

**СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕСТРОЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ
ОРИЕНТАЦИЯ В ОБЪЕМЕ И ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ
ПОЛИКАПРОАМИДА ПРИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКЕ**

Бронников С. В., Веттегрен В. И.

В последние годы в литературе появились данные, свидетельствующие о том, что надмолекулярное строение и ориентация макромолекул в объеме и поверхностном слое полимеров отличны друг от друга. Однако известные нам работы [1—4] ограничивались констатацией этого факта либо для неориентированного состояния, либо для некоторой фиксированной (чаще всего предельной) степени ориентационной вытяжки.

Цель наших исследований — изучение структурных превращений и молекулярной ориентации в объеме и поверхностном слое пленок поликарбопроамида (ПКА) при ориентационной вытяжке, начиная от полностью неориентированного состояния и кончая предельными (предразрывными) степенями ориентации.

Эксперименты проводили на пленках ПКА с $M=25 \cdot 10^3$, полученных путем экструзии через щелевую фильтру. Ориентационную вытяжку проводили путем локального разогрева пленки при 180° под действием одноосевой растягивающей нагрузки при помощи устройства, описанного в работе [5]. ИК-спектры записывали на спектрофотометре DS-403G в поляризованном свете. Поляризация света достигалась при помощи солнечного поляризатора, имеющего степень поляризации не ниже 97 %. Спектральную ширину щели и скорость сканирования выбирали таким образом, чтобы избежать искажений формы исследуемых полос. Для получения спектров поверхностного слоя пленки ПКА использовали приставку многократного нарушенного полного внутреннего отражения ATR-7 с призмой из KRS-5, имеющей 14-кратное отражение. Угол падения света на границу призма — образец составлял 45° . Перед записью спектров многократного нарушенного полного внутреннего отражения для обеспечения хорошего контакта пленки ПКА с призмой в прижатом состоянии выдерживали в течение нескольких часов. Качество контакта проверяли по интенсивности полосы 2860 см^{-1} (валентные колебания CH_2 -групп [6]) сравнением ее коэффициента поглощения с коэффициентом поглощения, рассчитанным из спектров пропускания. Удовлетворительным считали контакт, когда разница между коэффициентами поглощения этой полосы в спектрах многократного нарушенного полного внутреннего отражения и пропускания не превышала 30 %. Толщину исследуемого поверхностного слоя ($2\text{--}4 \mu\text{m}$) рассчитывали по формулам, приведенным в работе [7]. Коэффициенты поглощения определяли по формулам Флории [8]. Контрольные измерения показали, что поверхностный слой и объем полимера ориентированы одновременно в процессе вытяжки, что позволило по приведенным в работе [9] формулам характеризовать степень молекулярной ориентации параметром $\cos^2 \theta$, где θ — угол между осью ориентации и осью макромолекулы полимера.

Для измерений были отобраны полосы $1301, 1120, 1001, 930, 835 \text{ см}^{-1}$. Согласно литературным данным, полоса 1120 см^{-1} относится к транс-изомерам в аморфных областях ПКА [9], полосы 930 и 835 см^{-1} — к α -модификации, а 1301 и 1001 см^{-1} — к γ -модификации кристаллической решетки [6].

На рис. 1—3 приведены зависимости коэффициентов поглощения K от степени ориентационной вытяжки $\lambda=l/l_0$, где l и l_0 — длины вытянутого и исходного образцов соответственно. Согласно закону Ламберта — Бера [6], коэффициент поглощения K связан с концентрацией поглощающих осцилляторов формулой $K=K_0 c$, где K_0 — коэффициент поглощения Ламберта — Бера.

Рассмотрим в первую очередь результаты измерений для неориентированного образца ($\lambda=1$). Из рисунков видно, что концентрация моноклинной α -структуры, так же как и транс-изомеров в аморфных областях, в поверхностном слое ниже, чем в объеме материала. Следовательно, в исходном неориентированном состоянии надмолекулярная структура в поверхностном слое менее совершенна, чем в объеме.

