

ного восстановления компоненты переходного металла (или стадии комплексообразования с АОС) как необходимого условия формирования активных катализаторов этого типа в отличие от имеющихся в литературе таких рекомендаций для обычных гетерогенных катализитических систем Циглера — Натта [8].

Охтинское научно-производственное объединение  
«Пластполимер» ,

Поступила в редакцию  
26 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Баулин, Е. И. Новикова, Г. Я. Малькова, В. Л. Максимов, Л. И. Вышинская, С. С. Иванчев, Высокомолек. соед., A22, 181, 1980.
2. D. D. Eley, D. A. Keir, R. Rudham, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, J. Phys. Chem., 71, 1685, 1976.
3. А. Г. Родионов, А. А. Баулин, А. Л. Гольденберг, Ю. М. Завьялов, И. Н. Андреева, С. С. Иванчев, Пласт. массы, 1979, № 4, 11.
4. А. А. Баулин, С. С. Иванчев, Л. Д. Ужинова, Н. А. Платэ, И. Н. Андреева, Л. В. Машкова, Авт. свид. 614115, 1977; Бюлл. изобретений, 1978, № 25, 103.
5. А. А. Баулин, А. С. Семенова, Л. Г. Стефанович, Н. М. Чирков, А. В. Страфеев, Высокомолек. соед., A16, 2688, 1974.
6. А. А. Баулин, В. Н. Соколов, А. С. Семенова, Н. М. Чирков, Л. Ф. Шалаева, Высокомолек. соед., A17, 46, 1975.
7. D. G. H. Ballard, Advances in Catalysis, 23, 163, 1973.
8. J. Pasquon, Pure and Appl. Chem., 15, 465, 1967.

УДК 541.64:539.3

### ОРИЕНТАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ МАЛЫХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ДЕФОРМАЦИЯХ

Баринов В.Ю.

Ориентация макромолекул является одним из показателей структурных превращений в полимерах при деформации [1]. В ПЭ ориентационные процессы изучены разными методами [2—4]. Относительное содержание элементов структуры, ориентированных вдоль направления растяжения, в большинстве работ определяли при больших степенях вытяжки образца [3, 4], когда перестройка исходной надмолекулярной организации завершена и в полимере развивается деформация сформировавшейся фибрillлярной структуры. В то же время, изучению ориентации при развитии процессов перестройки в сферолитной организации ПЭ уделяли сравнительно мало внимания.

Данная работа посвящена изучению ориентационных процессов в ПЭ высокой и низкой плотности в области деформаций, соответствующих начальным стадиям перестройки исходной надмолекулярной структуры при растяжении.

Исследовали ПЭ высокой и низкой плотности марок 21006-075 и 15303-003 соответственно. Образцы вырезали в виде двойных лопаток из пленок толщиной 250—280 мкм, полученных формированием из расплава. Деформирование проводили в рамке, помещенной в кюветную камеру спектрофотометра UR-20. Ориентацию кристаллической фазы ПЭ определяли при измерении дихроизма полосы поглощения 1894 см<sup>-1</sup>, поляризованной вдоль оси *a* кристаллографической решетки полимера [2]. Результаты представляли в виде зависимости параметра ориентации *f<sub>a</sub>* от относительной деформации *e* образца. Величину *f<sub>a</sub>* определяли по формуле

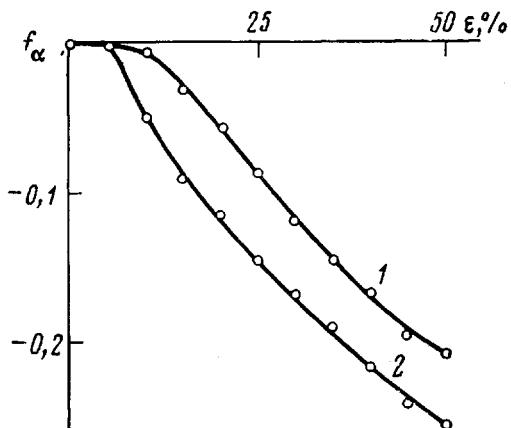
$$f_a = \frac{D-1}{D+2},$$

где *D* — дихроизм полосы поглощения 1894 см<sup>-1</sup> [2].

Зависимости  $f_\alpha$  от  $\varepsilon$ , полученные при растяжении исследуемых образцов (рисунок), подтверждают известные данные об ориентации оси  $a$  кристаллографической решетки кристаллитов перпендикулярно направлению вытяжки [2–4]. Однако при малых  $\varepsilon$  обоих материалов величина  $f_\alpha$  не изменяется, что свидетельствует об отсутствии ориентации кристаллической фазы.

В первом приближении начальный этап деформации твердого кристаллического полимера может быть описан афинными превращениями [5]. В этой области  $\varepsilon$  движение ламелей друг относительно друга [6], не

Зависимости параметра ориентации ПЭ высокой (1) и низкой (2) плотности от величины относительной деформации



сопровождающееся их ориентацией, свидетельствует о локализации деформационных процессов в некристаллических областях. Отмеченные изменения в полимере обратимы. После снятия нагрузки параметры структуры, изменившиеся при растяжении, возвращаются к исходным значениям. Нахождение участка неизменности  $f_\alpha$  в линейной области зависимости напряжение – деформация также указывает на упругий характер этих процессов.

