

6. A. Chapiro, Z. Mankowska, *Europ. Polymer J.*, 14, 15, 1978.  
 7. W. M. Thomas, *Fortsch. Hochpol. Forsch.*, 3, 401, 1961.  
 8. E. H. Зильберман, Л. И. Абрамова, Т. А. Некрасова, Высокомолек. соед., A20, 2331, 1978.  
 9. I. Skeist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1781, 1946.  
 10. V. E. Meyer, G. G. Lowry, *J. Polymer Sci.*, A3, 2843, 1965.

УДК 541.64:539.2

## ТЕРМОТРОПНОЕ МЕЗОМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННО-ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

*Поддубный В. И., Баранов В. Г., Френкель С. Я.,  
Леоско Е. А.*

Как известно, при кристаллизации полиэтилена из расплава, подвергаемого достаточно интенсивному внешнему воздействию, возникают так называемые кристаллы с вытянутыми цепями. Обладая такой же кристаллической решеткой, как и у получающихся при кристаллизации в обычных условиях ламеллярных кристаллов, кристаллы с вытянутыми цепями отличаются от них термодинамическими и механическими свойствами [1].

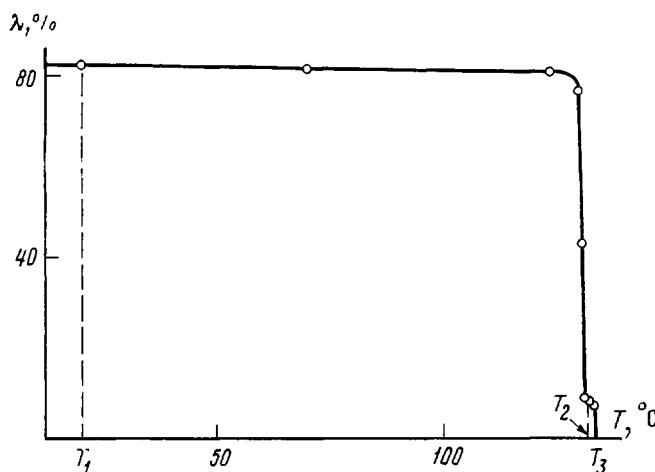


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности от температуры для образцов полиэтилена, содержащих кристаллы с вытянутыми цепями

Методом рентгеновской дифракции нами было проведено экспериментальное исследование плавления в изометрических условиях образцов полиэтилена низкого давления, содержащих кристаллы с вытянутыми цепями. Были использованы образцы (а) полиэтилена низкого давления с  $M_w = 90\,000$  и  $M_w/M_n = 3$ , закристаллизованные в виде пленки по методу ориентационной кристаллизации [2], и образцы (б), полученные при продавливании предварительно закристаллизованного полиэтилена с  $M_w = 60\,000$ ,  $M_w/M_n = 5$  через капилляр по методу, описанному в работе [3]. Присутствие в этих образцах кристаллов с вытянутыми цепями подтверждается более высокими значениями модуля упругости и прочности по сравнению с обычными образцами кристаллического полиэтилена. Следует отметить, однако, что кристаллы с вытянутыми цепями в таких образцах отличаются высокой дефектностью, малой протяженностью и несовершенством структуры.

Рентгенограммы были получены на установке УРС-50ИМ с использованием медного излучения, фильтрованного никелем. Стабильность задаваемой температуры обеспечивали специально сконструированным термоблоком с электронным терморегулятором, позволяющим стабилизировать температуру в пределах  $\pm 0,3^\circ\text{K}$ . Изменение степени кристалличности при нагревании в изометрическом режиме, определенной по методу Германса и Вейдингера <sup>1</sup> [4, 5], как видно на рис. 1, явно свидетельствует о наличии в исследованных образцах двух структур, причем доля одной из них, которую мы отождествляем с кристаллами с вытянутыми цепями, оцененная как  $\alpha = \lambda_1/\lambda_2$  ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — степени кристалличности при  $T_1$  и  $T_2$ ), имела значение для образцов а и б соответственно 10 и 14%.

Основным результатом данной работы явилось наблюдение при нагревании выше температуры плавления кристаллов с вытянутыми цепями, т. е. после полного исчезновения обычных пиков 110 и 200 орто-ромбических кристаллов полиэтилена, нового экваториального рефлекса в области  $2\theta = 19^\circ 30'$ , появившегося на фоне аморфного гало (рис. 2). Этот факт свидетельствует о появлении новой структуры в области температуры плавления кристаллов с вытянутыми цепями.

Мы полагаем, что эта промежуточная структура аналогична так называемой высокобарической фазе, которая наблюдается при кристаллизации полиэтилена при гидростатическом сжатии. Как показано в работах [6–8, 11], образование кристаллов с вытянутыми цепями из расплава при достаточно высоких давлениях предшествует образование псевдогексагональной структуры с периодичностью поперек цепи  $d \approx 4,2\text{--}4,3\text{ \AA}$  при давлениях 5–7 кбар. Эта структура по всем признакам представляет собой нематическую фазу. В наших опытах при нагреве образца в изометрическом режиме могут развиваться напряжения, эквивалентные давлениям не более чем 0,1 кбар. Экстраполируя в соответствии с рис. 6 работы [11] величину  $d$  на  $T = 150^\circ\text{C}$  и давление 0,1 кбар, мы оценили значения  $d$  для нематической фазы при атмосферном давлении, которые оказались в интервале 4,4–4,6  $\text{\AA}$ , что совпадает с нашими экспериментальными результатами. Малая интенсивность рефлекса на рис. 2, б легко объясняется относительно малым содержанием кристаллов с вытянутыми цепями в изученных образцах (рис. 1).

