

7. В. А. Пучин, М. С. Британ, С. А. Воронов, Л. Я. Сказина, Л. П. Мамчур, Л. А. Кончик, Высокомолек. соед., Б16, 178, 1974.
 8. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., Б19, 18, 1977.
 9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 609.
 10. J. H. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.
 11. В. В. Верхоланцев, Водные краски на основе синтетических полимеров, «Химия», 1968, стр. 47.
 12. И. А. Грицкова, Р. М. Панич, С. С. Воюцкий, Успехи химии, 35, 2007, 1966.
-

УДК 541.64:539.2

КОНФОРМАЦИОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛИЭТИЛЕНА, ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ

*Пахомов П. М., Цобкало Е. С., Корсуков В. Е.,
Новак И. И.*

В настоящее время имеется ряд исследований, в которых разработана методика получения образцов ПЭ с высокими значениями прочности и модуля [1–4]. Рекордные механические показатели ПЭ достигнуты в работе [1], где использовался метод формования волокон из слабоконцентрированного раствора полимера в ксиоле. Прочность ПЭ-волокна составляла $2950 \text{ мн}/\text{м}^2$, модуль упругости — $10^8 \text{ мн}/\text{м}^2$, разрывное удлинение — 3,6 %. Предполагается, что такие высокие показатели связаны с наличием значительного числа кристаллических образований с выпрямленными цепями. Напротив, количество дефектов в полимерной цепи — свернутых изомеров в аморфных областях, складок, «кинков» в кристаллических областях, которые увеличивают способность полимера к деформации, предполагается небольшим. Предполагаемые для высокомолекулярных образцов ПЭ структуры такие, как «шиш-кебаб» [1], кристаллиты на выпрямленных цепях [2], «каркасная модель» [4], по-видимому, отвечают указанному требованию. Авторами работы [5] было экспериментально показано, что отжиг ПЭ под давлением приводит к возникновению элементов структуры с выпрямленными цепями.

Задача настоящей работы заключалась в создании модельной структуры ПЭ с повышенным содержанием выпрямленных цепей, оценке конформационного состава различных образцов ПЭ и установлении связи между конформационным составом и макроскопическим модулем упругости ПЭ.

Степень свернутости цепей определяли по конформационному набору методом ИК-спектроскопии [6].

Объекты исследования — ПЭ высокой плотности с $\bar{M}_w = 5 \cdot 10^4; 10^5; 5 \cdot 10^5$ и разветвленный ПЭ низкой плотности с $\bar{M}_w = 2 \cdot 10^4$. Анализировали как ориентированные, так и неориентированные образцы. Исходные неориентированные образцы были в виде пленок толщиной от 100 до 300 $\mu\text{м}$, которые получали кристаллизацией из расплава как при атмосферном, так и при повышенном давлении $5 \cdot 10^8$ и $7 \cdot 10^8 \text{ Па}$. Установка для осуществления кристаллизации полимера под высоким давлением была аналогична описанной в работе [7].

Ориентированные пленки получали методом локального нагрева [8]. Для сравнения использовали также высокомодульные образцы, изготовленные методом экструзии расплава ПЭ под давлением около $1,9 \cdot 10^8 \text{ Па}$ через капилляр [2]. Прозрачные волокна диаметром 1,3–1,4 $\mu\text{м}$ имели модуль упругости $7 \cdot 10^4 \text{ мн}/\text{м}^2$. Для получения ИК-спектра с этих волокон, предварительно заливших пластикированной эпоксидной смолой, на микротоме делались срезы толщиной $150 \pm 5 \mu\text{м}$.

Запись спектров поглощения волокон и пленок проводили в поляризованном свете на спектрофотометрах UR-20 и DS-403G, снабженном микроскопической приставкой. Величины экстинкций (D/d) пропорциональны концентрации осцилляторов (в нашем случае концентрации поворотных изомеров) и, на основе закона Ламбер-

