

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
НА СТРУКТУРУ ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОГО
ЯДЕРНО-МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И РЕНТГЕНОВСКОЙ
ДИФРАКЦИИ**

*Кузьмин Н.Н., Овчинников Ю.К., Федотов В.Д.,
Абдрашитова П.А., Маркова Г.С., Бакеев Н.Ф.*

Общепринято, что медленное охлаждение полимера до низких температур не приводит к существенным изменениям их химической и физической структуры. Однако при исследовании времен ядерной спин-решеточной релаксации T_1 в монокристаллах ПЭ [1] были обнаружены необратимые изменения в температурных зависимостях T_1 под воздействием низких температур, что автор связал с разрывом цепных молекул.

В связи с тем, что вопрос о стабильности полимеров является достаточно принципиальным, нами было предпринято исследование влияния низких температур на структурные процессы ПЭ методами ЯМР и рентгеновской дифракции.

Настоящая работа поставлена как продолжение исследований [2] по аморфной и паракристаллической компонентам в частично-кристаллическом ПЭ.

Были исследованы образцы линейного ПЭ различных марок и молекулярных масс: образец 1 — $5 \cdot 10^4$, 2 — $1,5 \cdot 10^5$, 3 — $3,5 \cdot 10^5$, образец 4 — $3 \cdot 10^6$, разветвленность 0,5 $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$, $M_w/M_n=2-3$ [3, 4]; образец 5 — хосстален GD 6250, $[\eta]=1,17$ в *o*-ксилоле при 120° , мол. масса $1,1 \cdot 10^5$, разветвленность 5 $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ [5]; образец 6 — «Марлекс 5005», мол. масса $1 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=6-14$, разветвленность 2 $\text{CH}_3/1000 \text{ C}$ [6, 7].

Измерения времен спин-решеточной релаксации проводили при комнатной температуре на вакуумированном образце 3, запаянном в стеклянную ампулу. Исходный образец был получен кристаллизацией из расплава и последующим отжигом в течение 4 час. при 120° . Затем проводили циклы охлаждение (-120° в парах жидкого азота) — отжиг (120°). Измерения проводили сразу после термообработки.

В исходном образце форма восстановления продольной намагниченности достаточно хорошо может быть описана суммой двух экспонент с временами релаксации $T_{12}=610$ и $T_{22}=120$ мсек с соответствующими населенностями $P_1=0,8$ и $P_2=0,2$. Сравнивая эти данные с результатами работ [8], можно отнести T_{11} и P_1 к кристаллическим областям, а T_{12} и P_2 — к аморфным. Приблизительно равенство P_1 степени кристалличности этого полимера, измеренной по спаду поперечной намагниченности, свидетельствует о том, что в данном образце скорость K переноса намагниченности между аморфной и кристаллическими областями полимера достаточно мала, т. е. выполняется условие медленного обмена $K \cdot T_{12} < 2$ [9] (в нашем случае $K < 15 \text{ сек}^{-1}$).

После нескольких циклов охлаждение — отжиг форма восстановления продольной намагниченности изменяется, причем эти изменения обнаруживаются непосредственно сразу после охлаждения. Они проявляются в изменении величин времен релаксации и их интенсивностей вплоть до превращения сигнала в однокомпонентный, описывающийся единственным временем $T_1 \approx 0,5$ сек.

Следовательно, можно считать, что в результате многократных охлаждений в нашем образце ПЭ возросла скорость переноса намагниченности между кристаллическими и аморфными областями ($K > 15 \text{ сек}^{-1}$). Так как величина K в основном зависит от состояния контакта между указанными областями, то можно думать, что необратимый переход от двухкомпонентной спин-решеточной релаксации к однокомпонентной обязан некоторым изменениям в полимере, влияющим на состояние пограничных контактов между кристаллическими и аморфными областями.

Рентгеновская часть исследования проведена на дифрактометре ДРОН-1,5 ($\text{Cu } K_{\alpha}$), фокусировка — изогнутый кристалл кварца. Размеры кристаллитов определяли по методике [10].

Из каждого типа ПЭ готовили прессованием при 160° и последующим растяжением со скоростью 10 мм/мин при 90° до степени вытяжки 700—800% два образца, один из которых (контрольный) подвергали лишь отжигу вместе с исследуемым образцом без охлаждения до температуры жидкого азота.

Необратимые изменения во всех образцах устраивали предварительным отжигом при 120° в течение 6 час. Циклы отжига проводили в среде инертного газа. Охлаждение образца осуществляли погружением в жидкий азот с предварительной 5-минутной выдержкой образца в парах для уменьшения температурных градиентов. Всего проведено три цикла охлаждение — отжиг. После указанной термообработки были проведены рентгеновские измерения размеров кристаллитов по направлению (110) и (002).

Результаты измерений представлены в таблице.

Как видно из таблицы, в образцах с $M=1 \cdot 10^5$, $1,1 \cdot 10^5$, $1,5 \cdot 10^5$ и $3,5 \cdot 10^5$ в процессе циклов охлаждение — отжиг произошло увеличение размера кристаллитов в направлении оси молекул (рефлекс (002)) на величину

Размер кристаллитов для образцов ПЭ

Образец *, №	$M \cdot 10^{-5}$	L (110), Å	L (002), Å	Образец *, №	$M \cdot 10^{-5}$	L (110), Å	L (002), Å
1	0,5	230	250	4	30,0	200	210
1'		230	380	4'		180	210
2	1,5	270	360	5	1,1	230	370
2'		260	270	5'		240	260
3	3,5	240	370	6	1,0	250	370
3'		240	240	6'		250	270

* Образцы 1—6 закаленные (3 цикла), 1'—6' — контрольные.