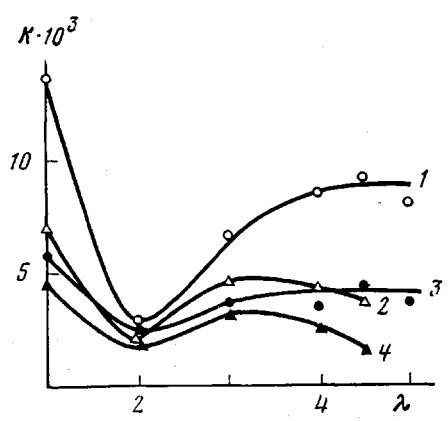


Рис. 1

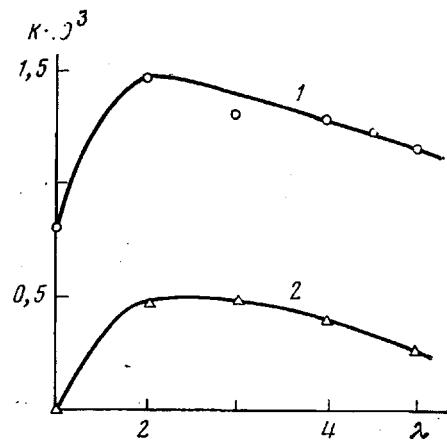


Рис. 2

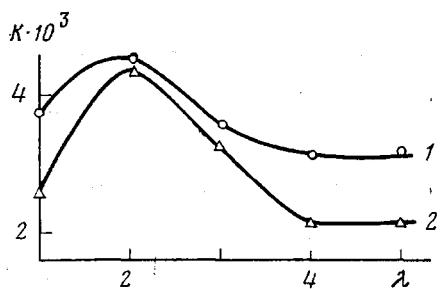


Рис. 3

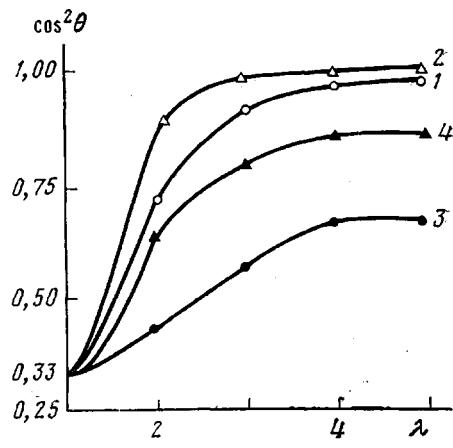


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость коэффициентов поглощения полосы 930 см^{-1} в объеме (1) и поверхностном слое (2) и полосы 835 см^{-1} в объеме (3) и поверхностном слое (4) от степени вытяжки

Рис. 2. Зависимость коэффициентов поглощения полос 1001 см^{-1} в объеме (1) и 1301 см^{-1} в поверхностном слое (2) от степени вытяжки

Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения полосы 1120 см^{-1} в объеме (1) и поверхностном слое (2) от степени вытяжки

Рис. 4. Зависимость параметра ориентации для кристаллических областей в объеме (1) и поверхностном слое (2) и аморфных областей в объеме (3) и поверхностном слое (4) от степени вытяжки

При малых степенях вытяжки (до $\lambda=2$) концентрация α -модификации уменьшается по сравнению с неориентированным состоянием и одновременно увеличивается концентрация γ -модификации. Следовательно, происходит разрушение исходных кристаллических областей и построение новых, менее совершенных, кристаллических областей. В то же время растет концентрация транс-изомеров в аморфных областях. При дальнейшем увеличении степени вытяжки концентрация α -модификации вновь увеличивается, а γ -модификации уменьшается. Эти изменения сопровождаются уменьшением концентрации транс-изомеров в аморфных областях.

В объеме структурные изменения происходят более интенсивно, чем в поверхностном слое. Так, при вытяжке $\lambda=2$ количество α -модификации в объеме уменьшается в 3—4 раза, а в поверхностном слое — в 2 раза.

В результате при двукратной ориентации различие в концентрации α -модификации и *транс*-изомеров становится весьма малым. При дальнейшей вытяжке различия в концентрации этих величин на поверхности и в объеме увеличиваются. Таким образом, из представленных на рис. 1–3 данных видно, что различие в содержании структурных элементов в объеме и поверхностном слое зависит от степени ориентационной вытяжки сложным образом.

На рис. 4 показано, как меняется значение молекулярной ориентации для объема и поверхностного слоя при вытяжке. Для кристаллических областей молекулярная ориентация быстро нарастает и уже при $\lambda=2-3$ достигает своего предельного значения $\cos^2\theta=1$. В аморфных участках ПКА увеличение параметра молекулярной ориентации при возрастании степени вытяжки происходит менее интенсивно, чем в кристаллических областях. Однако этот процесс в поверхностном слое идет значительно быстрее, чем в объеме, и достигает значения 0,86 против 0,66 в объеме. Таким образом, из приведенных данных можно заключить, что молекулярная ориентация в поверхностном слое выше, чем в объеме на всех этапах вытяжки ПКА.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР
Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Flournoy, Spectrochim. acta, 22, 15, 1966.
2. В. И. Сушкин, С. С. Гусев, В. А. Левданский, Е. И. Козлов, П. Н. Зернов, Ж. прикл. спектроскопии, 22, 355, 1975.
3. V. I. Vettegren, A. E. Tshmel, Европ. Polymer J., 12, 853, 1976.
4. Л. Н. Кураева, Н. В. Михайлова, В. И. Золотарев, Высокомолек. соед., Б19, 918, 1977.
5. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, Докл. АН СССР, 186, 132, 1969.
6. Инфракрасная спектроскопия полимеров, под ред. И. Деханта, «Химия», 1976, стр. 349, 21.
7. N. J. Harrick, F. K. Du Pré, Appl. Optics, 5, 1739, 1966.
8. P. A. Flournoy, W. J. Schaffers, Spectrochim. acta, 22a, 5, 1966.
9. И. И. Новак, В. И. Веттегрен. Высокомолек. соед., 6, 706, 1966.

УДК 541.64:547 (538.141+244)

ИНИЦИРИУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *m*-КАРБОРАНА ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Коноваленко В. В., Шумный Л. В., Никулина Е. Н.,
Чуркина Л. А., Зверева Т. Д., Ольдекоп Ю. А.,
Иванчев С. С.

Органические производные карборановых соединений обладают рядом специфических свойств, представляющих интерес как в теоретическом, так и в прикладном аспекте [1]. Недавно было показано, что при использовании перекисных производных *m*-карборана в качестве инициаторов полимеризации стирола образуется полимер с повышенной устойчивостью к термо- и светостарению [2]. В литературе отсутствуют какие-либо данные об инициирующем действии карбранодержащих перекисных соединений. В связи с этим нам представлялось целесообразным последовательно изучить термическую устойчивость диацильных перекисных производных *m*-карборана и их инициирующее действие при полимеризации стирола.