

**РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ  
ОСОБЕННОСТЕЙ АМОРФНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

**Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова,  
Н. Ф. Бакеев**

Цель нашего исследования состояла в изучении структуры аморфной составляющей в кристаллическом ПЭ методом рентгеновской дифракции. В литературе отсутствуют сведения подобного рода, что, безусловно, связано с трудностью выделения аморфного гало из общей кривой рассеяния. Исследование проведено на дифрактометре ДРОН-1,5 ( $\text{Cu}K\alpha$ ); фокусировка — изогнутый монокристалл кварца; съемку проводили в режиме сканирования.

Ранее проведенные исследования [1] показали, что достаточно надежным структурным параметром ближнего порядка является положение аморфного гало. Точность определения положения гало для меридиана составляла  $\pm 2'$ , для экватора —  $\pm 6'$ . Несколько худшая точность для экватора вызвана присутствием сильных кристаллических рефлексов.

Образец ПЭ с  $M \cong 10^5$ , приготовленный из расплава, был растянут при  $90^\circ$  со скоростью 10 мм/мин на 1500 %. После охлаждения до комнатной температуры образец был закреплен в струбцинах, обеспечивающих изометрические условия, и далее нагрет до  $125^\circ$ . В процессе нагревания производили съемку кривых рассеяния под различными углами к оси текстуры. Рассматривали кривые рассеяния лишь для второго и последующих циклов нагревания. Картины рассеяния для меридиана и направления под углом  $75^\circ$  к оси текстуры приведены на рис. 1. Как можно видеть, в обоих случаях с высокой степенью надежности можно определить положение гало. Положение  $2\theta_{\max}$  в зависимости от температуры для различных азимутальных направлений представлено на рис. 2. Приведенная зависи-

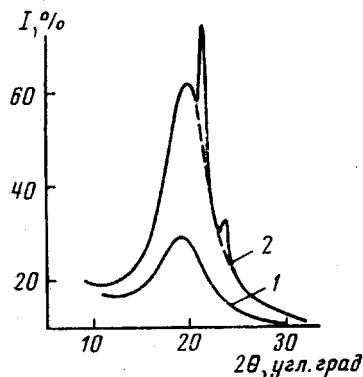


Рис. 1. Кривые рассеяния ориентированного полиэтилена при азимутальной ориентации к оси текстуры 0 (1) и  $75^\circ$  (2)

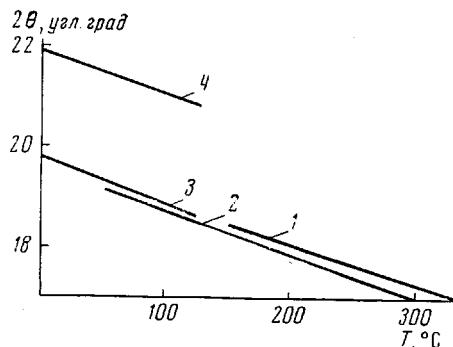


Рис. 2. Зависимость  $2\theta_{\max}$  от температуры для ПЭ (1), парафина  $C_{19}H_{40}$  (2), ПЭ, меридиан (3) и экватор (4)

мость аморфного рассеяния свидетельствует о существовании в кристаллическом ПЭ двух компонент неупорядоченной фазы, отличающихся по расположению углов  $2\theta_{\max}$ , а тем самым и по рентгеновской плотности.

Первая составляющая — изотропная, и она определяет рассеяние по всему азимуту. Назовем ее жидккой составляющей. К этому есть определенные основания, поскольку изменение  $2\theta_{\max}$  с температурой совпадает с рассеянием от жидких парафинов. Вторая составляющая имеет более

плотную упаковку (максимум аморфного гало располагается вблизи рефлекса [110] ПЭ) и рассеяние от нее концентрируется на экваторе, подобно кристаллическим рефлексам, правда, с несколько большим углом рассеяния текстуры (в положение экваториального гало введена поправка на изотропную составляющую). Важно отметить, что доля второй составляющей существенно уменьшается при отжиге образца в свободном состоянии.

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

Поступила в редакцию  
4 V 1975

## ЛИТЕРАТУРА

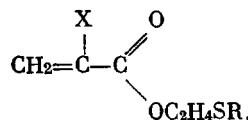
- Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A17, 1806 1975.

УДК 541.64:547:39

## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТИОАЛКИЛАКРИЛАТОВ

Г. Н. Шварева, А. А. Берлин, М. А. Коршунов

В работах [1—3] сообщалось о стабилизации ПММА против термоокислительного распада введением в полимерную цепь звеньев тиоалкилакрилатов (ТАА). При проведении эксперимента был использован этилтиоэтилметакрилат. Представляло интерес оценить эффект стабилизации сополимеров с ТАА, имеющими различную длину и строение алкильного радикала в эфирной группе. Исследование проводили с сополимерами МАА и ТАА общей формулы



где X: H, CH<sub>3</sub>; R для акрилатов: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, трет-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R для метакрилатов: CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, трет-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, трет-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, трет-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>.

Используемые мономеры, по данным хроматографического анализа, имели содержание основного вещества: ММА 99,9%, ТАА ~ 99,75—99,9%. ТАА получали перегонкой ММА соответствующими алкилтиоэтанолами в присутствии тетрабутооксиэтана, перегоняли на ректификационной колонке, освобождали от ингибитора обработкой NaOH с последующей сушкой над CaCl<sub>2</sub> (табл. 1).

Сополимеры ММА с ТАА получали методом радикальной полимеризации в блоке с ДАК. Образцы для испытаний переосаждали из ацетона водой, ана-

Таблица 1  
Константы используемых мономеров

Мономер	<i>T</i> <sub>кип.</sub> , °C/mор	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>	<i>d</i> <sub>4</sub> <sup>20</sup>
Метилметакрилат	10/5	1,4162	0,9450
Метилтиоэтилакрилат	62/3	1,4812	1,0584
Этилтиоэтилакрилат	62—63/2	1,4780	1,0353
<i>n</i> -Бутилтиоэтилакрилат	85/2	1,4758	0,9984
Трет.бутилтиоэтилакрилат	69/1	1,4730	0,9907
Трет.гексилтиоэтилакрилат	113/1	1,4760	0,9769
Метилтиоэтилметакрилат	84—85/4	1,4808	1,0414
Этилтиоэтилметакрилат	73—74/1,5	1,4770	1,0166
<i>n</i> -Бутилтиоэтилметакрилат	93/2	1,4755	0,9873
Трет.бутилтиоэтилметакрилат	78/1	1,4720	0,9798
Трет.гексилтиоэтилметакрилат	120—121/1	1,4765	0,9676
Трет.октилтиоэтилметакрилат	133/3	1,4806	0,9657