УДК 541.64:539.2:547.313:535

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ МЕТОДОМ СПЕКТРОВ МУТНОСТИ

Попов В. П., Неткач Л. А.

Блок-сополимеры (БС), полученные последовательной полимеризацией пропилена и этилена в присутствии катализатора $TiCl_3$—$Al(C_2H_5)_2Cl$, представляют собой дисперсию кристаллической фазы полиэтилена (ПЭ) в полипропилене (ПП) [1]. Характер взаимодействия кристаллитов ПП и ПЭ, размер и форма включений ПЭ оказывают влияние на свойства БС, поэтому изучение морфологии БС представляет несомненный интерес.

В настоящем исследовании морфологию БС изучали методом спектров мутности [2, 3]. Исследовали пленки полимера толщиной 20—30 *мкм*, спрессованные из расплава при температуре 230° и давлении 150 *кГ/см*^{2}. Пленки закаляли в воде при комнатной температуре. Спектр мутности в интервале длин волн 2900—10 000 Å снимали на спектрометре СФ-4А (оборудованном термокюветой) при температурах от 20 до 170°. Чтобы уменьшить поверхностное рассеяние света, пленки погружали в силиконовое масло.

На рис. 1 показано изменение оптической плотности пленок ПП и БС при нагревании от 23 до 170°. Из рисунка видно, что с повышением температуры до 150° мутность ПП остается постоянной, что указывает на отсутствие структурных изменений, рассеивающих свет, однако в БС при температуре 130° мутность (оптическая плотность) увеличивается более чем на 300%. При 130° происходит плавление ПЭ, при этом существенно изменяется его плотность, что может послужить причиной рассеяния света. Другой причиной, увеличивающей мутность пленки при 130°, может быть образование микротрещин и пустот, появившихся при тепловых деформациях ПЭ.

Идентификацию рассеивающих частиц можно провести на основании анализа уравнения, связывающего удельную мутность с параметрами рассеивающих частиц [4]

$$\frac{D/d}{\Phi} = A\frac{2(m-1)K(\alpha, m)}{2\alpha(m-1)} = \frac{2(m-1)K(\rho, m)}{\rho}, \qquad (1)$$

где $\rho=\alpha(m-1)$; $m=\mu_0/\mu_{пп}$ и $\mu_{пп}$, μ_0 — коэффициенты преломления ПП и рассеивающих частиц соответственно; $\alpha=(2\pi r/\lambda)\mu_{пп}$ — относительный размер рассеивающих частиц, r — радиус рассеивающих частиц, λ — длина волны света, Φ — объемная концентрация рассеивающих частиц, d — толщина исследуемой пленки, A — коэффициент.

Как следует из уравнения (1), оптическая плотность может вырасти в результате изменения m, $K(\alpha, m)$, α и Φ, поэтому следует оценить, как перечисленные параметры изменяются при переходе ПЭ из кристаллического состояния в жидкое.

На рефрактометре с термокамерой было определено, что μ_0 (для ПЭ) при нагреве 20—130° уменьшается от 1,53 до 1,437, а $\mu_{пп}$ от 1,51 до 1,42. Таким образом, значение $m=\mu_0/\mu_{пп}=1{,}01$ и практически не изменяется с повышением температуры. Величина α, а следовательно, и ρ уменьшается не более чем на 20% в связи с изменением $\mu_{пп}$. Коэффициент $K(\rho, m)$, согласно [5], изменяется пропорционально ρ для $\rho<3{,}5$ (ниже будет показано, что для БС $\rho<3$). Объемная доля ПЭ Φ при плавлении увеличивается на ~15%. Анализируя изменение параметров m, ρ, $K(\Phi, m)$ и Φ, можно прийти к заключению, что оптическая плотность в результате перехода ПЭ в жидкое состояние может изменяться на несколько десятков процентов. В действительности оптическая плотность увеличивается

более чем на 300%, следовательно, рассеивающими частицами являются не включения ПЭ, а, вероятно, микропустоты, появляющиеся при тепловых деформациях.

Размер микропустот, появляющихся при плавлении ПЭ, можно вычислить из уравнения (2), если известно m [5]

$$n(\alpha, m) = \frac{\partial \lg \Delta D/d}{\partial \lg \lambda}, \qquad (2)$$

где n — волновой экспонент в уравнении Ангстрема $\Delta D \sim \lambda^n$, $\Delta D = D_{130} - D_{20}$. D_{130} и D_{20} — оптическая плотность соответственно при 130 и 20°. Волновой

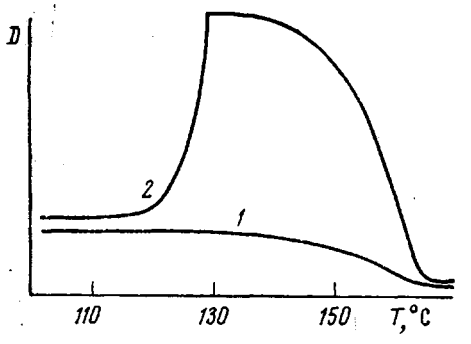

Рис. 1

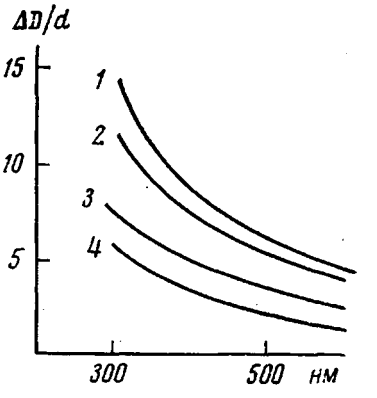

Рис. 2

Рис. 1. Изменение оптической плотности пленок ПП (*1*) и БС (*2*) в зависимости от температуры

