

для проведения сополимеризации без гель-эффекта полифункциональных мономеров, т. е. в случаях, где гель-эффект проявляется весьма интенсивно, то они могут быть использованы и в других, самых разнообразных, сополимеризующихся системах.

Метод слабых ингибиторов [10], хотя в данном случае слабые ингибиторы выступают в роли замедлителей (рис. 1, в), может использоваться для снижения гель-эффекта на любых степенях превращения. Прекращение инициирования приводит к быстрому снижению скорости сополимеризации до нулевого значения (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что зависимость Аррениуса при сополимеризации ДМЦГ с ММА в присутствии бромистого аллила при высоких температурах отклоняется от прямой в сторону уменьшения скорости. Повышение температуры в полимеризующейся системе приводит, как и в случае гомополимеризации, к усилению ингибирующего влияния бромистого аллила; таким образом, авторегулирующие добавки [11] могут использоваться и в сополимеризующихся системах. Для проведения сополимеризации в заданном температурном режиме возможно также использовать и метод фотоингибирования [12, 13]. Скорость сополимеризации в этом случае замедляется при действии на систему света (рис. 4). Следовательно, используя периодическое облучение, можно проводить процесс сополимеризации с желаемой скоростью.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, Изд-во АН КазССР, 1968.
2. Г. П. Гладышев, В. А. Попов. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974.
3. Г. В. Леплянин, Сб. Синтез и свойства полимеров, Уфа, 1974.
4. К. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1968, стр. 672.
5. Синтезы органических препаратов, Сб. 4, под ред. Б. А. Казанского, Изд-во иностр. лит., 1953.
6. Справочник химика, том II, «Химия», 1971.
7. Г. В. Королев, Л. И. Махонина, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 198, 1961.
8. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джентинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации винильных соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1973.
10. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Н. Б. Чурбакова, Докл. АН СССР, 165, 133, 1965.
11. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1966, № 2, 3.
12. Г. П. Гладышев, Г. В. Леплянин, Высокомолек. соед., A9, 2438, 1967.
13. Т. Я. Смирнова, Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Докл. АН СССР, 170, 118, 1966.

УДК 539.3:541.64

РАЗРУШЕНИЕ КРИСТАЛЛИТОВ ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Ю. В. Киссин, Н. М. Фридман, В. В. Америк

Ориентационная вытяжка кристаллических полиолефинов сопровождается существенным изменением всех подуровней надмолекулярной структуры полимеров и, прежде всего, сильной деформацией или полным разрушением сферолитов [1, 2]. Сравнительно малоизученным остается, однако, вопрос, затрагиваются ли при подобной перестройке самые первичные элементы надмолекулярной структуры — кристаллические пачки,

основные элементы радиально ориентированных в сферолитах ламеллярных структур. Этот вопрос является принципиальным также в связи с возможностью сильных локальных разогревов при переходе неориентированного материала в шейку, что может приводить к полной или частичной перекристаллизации полимера.

Удобная методика для подобного рода исследований была предложена в работе [3]. Она основана на зависимости характера ИК-спектров смесей, содержащих молекулы ПЭ, от окружения этих молекул. В спектре кристаллического орторомбического ПЭ в области маятниковых колебаний групп CH_2 присутствуют две полосы при $719,4$ и $730,7 \text{ см}^{-1}$, связанные с расщеплением колебания изолированной цепи в решетке из-за взаимодействия колебаний соседних цепей. Введение в орторомбическую решетку ПЭ цепей, отличающихся по частотам колебаний (например, пердейтерополиэтилена (ПДПЭ)), приводит к уменьшению расстояния между компонентами дублета и, если цепь ПЭ со всех сторон окружена цепями ПДПЭ, в спектре остается изолированная полоса при $723\text{--}724 \text{ см}^{-1}$. Изолированная полоса 722 см^{-1} характерна также для полиметиленовых цепей в аморфной фазе, например, в спектрах сополимеров этилена и в расплаве ПЭ.

Методика [3] была в дальнейшем применена для исследования превращений кристаллов ПЭ при размоле [4] и при исследовании строения экструдатов ПЭ, полученных с помощью капиллярного вискозиметра [5].