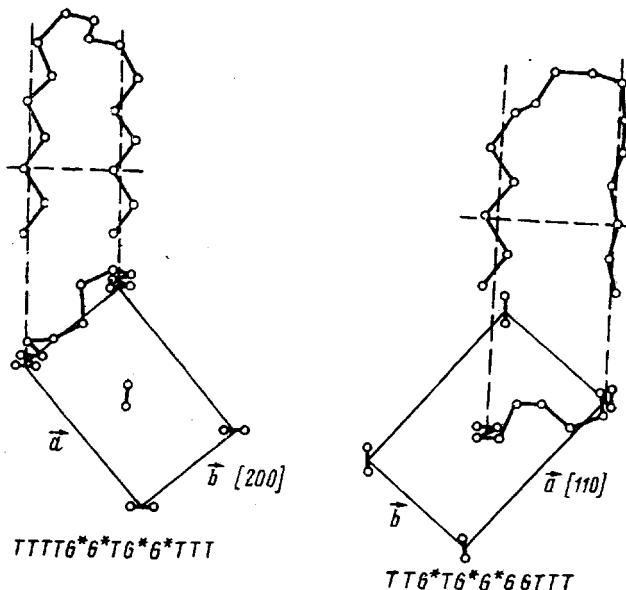
та – Бэра, могут быть вычислены по формуле

$$\frac{\lg I_0/I}{d} = \frac{D}{d} = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3d} = kc, \quad (1)$$

где I_0 и I – соответственно интенсивность падающего и прошедшего через образец ИК-излучения; D_{\parallel} и D_{\perp} – оптические плотности, измеренные при параллельной и перпендикулярной поляризации излучения относительно оси ориентационной вытяжки; c – концентрация поглощающих осцилляторов, k – коэффициент поглощения, d – толщина поглощающего слоя.

Отнесение конформационночувствительных полос поглощения в ПЭ взято из работы [9]. Основные измерения проводили на полосах поглощения, отвечающих конформации GG (1350 см^{-1}), GTG^* (1370 см^{-1}) и T_m ($m \geq 7$) (1894 см^{-1}), где G, G^* – левый и правый $\text{g}\text{o}\text{s}\text{i}$ -изомеры, T – транс-изомер. За содержанием складок следили по полосе 1340 см^{-1} , которая отвечает конформации $GGTGG$ [10].

Наиболее вероятные конфигурации складчатых участков макромолекулы ПЭ, полученные методом модельного расчета [11], представлены на схеме



Видно, что конформер $GGTGG$ образует складу в плоскости [200]. Складка же в плоскости [110] в силу «пентанового эффекта» энергетически менее выгодна.

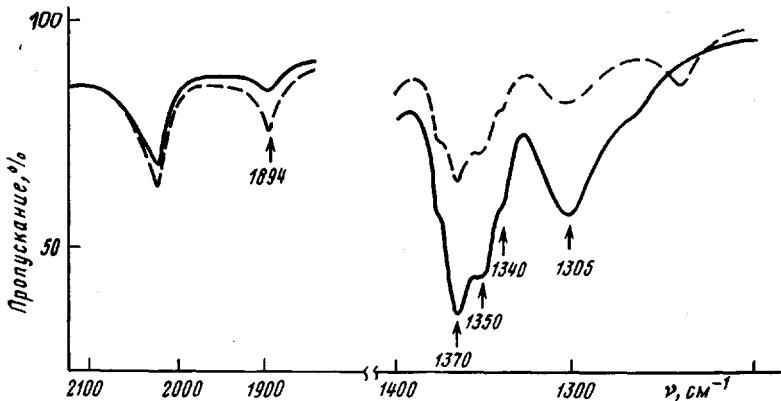
На рисунке приведен ИК-спектр ПЭ, закристаллизованного при атмосферном и повышенном давлении. Из рисунка следует, что концентрация свернутых изомеров и складок в ПЭ, закристаллизованном под давлением, значительно (в несколько раз) уменьшилась. Наоборот, концентрация выпрямленных транс-цепей возросла.

В таблице приведены значения экстинкции (D/d) и модуля упругости E различных образцов ПЭ. Оказалось, что наиболее низкое содержание свернутых изомеров и складок у высокомодульных образцов, полученных экструзией расплава через капилляр, и у образцов, закристаллизованных при высоких давлениях в статических условиях. Даже по сравнению с ориентированным полиэтиленом (кратность вытяжки $\lambda=10$) содержание свернутых изомеров в высокомодульном ПЭ в 2–3 раза меньше.

Так как при ориентационной вытяжке число свернутых изомеров также существенно уменьшается [13], то в этом случае сопоставление образцов, полученных при высоких давлениях с неориентированными образцами

$(\lambda=1)$ приводит к еще большей разнице (в 4–7 раз) в концентрации свернутых изомеров. Концентрация выпрямленных *транс*-участков в кристаллических областях ПЭ при кристаллизации под давлением увеличилась.

