся полимеров. Малоугловое рентгеновское рассеяние от этих образцов обычно имеет один или несколько дискретных максимумов, выделяющихся на фоне диффузного рассеяния. Порошкообразные образцы тех же полимеров дают лишь диффузное рассеяние, на два-три порядка превышающее по интенсивности диффузное рассеяние от пленок, волокон и гранулированных блочных образцов. На фоне такого диффузного рассеяния не удается выявить никаких дискретных максимумов. Поскольку наиболее вероятной причиной диффузного рассеяния являются микропустоты [1—5], можно ожидать, что при пропитке порошкообразного образца жидкостью с плотностью, близкой к плотности полимера, диффузное рассеяние существенно понизится и выявится малоугловой максимум.

В качестве объекта исследования был выбран полиэтилен (ПЭ) низкого давления с малой степенью разветвленности ($\leq 0,5$ групп CH_3 на 1000 атомов С) [6, 7]. Образцы имели средневязкостный молекулярный вес от $7 \cdot 10^4$ до $> 10^7$ ($[\eta] \geq 20$). ПЭ, полученный в процессе полимеризации, извлекали из реакционного сосуда, промывали метиловым спиртом и сушили под вакуумом при 60° . Рентгенографическое исследование под малыми углами проводили на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией первичного пучка рентгеновых лучей и с разрешением $5'$ (1000 \AA). Для пропитки порошков брали труднолетучие жидкости, в которых ПЭ не набухает при комнатной температуре: дигидрофталат (ДБФ) ($\rho = 1,045 \text{ g/cm}^3$), диэтилфталат (ДЭФ) ($\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$) и силиконовую жидкость (СЖ) ($\rho = 1,01 \text{ g/cm}^3$). Набухание проверяли на пленках, спрессованных из исследуемых порошков ПЭ. После выдерживания в указанных жидкостях в течение месяца пленки не показывали никакого увеличения в весе. Кроме того, размеры кристаллитов, вычисленные из большеугловых рентгенограмм, были одинаковыми в исходных и пропитанных порошках ПЭ. Порошки замешивали на стекле с небольшим количеством жидкости и оставляли на несколько суток при 20° . По истечении времени пастообразную массу закладывали в тонкую (5 мкм) лавсановую пленку и, слегка надавливая стеклами, придавали образцу форму плоскопараллельной пластиинки. Оптимальная толщина пластиинки, подобранныя эмпирически, составляла $0,5$ (с СЖ) и $0,8 \text{ mm}$ (с ДБФ и ДЭФ). Очень тонкая лавсановая пленка не давала заметного малоуглового рассеяния. Для сравнения часть образцов готовили из порошков, пропитанных в вакууме (10^{-4} atm). Результаты исследования пропитанных, как в вакууме, так и на воздухе, образцов ПЭ дали аналогичный результат — диффузное малоугловое рассеяние рентгеновых лучей уменьшается в несколько сотен раз, и на кривой выявляется малоугловой максимум.

Как показали контрольные опыты, интенсивность рассеяния не изменяется при выдерживании образца в течение нескольких часов в малоугловой установке (10^{-2} atm), т. е. пропитывающая жидкость не испаряется и не вытекает из образца во время съемки в вакууме. Время пропитывания образцов на воздухе меняли от нескольких часов до 30 суток, а также изучали малоугловое рентгеновское рассеяние от одного и того же образца в течение хранения. Было установлено, что в большинстве случаев диффузное рассеяние понижается до минимального значения за 15—20 час., и более длительное выдерживание ПЭ в пропитывающей жидкости не из-

меняет этого значения. Однако для порошков с плотными, компактными частицами (ПЭ с $\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$) минимум диффузного рассеяния достигается за 6–10 суток. Что касается дискретного рассеяния, то его интенсивность не изменяется в течение 20 суток пропитывания, а далее понижается очень незначительно. Этот эффект можно объяснить, по-видимому, проникновением жидкости в аморфные или дефектные прослойки между кристаллитами.