Мы использовали методику [3] для анализа вопроса о разрушении кристаллитов при одноосной вытяжке композиций полиолефинов, содержащих ПЭ. ИК-спектры полимерных пленок были записаны на спектрофотометре UR-10 при щелевой программе 2 и скорости записи 12 и $4 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Смеси ПЭ и пердейтерополиэтилена. Как показано в работе [3], при кристаллизации ПЭ из раствора полимерные цепи плотно складываются в кристаллической решетке в плоскости (110). Вследствие этого в ИК-спектрах смесей ПЭ и ПДПЭ, полученных таким образом, при любом составе смеси в области маятниковых колебаний групп CH_2 присутствует дублет. На рис. 1, а приведен спектр смеси ПДПЭ и ПЭ в весовом соотношении 5 : 1, полученной при кристаллизации из раствора в ксилоле (0,7%) при 55° и затем отожженной при 100° в течение 40 мин. для достижения максимального содержания орторомбической структуры. В спектрах этих смесей присутствует дублет $719,9\text{--}728,5 \text{ см}^{-1}$. Плечо в области $723\text{--}722 \text{ см}^{-1}$ в спектре исходной смеси свидетельствует о том, что небольшая часть цепей ПЭ окружена цепями ПДПЭ со всех сторон.

Укладка цепей ПЭ в плоскости (110) характерна только для кристаллизации из раствора, и соответствующий ей дублет может служить индикатором сохранения кристаллитов, сформировавшихся при этой кристаллизации. Например, при плавлении этой смеси и ее последующей кристаллизации из расплава укладка цепей происходит уже в плоскости (200) [3] и, поскольку доля ПЭ в смеси мала, его цепи в большинстве случаев окажутся окруженными цепями ПДПЭ. Действительно, в спектре смеси, подвергнутой плавлению (165° , 10 мин.) и последующей кристаллизации, доминирует полоса $722,8 \text{ см}^{-1}$, а также присутствуют плечи при 721 и 727 см^{-1} , соответствующие небольшой примеси кристаллов, содержащих две цепи ПЭ в элементарной ячейке (рис. 1, б). Интенсивное механическое воздействие на смесевые кристаллы (обработка при давлении 20 000 atm в сочетании с деформацией сдвига) приводит к аналогичным спектральным изменениям, поскольку такая обработка сопровождается сильным перемешиванием сегментов цепей совместимых полимеров (рис. 1, б). Следует отметить, что в обоих предыдущих случаях (рис. 1, б) полимеры перед записью спектров были отожжены при 100° в течение 30—40 мин. и имели орторомбическую кристаллическую структуру, фиксируемую по наличию дублета полосы деформационных колебаний групп CD_2 в области $1080\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$. Опыты с чистым ПЭ показали, что отжиг при 100° всег-

да приводит к интенсивной кристаллизации в орторомбическую решетку, и поэтому полосу в области 723 см^{-1} можно отнести к колебанию изолированной цепи ПЭ в кристаллической решетке, а не к колебанию в аморфной фазе.

На рис. 1, *в* и *г* представлены соответственно неполяризационный и поляризационные ИК-спектры этих смесей, подвергнутые ориентации при 100° (кратность вытяжки $k=5-6$, вытяжка протекает с образованием шейки) и последующему отжигу при 100° в течение 30 мин. Следует от-

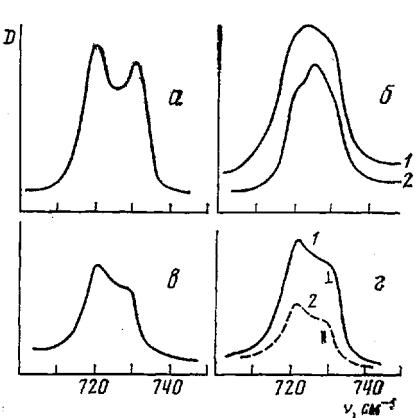


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры смеси ПДПЭ и ПЭ, полученной кристаллизацией из раствора:

а — исходная смесь, *б* — смесь после плавления (1) и обработки в условиях высоких давлений в сочетании с деформацией сдвига (2), *в* и *г* — смесь после вытяжки при 100° и $k=5-6$ (*в* — неполяризационный, *г* — поляризационные спектры); *D* — оптическая плотность

Рис. 2. ИК-спектры полиалломера этилена и пропилена (*а*, *б*) и смеси ПЭ и ПП (*в*, *г*); *а*, *в* — спектры исходных образцов, *б*, *г* — спектры пленок после вытяжки при 20° , $k \approx 5$

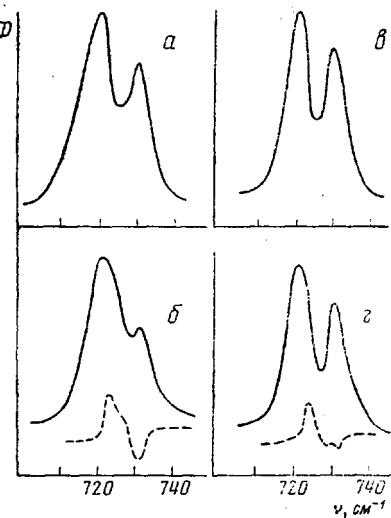


Рис. 2

метить, что при кристаллизации из раствора образуются очень хрупкие пленки, и для того, чтобы их можно было ориентировать, их подвергали спеканию при 125° в течение 15–20 мин. Даже после такой обработки пленки смесей удается ориентировать только при повышенных температурах.