Таким образом, при плавлении кристаллов с вытянутыми цепями полиэтилена в изометрических условиях процессы разрушения кристаллической решетки и разупорядочения макромолекулярных цепей разделены по температуре. Ширина температурного интервала стабильности промежуточной фазы может быть оценена по порядку в  $0,5^\circ\text{K}$  и, как и абсолютное значение температуры, сложным образом зависит от степени предварительного растяжения образцов, что также есть следствие несовершенства кристаллов с вытянутыми цепями в исследованных образцах. Следует подчеркнуть, что речь идет о реально существующей стабильной мезофазе, а не перегретом упорядоченном расплаве, описанном Келлером [9]. Неизбежность существования этой мезофазы постулирована нами ранее [10] при рассмотрении ситуации вблизи четырехугольника перехода на диаграммах свободная энергия Гиббса — температура или давление, но не была доказана экспериментально.

Авторы выражают искреннюю признательность М. А. Мартынову за предоставление возможности проведения измерений и участие в обсужде-

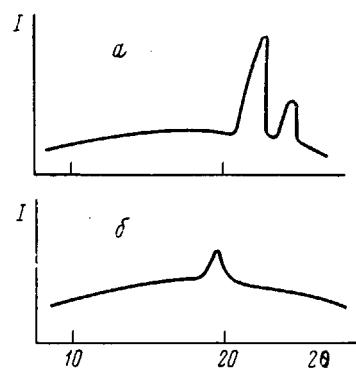


Рис. 2. Дифрактограмма при  $T_1$  (a) и  $T_3$  (b)

нии результатов работы. Авторы также благодарны Р. Портеру, любезно предоставившему образцы полиэтилена.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 X 1978

## ЛИТЕРАТУРА

1. *B. Вундерлих*, Физика макромолекул, «Мир», 1977, стр. 624.
2. *В. Г. Баранов*, Химич. волокна, 1977, № 3, 14.
3. *R. S. Porter, J. H. Southern, H. Weeks*, Polymer, 15, 213, 1975.
4. *P. H. Hermans, A. Weidinger*, Makromolek. Chem., 44, 24, 1961.
5. *M. A. Мартынов, К. А. Вылегжанина*, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 94.
6. *D. C. Bassett, S. Block, G. J. Piermarini*, J. Appl. Phys., 45, 4146, 1974.
7. *M. Yasuniwa, R. Enoshita, T. Takemura*, Japan. J. Appl. Phys., 15, 1421, 1976.
8. *Ю. А. Зубов, А. Н. Озерин, Н. Ф. Бакеев, Н. М. Котов, В. И. Селихова, В. Ф. Щирец, Г. П. Белоев*, Докл. АН СССР, 217, 1118, 1974.
9. *A. Keller*, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 58, 395, 1977.
10. *C. Я. Френкель*, Химич. волокна, 1977, № 3, 11.
11. *T. Yamamoto, H. Miyaji, K. Asai*, Japan. J. Appl. Phys., 16, 1891, 1977.

УДК 541(64+24):547.551

## МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЛИГОИЗОЦИАНУРАТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ 2,4-ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ФЕНИЛИЗОЦИАНАТА

Сергеев В. А., Шитиков В. К., Чижова Н. В.,  
Коршак В. В.

Ранее было показано [1], что в условиях совместной полициклотримеризации скорости превращения 2,4-толуилендиизоцианата и фенилизоцианата очень близки на протяжении всего процесса, а образующиеся растворимые сополимеры имели удельную вязкость в ДМФ 0,17 (при 25°). Однако сложность процесса полициклотримеризации, обусловленная не только различной реакционной способностью изоцианатных групп в исходных мономерах, но и изменением их реакционной способности в промежуточных соединениях [2], определяет как скорость образования разветвляющих единиц на каждом этапе процесса, так и строение и свойства образующихся при этом олигомеров. Поэтому для определения строения олигоизоциануратов нами был использован метод определения некоторых параметров ММР.

Данная работа посвящена определению молекулярно-массовых характеристик олиго-2,4-толуиленфенилизоциануратов, растворимых в ацетонитриле, хлороформе и нерастворимых в гексане.

Для получения олиго-2,4-толуиленфенилизоцианурата использовали: 2,4-толуилендиизоцианат (2,4-ТДИ) (т. кип. 90–91°/2 тор;  $n_D^{20}$  1,568), фенилизоцианат (ФИЦ) (т. кип. 162–163°,  $n_D^{20}$ =1,535), перегнанные в токе аргона. Константы соответствовали литературным данным [3].

Ацетонитрил кипятили над гидридом кальция и перегоняли над пятиокисью фосфора. Другие применяемые растворители абсолютизировали по известным методикам [4].

Олигоизоцианурат получен при совместной полициклотримеризации эквимолярных количеств 2,4-ТДИ и ФИЦ в растворе ацетонитрила при концентрации 1 моль/л при 80°. Продолжительность реакции 6 час.

Триэтиламин, служивший катализатором, был взят в количестве 10 мол.% от суммы смеси 2,4-ТДИ и ФИЦ.

Остаточные концевые изоцианатные группы (2,0%) определяли по методике работы [5] в растворе ацетонитрила. Для блокирования их реакционную массу обрабатывали пятикратным избытком пропилового спирта при комнатной температуре в течение 24 час, и затем выливали в десятикратный объем бензола. Выпавший при этом твердый продукт отфильтровывали, промывали несколько раз бензолом и суши-