Одновременно с изменением конформационного состава ПЭ прослеживаются значительные изменения его свойств на макроуровне (модуль упругости, разрывная деформация, прочность и т. д.) [1]. Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что рост модуля упругости ПЭ связан непосредственно с ростом доли выпрямленных цепей, уменьшением доли свернутых цепей, а также уменьшением концентрации складок. Что, по-видимому, обусловлено переходом от кристалли-



ИК-спектр пленки ПЭ высокой плотности толщиной 150 мкм ($M_w=5 \cdot 10^5$)
Сплошная линия — пленка, полученная охлаждением расплава при атмосферном давлении; пунктирующая линия — пленка, полученная кристаллизацией из расплава под давлением $4,8 \cdot 10^6$ Па в течение 8 час. при 500°K

тов, образованных складчатыми цепями, к кристаллическим образованиям с выпрямленными цепями.

Полимерная цепочка, находящаяся в форме полностью распрямленного плоского *транс*-зигзага обладает наивысшим значением модуля. Любое свертывание цепи приводит к более низкому модулю растяжения. Именно поэтому считается, что наличие аморфной фазы, включающей в основном свернутые неоднородные макромолекулы, ведет к низким макроскопическим значениям модуля упругости вытянутых обычным способом ПЭ-образцов. Свернутостью цепи, по-видимому, объясняется и то, что предельный модуль изотактического полипропилена, молекулы которого кристаллизуются в виде спирали *TGTG*..., значительно ниже предельного модуля ПЭ, молекулы которого кристаллизуются в виде плоского *транс*-зигзага *TTTT*...

Модули упругости волокон из жесткоцепных ароматических полiamидов, таких как поли-*пара*-фенилентерефталамид или поли-*пара*-бензамид, полученных обычной ориентационной вытяжкой, велики. В таких полимерах молекулы даже в растворе в значительной степени выпрямлены [14], поэтому в процессе ориентирования таких полимеров, находящихся в конденсированном состоянии, уже готовые выпрямленные молекулярные заготовки располагаются в направлении вытяжки. Дефектных свернутых и складчатых участков в таких полимерах по сравнению с гибкоцепными должно быть существенно меньше. Напротив, для значительного увеличения модуля гибкоцепных полимеров ориентационной вытяжки недостаточно. Продводя процесс формования волокон или пленок из расплава при высоких давлениях, удается перейти к термодинамически более устойчивым кристаллам на выпрямленных цепях, что сразу же ведет к росту макроскопического модуля.

В результате кристаллизации ПЭ при повышенном давлении было обнаружено также, что расщепление дублета $720-730 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре

**Содержание различных конформеров в относительных единицах
и значение модуля упругости для полиэтиленовых образцов
в зависимости от условий их приготовления**

Образцы	$\frac{D_{1350}}{d}, \text{см}^{-1}$ (—GG—)	$\frac{D_{1370}}{d}, \text{см}^{-1}$ (—GTG *)	$\frac{D_{1340}}{d}, \text{см}^{-1}$ (GGTGG)	$\frac{D_{1894}}{d}, \text{см}^{-1}$ (—T m—, $m \geq 7$)	Модуль E , $\frac{\text{мн}}{\text{м}^2}$
ПЭНП *, $M_w=2 \cdot 10^4$, $\lambda=1$	26	41	14	2,4	$2 \cdot 10^2$
ПЭВП **, $M_w=5 \cdot 10^5$, $\lambda=1$	24	38	16	3,6	$7 \cdot 10^2$
ПЭВП, $M_w=5 \cdot 10^4$, $\lambda=1$	16	24	11	3,6	$7 \cdot 10^2$
ПЭВП [12], $M_w=5 \cdot 10^5$, $\lambda=10$	9–13	16–19	9	5,0	$7 \cdot 10^3$
ПЭВП, $M_w=5 \cdot 10^5$, $p=4,8 \cdot 10^8 \text{ Па}$, $t=8 \text{ час.}$, $T=500^\circ \text{ К}$	5	9	2,5	4,0	–
ПЭВП [2], $M_w=10^5$, экструзия через каспилляр, $p=1,9 \cdot 10^8 \text{ Па}$	4	6	2,7	–	$7 \cdot 10^4$

* ПЭНП — полиэтилен низкой плотности.

** ПЭВП — полиэтилен высокой плотности.

увеличивается на 2–3 см^{-1} . Природа этого дублета обусловлена резонансным взаимодействием соседних молекул в кристаллической решетке [15]. Расщепление тем больше, чем сильнее взаимодействие между соседними молекулами. Так как величина расщепления прямо коррелирует с постоянной кристаллической решетки a [15], то можно заключить, что при кристаллизации ПЭ под давлением не только увеличивается доля выпрямленных цепей, но и упаковка цепей в кристаллических областях становится более плотной.