Рис. 2. Изменение $\Delta D/d$ при нагревании пленок полимера до 130° в зависимости от длины волны; содержание ПЭ в БС 25 (*1*), 20 (*2*), 10 (*3*) и 5% (*4*)

экспонент n можно определить из функции $\Delta D \sim \lambda^n$, которая представлена для серии БС на рис. 2. Расчеты показывают, что уравнение (2) хорошо описывается прямой линией в интервале $\lambda = 2800-10\,000$ Å и значения для разных образцов БС варьируют от $n=1{,}3$ до $n=2$. Принимая для пустот $\mu_0 \approx 1$, определяем $m \approx 0{,}7$. По табуляциям [4] для $n=1{,}3-2$ находим $\rho = 2{,}5-0{,}5$. Из уравнения $\rho = 2\pi r/\lambda \cdot \mu_{пп} \cdot (m-1)$ для $\lambda = 4000$ Å можно рассчитать $r = 0{,}495\rho$, т. е. средний радиус пустот для исследованных БС изменяется от 1000 Å до 250 Å, что по порядку величины соответствует размерам субмикроскопических трещин, образующихся в полимерах при деформации [6].

Таким образом, для гетерогенной системы БС пропилена с этиленом при нагревании до 130° увеличивается мутность, что может быть вызвано образованием субмикротрещин в результате циклических тепловых деформаций ПЭ.

В результате многократных циклов нагрева до 130° и охлаждения до 20° оптическая плотность пленок БС при 20° также увеличивается. Изменение свойств БС в результате серии циклов нагрев — охлаждение приведено ниже.

Количество циклов	0	1	1а	2	3	4	5	10
D_{20} при $\lambda = 4000$ Å	0,130	0,163	0,163	0,170	0,173	0,178	–	–
Температура хрупкости, °С	−20	−24	−23	−26	–	–	−30	−30

Проводили исследование влияния мутности пленок при 20° на их температуру хрупкости. Температуру хрупкости определяли на пластинах толщиной 0,5 *мм*, которые изгибали при температурах ниже комнатной под углом 90°. Температура, при которой в пластинке развивалась трещи-

на, принималась за температуру хрупкости. Воспроизводимость анализа ±2°. Пластинки прессовали при 230° и закаляли в воде. Готовые пластинки помещали в нагретую до 135° печь, где в течение нескольких секунд нагревали до появления помутнения, после чего быстро переносили в холодную воду. Циклы нагрев — охлаждение повторяли многократно, при этом общее время нахождения пластинки в печи не превышало 1 мин. Как следует из данных по испытанию БС на хрупкость, увеличение мутности в результате нескольких циклов нагрев — охлаждение коррелирует с понижением температуры хрупкости. Длительный однократный нагрев образца при 135° (опыт 1а) не оказывал влияния на мутность и морозостойкость. Следовательно, изменение свойств в результате многократных нагревов и охлаждений определяется не процессами рекристаллизации при 135° а, вероятно, тепловыми деформациями, которые могут приводить к образованию микрополостей. Микрополости, являясь препятствием для развития магистральной трещины, улучшают морозостойкость БС.

Грозненский филиал Охтинского
научно-производственного
объединения «Пластполимер»

Поступила в редакцию
15 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Мартынов, В. И. Пилиповский, В. А. Григорьев,* Пласт. массы, 1968, № 10, 58.
2. *K. Mie,* Ann. Phys., *25*, 377, 1908.
3. *Г. ван де Хюлст,* Рассеивание света малыми частицами, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. *С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин,* Высокомолек. соед., *А13*, 2809, 1971.
5. *С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин,* Оптика и спектроскопия, *5*, 794, 1971.
6. *С. Н. Журков, А. А. Марихин, А. И. Слуцкер,* Физика твердого тела, *7*, 1159, 1959.

УДК 541(64+14):547.459

РОЛЬ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОТООКИСЛЕНИИ ПОЛИАМИДОВ

Вичутинская Е. В., Макаров Г. Г., Марголин А. Л., Постников Л. М.

Решение проблемы светостабилизации полиамидов (ПА) осложняется недостаточной изученностью механизма их фотоокисления. Поскольку уже при степенях фотоокисления 3—4% ПА почти полностью разрушаются (молекулярная масса падает до $\overline{M}_n \approx 2000-3000$) [1], представляет интерес изучение особенностей фотоокисления ПА на начальных стадиях, в частности выяснение вопроса о первичных продуктах и их роли в фотоокислении. Предполагают [2—6], что основным первичным продуктом фотоокисления ПА является гидроперекись, которая образуется в результате последовательности реакций (через P_1 обозначен макрорадикал $\sim CH_2CONH\dot{C}HCH_2\sim$)

$$P_1 \xrightarrow{O_2} P_1O_2 \xrightarrow{P_1H} P_1OOH \qquad (1)$$

Это предположение подтверждается результатами анализа состава конечных продуктов фотоокисления N-алкиламидов, моделирующих ПА [7, 8], хотя имеются и противоположные указания о том, что состав конечных продуктов можно объяснить реакциями рекомбинации перекисных радикалов P_1O_2, которые приводят к образованию перекисей P_1OOP_1, а не гидроперекисей P_1OOH [9, 10]. Как P_1OOP_1, так и P_1OOH определяются иодометрически [9, 10], однако данные о кинетике накопления перекис-