порядка 100 Å по отношению к образцу, прошедшему только циклы отжига без охлаждения. Подобных изменений мы не наблюдаем в ПЭ с M 50 000 и 3 000 000. Важно отметить, что в направлении, перпендикулярном к оси молекул ((рефлекс (110)), во всех исследуемых образцах изменений размеров кристаллитов не происходит.

Подобное отличие в поведении образцов, по-видимому, связано с некоторыми структурными различиями в аморфной компоненте, обусловленными молекулярной массой полимера.

Для понимания процессов, происходящих в ПЭ в ходе термообработки, мы провели исследование изменения молекулярной массы полимера. В образце 2, прошедшем три цикла охлаждение — отжиг, обнаружено снижение на 30% (по сравнению с контрольным) средневязкостной молекулярной массы.

Более детальное исследование изменения ММ и ММР методом последовательного осаждения было проведено на образце 3. Было обнаружено, что в результате проведенных циклов ММ понижается до 270 000, а отношение M_w/M_n упало с 2,75 до 2,5. Еще более заметное изменение обнаруживается в образце, который подвергали термообработке на воздухе. Указанные изменения свидетельствуют о разрывах цепных молекул и, в первую очередь, наиболее длинных.

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

Поступила в редакцию
25 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Haebler, Kolloid.-Z. und Z. fur Polymere, 225, 15, 1968.
2. Ю. К. Овчинников, Н. Н. Кузьмин, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., B17, 131, 1976.
3. Г. П. Белов, Н. Б. Богомолов, В. И. Цветкова, М. М. Чирков, Кинетика и катализ. 8, 265, 1967.

4. Г. П. Белов, А. П. Лиситцкая, Т. И. Соловьева, Europ. Polymer J., 6, 29, 1970.
 5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A16, 457, 1974.
 6. L. H. Tung, J. Polymer Sci., 24, 333, 1957.
 7. Encyclopedia of Polymer Science & Technology, v. 6, N. Y., 1967.
 8. В. Д. Федотов, Ю. К. Овчинников, Н. А. Абдрашитова, Н. Н. Кузьмин, Высокомолек. соед., A19, 327, 1977.
 9. D. E. Woessner, J. Chem. Phys., 35, 41, 1961.
 10. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. С. Щирец, А. Н. Озерин, Высокомолек. соед., A16, 1681, 1974.
-

УДК 541(64+15):547.441

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО ГЛИОКСАЛЯ

Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Рощупкин В. П.

В отличие от своего ближайшего аналога формальдегида механизм полимеризации глиоксала изучен весьма слабо [1]. Это связано с тем, что в зависимости от условий полимеризации диальдегидов реакция может протекать по нескольким механизмам [2]. В случае глиоксала картина может усложняться еще и специфическим изменением реакционной способности альдегидных групп в ходе полимеризации, обусловленным последовательным раскрытием двойных связей в молекуле $O=C-C=O$. При

этом для первого этапа, в ходе которого образуются цепи $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{O}- \\ | \\ \text{HC=O} \end{array} \right)_n$,

можно ожидать некоторой аналогии с полимеризацией формальдегида. Для последующей полимеризации боковых альдегидных групп, в ходе которой будет образовываться полимер сетчатой структуры, следует ожидать аналогии с полимеризацией ацетальдегида (с характерной для этого мономера реакционной способностью и теплотой полимеризации).

Цель работы — исследование кинетики и механизма низкотемпературной полимеризации твердого безводного глиоксала.

Чистый мономер глиоксала готовили разложением сырого полиглиоксала в присутствии P_2O_5 при $200-250^\circ$ [3]. Разложение проводили в вакууме, и образующийся мономерный глиоксал конденсировали в ловушке при -196° . Далее температуру ловушки поднимали до $-100-70^\circ$, длительное время вакуумировали ее для удаления возможных примесей. Затем температуру поднимали еще до 0° , и глиоксаль переконденсировали в вакууме в калориметрические кюветы при -196° .

Для анализа фазового состояния твердого мономера и исследования кинетики его радиационной полимеризации использовали хорошо зарекомендовавшую себя калориметрическую методику [4]. Образцы для съемки ИК-спектров готовили осторожным диспергированием полимера в вазелиновом масле и фтор-керосине. Спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin — Elmer 325.

Как показал калориметрический анализ, в температурном интервале $-180-+15^\circ$ в твердом глиоксале отсутствуют какие-либо фазовые переходы. Плавление глиоксала наблюдается при 15° , теплота плавления $\sim 3,0$ ккал/моль.

Малейшие следы влаги приводят к самопроизвольной полимеризации вблизи плавления мономера, что четко регистрируется на калориметрической кривой размораживания. Поэтому чистоту образцов мономера перед исследованием контролировали калориметрически по отсутствию спонтанной полимеризации.

На рис. 1 представлена типичная зависимость скорости тепловыделения (скорости полимеризации) в твердом глиоксале в поле γ -излучения. Видно,