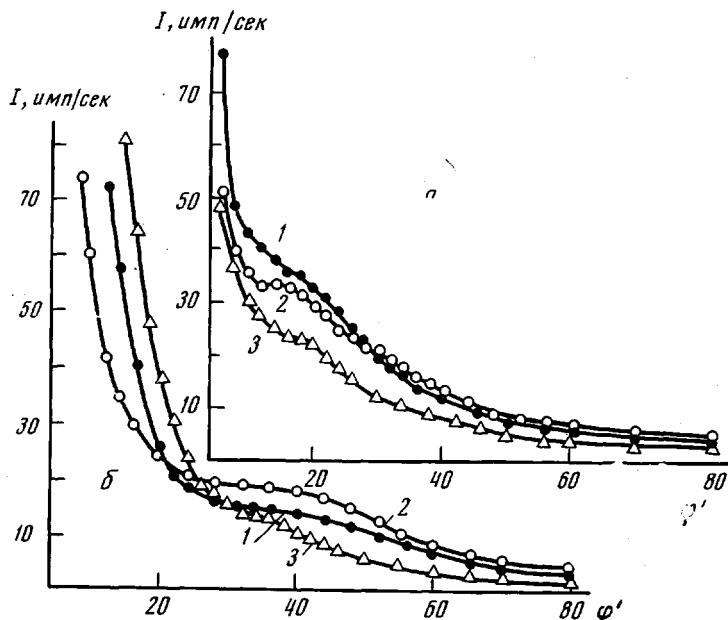


Рис. 1. Распределение интенсивности рентгеновской малоугловой дифракции для образцов ПЭ с $[\eta] \geq 20$ (a) и с $\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$ (b), пропитанных в течение 2 (a) и 6 суток (b) ДБФ (1), ДЭФ (2) и СЖ (3)

Для образцов ПЭ с $[\eta] \geq 20$ имеется дискретный максимум в области 26–28° (с поправкой на щелевую коллимацию пучка) (рис. 1). Наиболее отчетливо малоугловой максимум проявляется при пропитке ПЭ в ДБФ. Пропитывание ДЭФ дает более пологий максимум и большее диффузное рассеяние по сравнению с ДБФ, а при пропитке СЖ наблюдается меньшая интенсивность малоуглового максимума. Следует отметить, что СЖ сильнее поглощает рентгеновые лучи, чем ДБФ и ДЭФ, и медленнее пропитывает образец. Для образцов порошкообразного ПЭ с $\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$ после пропитки ДБФ и ДЭФ заметен широкий и пологий максимум на 54–60°. Пропитка СЖ дает очень слабый максимум в той же области углов рассеяния и относительно большой диффузный фон. Из рис. 1 видно, что наилучшие результаты дает пропитка ПЭ дибутилфталатом. В этом случае наблюдается наименьшее диффузное рассеяние и наиболее отчетливый малоугловой максимум.

Величина большого периода составляет 200 Å для ПЭ с $[\eta] \geq 20$, 250 Å для ПЭ с $\bar{M}_v = 5,8 \cdot 10^5$ и 100 Å для ПЭ с $\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$ и $2,3 \cdot 10^5$ (рис. 2).

Известно, что большой период блочных образцов ПЭ увеличивается с возрастанием температуры отжига [8–10]. Мы провели отжиг порошкообразного ПЭ при 120 и 128° в течение 5 час. Отожженные образцы были пропитаны ДБФ в течение 6 суток и исследованы рентгенографически. Из рис. 3 видно, что с повышением температуры отжига интенсивность малоуглового максимума увеличивается, и он смешается в сторону меньших углов рассеяния, т. е. большой период с увеличением температуры отжига возрастает, как и в случае блочных образцов ПЭ.

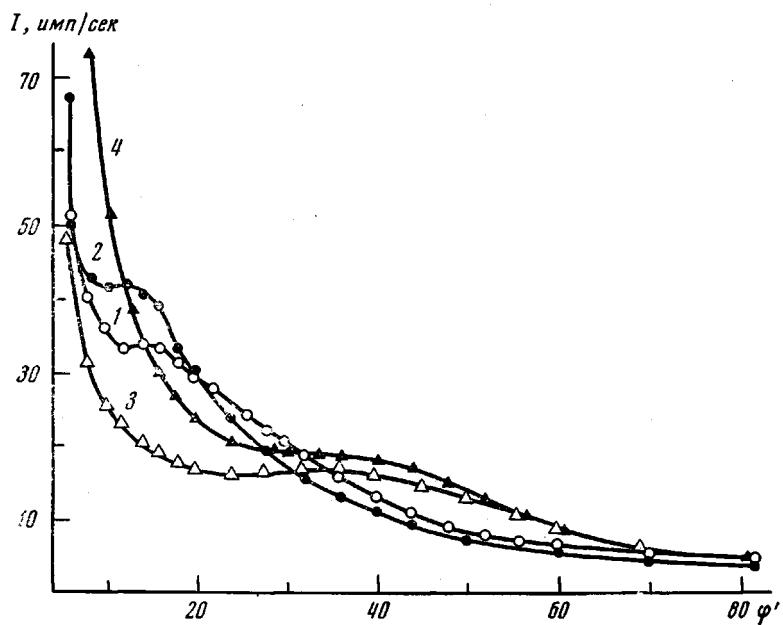


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для образцов ПЭ с $[\eta] \geq 20$ (1) и $\bar{M}_v = 5,8 \cdot 10^5$ (2); $2,3 \cdot 10^3$ (3) и $7 \cdot 10^4$ (4), пропитанных ДБФ в течение 6 суток