При дальнейшей вытяжке и достижении уровня механических нагрузок, достаточных для развития пластических деформаций с наклоном и сдвигом цепей в кристаллитах, а также поворотов самих надмолекулярных образований, развиваются процессы ориентации кристаллической фазы. Отмеченные превращения приводят к необратимым изменениям в полимере. Так, образцы ПЭ высокой плотности, растянутые до 15% и более, в случае неизменной температуры не переходят в изотропное состояние после снятия нагрузки.

Сравнительная оценка превращений в исследуемых материалах указывает на меньшую ориентацию кристаллической фазы ПЭ высокой плотности по сравнению с ПЭ низкой плотности. В полимере с большим содержанием неупорядоченных областей ограничены процессы, предшествующие развитию сдвиговых деформаций скольжения и поворотов кристаллитов, что определяет развитие в нем ориентационных процессов при сравнительно меньших  $\varepsilon$ . Дефекты в структуре ПЭ способствуют процессам скольжения [7], которые определяют развитие пластических деформаций, а следовательно, и ориентацию в полимере. Высокое содержание структурных дефектов в ПЭ низкой плотности обуславливает большую ориентацию его структуры по сравнению с ПЭ высокой плотности.

Таким образом, на начальных стадиях растяжения полиэтилена локализация деформационных процессов в некристаллических областях опре-

деляет неизменность параметра ориентации кристаллической фазы полимера.

Физико-механический институт  
АН УССР

Поступила в редакцию  
28 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

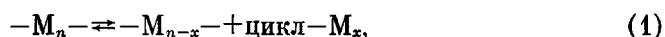
1. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1976, стр. 234.
2. B. E. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 1, 116, 1968.
3. W. Glenz, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 9, A-2, 1191, 1971.
4. W. Glenz, A. Peterlin, J. Macromolek. Sci.-Phys., B4, 473, 1970.
5. A. Peterlin, Polymer Engng Sci., 17, 183, 1977.
6. K. Ishikawa, K. Miyasaka, M. Maeda, J. Polymer Sci., 7, A-2, 2029, 1969.
7. A. Peterlin, J. Polymer Sci., C 9, 61, 1965.

УДК 541.64:546(22+24)

### О РАВНОВЕСИИ МЕЖДУ ЦИКЛИЧЕСКИМИ И ЛИНЕЙНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ СЕРЫ И СЕЛЕНА

Халатур П. Г.

Элементарные сера и селен известны в виде цепочечных и циклических структур с различным числом атомов [1–3]. В расплаве между линейными и циклическими молекулами устанавливается равновесие [3]



где  $M=S$ ,  $Se$ , а цикл  $-M_x-$  циклическая молекула из  $x$  атомов.

В настоящей работе рассчитаны стандартные энтропии образования циклических серы и селена. Особый интерес имеют циклооктасера (цикл  $-S_8-$ ) и циклооктаселен (цикл  $-Se_8-$ ), образующиеся в процессе реакции (1) в наибольшем количестве [1, 2].

Согласно работе [4], возникновение цикла  $-M_x-$  определяется вероятностью совмещения в пространстве концов соответствующего участка цепи из  $x$  атомов, что связано с возможностью изменения конформации цепной молекулы в результате внутреннего вращения вокруг ее связей. Расчет основан на предположении, что конформационные изменения являются результатом поворотной изомеризации.

Стандартная энтропия циклизации может быть найдена из работ [4, 5]

$$\Delta S_x^{\circ} = R \ln \left( \frac{U_x}{\frac{4}{3} \pi d^3 x \rho N_A} \right), \quad (2)$$

где  $U_x = Z'_x / Z_x$ . Здесь  $Z_x$  – конформационная статистическая сумма участка цепи из  $x$  атомов;  $Z'_x$  – конформационная статистическая сумма этого же участка при условии, что расстояние, разделяющее концевые атомы, не превышает величину  $d$ ;  $d$  – расстояние, на которое должны сблизиться концевые атомы для образования химической связи;  $\rho$  – плотность расплава ( $\rho_S=1,77 \text{ г/см}^3$  при  $432\text{K}$  и  $\rho_{Se}=4,06 \text{ г/см}^3$  при  $493\text{K}$  [6]),  $N_A$  – константа Авогадро. Таким образом, задача сводится к расчету  $Z_x$  и  $Z'_x$ .

Известно, что азимутальный угол  $\Phi$  между двумя плоскостями, в которых расположены последовательные тройки атомов фрагментов  $-S-S-S-$  и  $-Se-Se-Se-$ , может принимать значения  $\pm 95^\circ$  [7]. Барьер, разделяющий поворотные изомеры, достигает  $10 \text{ ккал/моль}$  [5]. Анализ пространственных моделей показывает, что в цепях серы и селена наиболее существенными являются внутримолекулярные взаимодействия