

теперь процесс формирования контакта между частицей сополимера и пленкой в присутствии жидкой среды. На рис. 5 представлены данные по кинетике формирования контакта частица — подложка в присутствии тридекана и пентадекана для частиц одной и той же фракции 3 (рис. 1) [2]. Как видно из приведенных на рис. 5 данных, процесс формирования контакта частица — подложка в присутствии жидкой среды (кривые 1, 2) по существу ничем не отличается от процесса формирования контакта частица — подложка при 140° . На всех трех стадиях соответствующих кинетических кривых величины n соответственно совпадают. В присутствии жидкой среды, так же как и при повышении температуры, процесс формирования контакта частица — подложка ускоряется и для фракции с размером частиц 50 мкм протекает с той же скоростью, как и при сухом спекании самой мелкой фракции 1 (рис. 1).

Таким образом, как следует из сказанного выше, повышение температуры и присутствие жидкой среды в процессе формирования контакта частица — подложка приводит к ускорению этого процесса, не меняя практически его механизма.

ЛИТЕРАТУРА

1. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 12, с. 2715.
2. Весная Т. М., Грибкова Н. Я., Козлов П. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 662.
3. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967, с. 360.
4. Фигуроевский Н. А. Седиментометрический анализ. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948, с. 332.
5. Коузов А. П. Основы анализа дисперсионного состава промышленных пылей и измельченных материалов. 2-е изд. испр. Л.: Химия, 1974, с. 279.
6. Френкель Я. И. Ж. эксперим. и теор. физ., 1946, № 1, с. 29.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. М.: Наука, 1965, т. 7, с. 45.
8. Сумм Б. Д., Рауд Э. А., Щукин Е. Д. Докл. АН СССР, 1973, т. 29, № 1, с. 164.
9. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания, 1976, с. 232.
10. Иванова Т. И., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, вып. 3, с. 462.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности

Поступила в редакцию
10.VI.1981

УДК 541.64:539.3

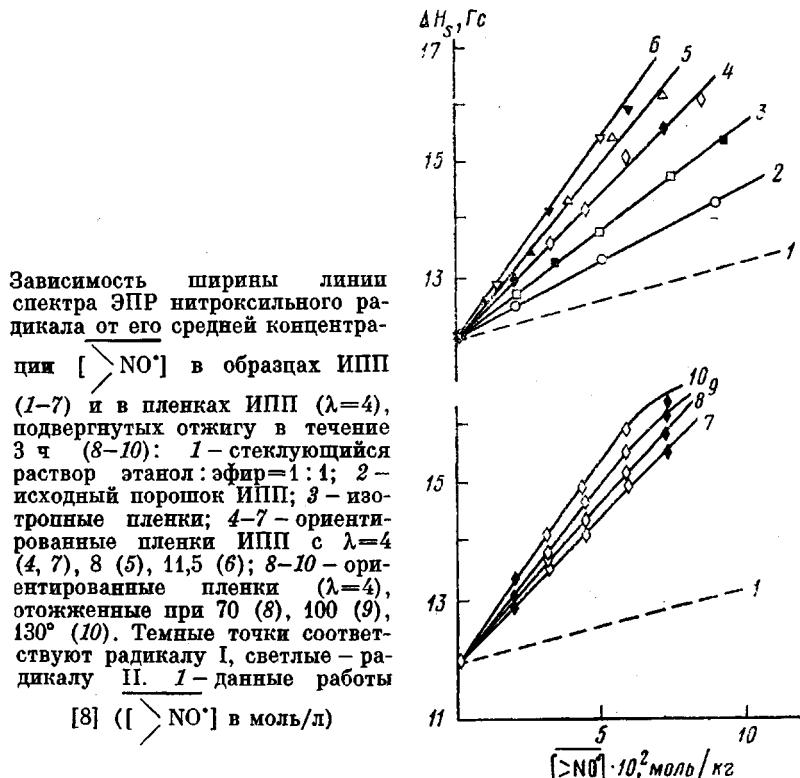
ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ И ОТЖИГА НА ДОСТУПНУЮ ДЛЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ОБЛАСТЬ В ПЛЕНКАХ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Крисюк Б. Э., Рогов Ю. Н., Грива А. П., Денисов Е. Т.