Судя по дихроизму полос деформационных колебаний CH_2 (дублет $1472-1467 \text{ см}^{-1}$) и CD_2 (дублет $1092-1085 \text{ см}^{-1}$), а также полос в области $730-720 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, *г*), обе компоненты смеси при вытяжке ориентированы практически одинаково. Сопоставление спектров *в* и *г* на рис. 1 со спектрами *а* и *б* показывает, что ориентационная вытяжка смеси не приводит к такому сильному перемешиванию цепей ПЭ и ПДПЭ, как при плавлении этой смеси и ее деформации при высоких давлениях. В спектре остается различимым дублет $\sim 720-\sim 728 \text{ см}^{-1}$, соответствующий исходной структуре кристаллитов. В то же время существенно увеличивается интенсивность полос поглощения в области $724-722 \text{ см}^{-1}$, а это свидетельствует о том, что часть исходных кристаллитов была разрушена, и в системе появились изолированные сегменты ПЭ. В принципе, они могут находиться как в общей аморфной фазе, так и во вновь сформированных кристаллитах, в которых ввиду низкого суммарного содержания ПЭ в смеси они со всех сторон окружены сегментами ПДПЭ.

Высокая кристалличность образцов после отжига позволяет рассматривать второй вариант, как более вероятный.

Доля разрушенных исходных кристаллитов может быть примерно оценена при сопоставлении интенсивности поглощения в области 720 и $722-724 \text{ см}^{-1}$ в спектре исходной смеси (рис. 1, а) и смеси, подвергнутой ориентации (рис. 1, в), с учетом различия в коэффициентах поглощения соответствующих полос (измерены соответственно в спектрах ПЭ и жидких углеводородов). Эта доля составляет для разных образцов 12–15% при кратности вытяжки 5–6.

Таким образом, данные по смесям ПЭ и ПДПЭ показывают, что при ориентационном разрушении надмолекулярных образований ПЭ, сформированных в ходе кристаллизации из раствора и последующего спекания, большая часть первичных кристаллических пачек остается незатронутой.

Смеси ПЭ и ПП. ПЭ и ПП — практически несовместимые в кристаллическом состоянии полимеры, и при кристаллизации их смесей из расплава образуют отдельные фазы. Нами было исследовано поведение кристаллов ПЭ в таких композициях для двух случаев: смесей двух гомополимеров, содержащих 10% ПЭ, и полиалломеров этилена и пропилена с долей этиленового блока 11 и 15%.

В обоих случаях в спектрах исходных пленок присутствуют дублеты $719,4-729,9 \text{ см}^{-1}$ (смесь) — $719,6-729,3 \text{ см}^{-1}$ (полиалломеры) (рис. 2, а, в). После ориентации при 20° (скорость растяжения пленок 15–150 мм/сек, кратность вытяжки ~5, ориентация протекает с образованием шейки) и последующего отжига при 100° в течение 30–40 мин. для восстановления орторомбической решетки ПЭ в спектрах обоих композиций сохраняется дублет полиэтиленовой фазы (рис. 2, б, г).

Однако процесс вытяжки сопровождается значительным уменьшением степени кристалличности полиэтиленовой фазы (уменьшается относительная интенсивность полосы 730 см^{-1}) и появлением полос колебаний изолированных цепей ПЭ (полоса $723-722 \text{ см}^{-1}$, хорошо заметная в разностных спектрах — пунктир на рис. 2, б и г). Так как компоненты композиции несовместимы в кристаллической фазе, эти изолированные полиэтиленовые сегменты, по-видимому, расположены в аморфной фазе композиции. Доля этих сегментов составляет ~15% для смесей и 20–25% для полиалломеров.

Институт химической физики
АН СССР
Московский нефтеперерабатывающий
 завод

Поступила в редакцию
14 I 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
2. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974.
3. M. I. Bank, S. Krimm, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1785, 1969.
4. K. Yoshikazu, S. Krimm, J. Macromolec. Sci., B4, 461, 1970.
5. S. Krimm, J. H. C. Ching, V. L. Folt, Macromolecules, 7, 537, 1974.