Итак, с помощью метода ИК-спектроскопии показано, что возрастание модуля упругости ПЭ образцов связано с процессом распрямления полимерных молекул и ростом числа вытянутых транс-цепей.

Ленинградский физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе
Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zwijnenburg, A. J. Pennings, J. Polymer Sci., Polymer Lett. Ed., 14, 339, 1976.
2. N. E. Weeks, R. S. Porter, J. Polymer Sci., A-2, Polymer Phys. Ed. 12, 635, 1974.
3. G. Capaccio, T. A. Crampton, I. W. Ward, Polymer, 17, 644, 1976.
4. В. В. Кренев, В. И. Громов, В. Г. Баранов, А. К. Евсеев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 18, 3166, 1976.
5. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, М. Б. Константинопольская, Ф. Ф. Сухов и др. Высокомолек. соед., А14, 2090, 1972.
6. П. М. Пахомов, Кандидатская диссертация, Ленинград, ФТИ АН СССР, 1976.
7. B. Wunderlich, Rev. Sci. Instr., 32, 1424, 1961.
8. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.

9. R. G. Snyder, J. Clum. Phys., 47, 1316, 1967.
 10. H. Schonkem, I. P. Luongo, Macromolecules, 2, 364, 1969.
 11. V. Petraccone, G. Allegra, P. Corradini, J. Polymer Sci., C 38, 419, 1972.
 12. П. М. Пахомов, М. Шерматов, В. Е. Корсуков, В. С. Куксенко, Высокомолек. соед., A18, 132, 1976.
 13. И. И. Новак, Е. С. Цобкало, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., A20, 17, 1978.
 14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A18, 1621, 1976.
 15. И. И. Новак, Вестник Лен. гос. ун-та, № 22, вып. 4, 43, 1957.
-

УДК 541.64:536.6

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ АКТИВИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА, СОПРОВОЖДАЕМОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

*Бегишев В. П., Болгов С. А., Малкин А. Я.,
Субботина Н. И., Фролов В. Г.*

В работе [1] нами был предложен метод разделения экспериментально наблюдаемых тепловых эффектов при анионной активированной полимеризации ϵ -капролактама, сопровождаемой кристаллизацией образующегося полимера.

Приемом, позволяющим разделить тепловые эффекты, являлось определение констант соответствующих кинетических процессов в той области температур, в которой разделение полного теплового эффекта $q(t)$ на составляющие проводится однозначным образом с последующей экстраполяцией значений полученных аналитических функций, представляющих скорости полимеризации и кристаллизации в область низких температур, где обсуждаемые процессы протекают с наложением друг на друга.

Путем количественного анализа калориметрических данных, полученных в изотермических условиях, было предложено и подтверждено макрокинетическое уравнение, учитывающее взаимное влияние полимеризации и кристаллизации

$$\dot{q}(t) = Q_1 \dot{\beta}(t) + Q_2 \beta(t) \dot{\alpha}(t), \quad (1)$$

где $q(t)$ — суммарная мощность тепловыделения при образовании полимера; $\beta(t)$ и $\alpha(t)$ — степени полимеризации и кристаллизации соответственно, причем Q_1 — полный тепловой эффект процесса полимеризации; Q_2 — тепловой эффект процесса кристаллизации.

При этом использовавшиеся аналитические выражения относились к конкретному составу реакционной системы, с которой проводили эксперименты в работе [1]. Между тем интерес представляет общий вопрос о соответствии кинетических уравнений процессов, установленных независимо при варьировании концентрации катализатора с тепловыми эффектами, наблюдаемыми при одновременном протекании процессов полимеризации и кристаллизации. Поэтому целью настоящей работы было распространение ранее предложенной методики на случай образования поликапролактама по реакции анионной активированной полимеризации с использованием общего кинетического уравнения, предложенного в работе [2].

Исследовали ϵ -капролактам ГОСТ 7850-74, анионную полимеризацию которого проводили в атмосфере аргона по обычной двухреакторной схеме. Методика подробно изложена в работе [1]. Катализатором служил металлический натрий, активатором — 2,4-толуилендиизоцианат. Изотермическую полимеризацию ϵ -капролактама проводили при следующих концентрациях катализатора [K] и активатора [A]: [K] =