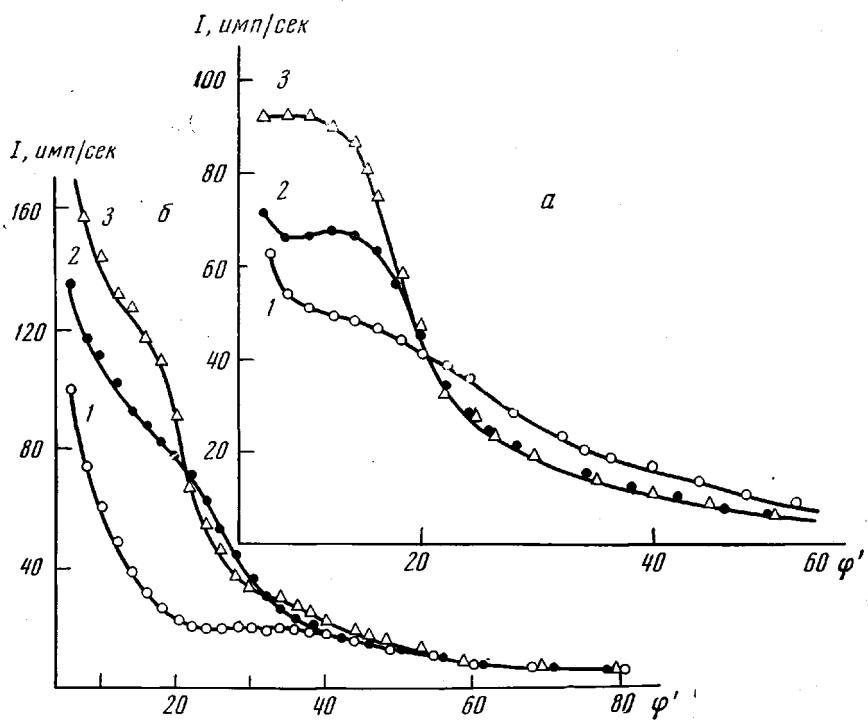


Рис. 3. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для исходного (1) и отожженных при 120° (2) и 128° (3) образцов ПЭ с $[\eta] \geq 20$ (а) и $\bar{M}_v = 7 \cdot 10^4$ (б), пропитанных ДБФ

Выражаем благодарность Ю. А. Зубову за ценные советы и участие в обсуждении результатов работы.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Porod, Kolloid-Z., 124, 83, 1951.
2. G. Porod, Kolloid-Z., 125, 51, 1951.
3. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 22, 385, 1956.
4. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 35, 145, 1959.
5. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 58, 205, 1962.
6. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, Кинетика и катализ, 8, 265, 1967.
7. Г. П. Белов, А. П. Лисицкая, Т. И. Соловьева, Н. М. Чирков, Европ. Polymer J., 6, 29, 1970.
8. B. Belbeoch, A. Guinier, Makromolek. Chem., 31, 1, 1959.
9. L. Mandelkern, A. S. Posner, A. F. Diorio, D. E. Roberts, J. Appl. Phys., 32, 1509, 1961.
10. E. W. Fischer, G. F. Schmidt, Angew. Chemie, 74, 551, 1962.

УДК 541.64:547.241

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИАРИЛАТЫ НА ОСНОВЕ 2,5-ДИОКСИТРИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА

*И. М. Магдеев, Я. А. Левин, Б. Е. Иванов,
В. А. Быльев, Э. Ф. Губанов*

Фосфорсодержащие полиарилаты отличает устойчивость к фото- и термоокислительной деструкции [1, 2]. Эти полимеры представляют потенциальный интерес для изготовления волокон, пленок, огнезащитных покрытий, самозатухающих пенопластов и всевозможных малогорючих композиций. В связи с этим нами предпринят синтез полиарилатов из 2,5-диокситрифенилфосфиноксида (ФФО), ставшего недавно вполне доступным соединением [3]. Описываемые в работе полиарилаты синтезированы с использованием хлорангидрида терефталевой кислоты и гидрохинона или пентаэритрита методом высокотемпературной поликонденсации в дифениле [4]. Этот метод позволяет достигать высоких степеней завершенности реакции при синтезе высокоплавких полимеров без их термической деструкции. Способ поликонденсации в расплаве неприемлем для получения данных фосфорсодержащих полимеров из-за высокой температуры плавления реакционной массы. В условиях межфазной поликонденсации ФФО не образует полимеров с хлорангидридом терефталевой кислоты.

В таблице приведены состав и свойства полиарилатов на основе ФФО; эти полимеры можно рассматривать как фосфорсодержащие аналоги поли-*n*-фенилентерефталатов, модифицированные дифенилфосфиноксидной группой. Введение последней в боковую цепь макромолекулы позволяет получать растворимые в *m*-крезоле и нитробензоле высокомолекулярные полимеры в отличие от нерастворимого в органических растворителях и высокоплавкого поли-*n*-фенилентерефталата.

Оптимальные условия проведения полистерификации были выбраны из работ [5, 6], а также опытным путем на основании сопоставления выхода и приведенной вязкости полимера: концентрация мономеров — 0,6 моль/л, время и температура реакции — 1,5 часа при 170° и 9–10 час. при 205–