В последнее время все больше внимания уделяют изучению химических реакций, протекающих в твердых аморфно-кристаллических полимерах. При этом получаемые экспериментально значения скорости процесса рассчитывают чаще всего на весь объем полимера. В лучшем случае микрогетерогенность структуры учитывают, пересчитывая скорость на объем, занимаемый аморфной фазой полимера [1]. Такой подход, однако, нуждается в проверке. Во-первых, аморфная фаза полимера неоднородна. В ней наряду с рыхлыми чисто аморфными участками существуют также области с промежуточной упаковкой, приближающейся по своему строению к кристаллической фазе. Примером таких областей могут служить паракристаллы [2], экспериментально обнаруженные в ПЭ и ПЭО [3]. Во-вторых, у некоторых полимеров может окисляться и кристаллическая

фаза. Примером может служить поли-4-метилпентен-1 [4], обладающий очень рыхлой упаковкой кристаллита.

Таким образом, при изучении реакций в твердых кристаллических полимерах следует делать поправку не на степень кристалличности, а на объем полимера, доступный для низкомолекулярных веществ [5]. Ясно, что для различных низкомолекулярных веществ этот объем может быть разным; но при исследовании реакций в твердых полимерах низкомолекулярные вещества (инициаторы, ингибиторы и др.) часто вводят в образцы из растворов. Данная работа посвящена изучению распределения низкомолекулярных веществ, введенных в пленки изотактического полипро-



пилена (ИПП) из бензольных растворов, и изменения этого распределения при ориентации и отжиге образцов.

В работе использовали ИПП с $\bar{M}_w=5 \cdot 10^5$ и характеристической вязкостью в декалине $[\eta]_0=1,58$ при 135°. Пленки ИПП из очищенного по известной методике [6] порошка готовили прессованием при 176° и давлении 150 атм на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде при 0°. Ориентацию полученных пленок проводили методом локального нагревания при 135°.

Оценку доступной для низкомолекулярных веществ доли ИПП проводили по диполь-дипольному уширению центральной компоненты ЭПР-спектра спинового зонда при 77 К [8]. Для этого строили зависимость ширины линии зонда ΔH , от его средней (т. е. рассчитанной на весь объем полимера) концентрации $[>\text{NO}^\cdot]$. Величину доли суммарного объема ИПП, доступного для низкомолекулярных веществ, определяли по формуле

$$\alpha = \frac{k_p}{k_n} \cdot 100\%. \quad (1)$$

где k_n и k_p — наклоны зависимостей ΔH , от $[>\text{NO}']$ в ИПП и стеклующемся растворе соответственно. В качестве зонда использовали стабильные нитроксильные радикалы 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-1-оксил (I) и 2,2,6,6-тетраметил-4-бензоилоксипиридин-1-оксил (II). Радикалы вводили в пленки из бензольных растворов при 20° с последующей вакуумной сушкой пленок при -30° . Полноту откачки растворителя контролировали сопоставлением времени корреляции радикалов, введенных в полимер из раствора и из паров при 60° .

На рисунке приведены зависимости ΔH_s от $[>\text{NO}']$ для радикалов I и II. Для сравнения приведена та же зависимость в исходном порошке и в стеклующемся растворе, где распределение радикалов однородно. Вид-

Зависимость доли доступного для низкомолекулярного вещества объема α^* и степени аморфности β^{} (в процентах) от ориентации и отжига**

| Образец | λ | α | β | α | β | α | β | α | β |
|-------------------|-----------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|--------------------------------------|---------|
| | | | | | | | | температура отжига, $^\circ\text{C}$ | |
| | | 23 | | 70 | | 100 | | 130 | |
| Исходный порошок | — | 43,9 | — | 43,0 | — | 44,0 | — | 44,5 | — |
| Изотропные пленки | 1 | 39,6 | 39,3 | 39,0 | 39,3 | 40,5 | 39,4 | 42,5 | 38,8 |
| Пленки | 4 | 27,8 | 38,8 | 26,7 | — | 23,7 | — | 20,4 | 37,6 |
| | 8 | 24,1 | 38,3 | 23,7 | 38,3 | 22,9 | — | 20,5 | 37,7 |
| | 11,5 | 21,4 | 38,0 | 21,4 | — | 21,1 | 37,7 | 20,4 | 36,9 |

* Определяли по спектрам ЭПР [8].

** Определяли по ИК-спектрам [9].

но, что при переходе от изотропных пленок к ориентированным увеличивается наклон зависимости ΔH_s от $[>\text{NO}']$, а это означает рост локальных концентраций при уменьшении доступной для радикалов области полимера. Исходный порошкообразный полимер обладает самой высокой долей объема, доступного для низкомолекулярных веществ.

Как уже отмечалось выше, обычно отклонение локальных концентраций от средних оценивают через степень кристалличности, которую чаще всего определяют из ИК-спектров с помощью корреляционных соотношений типа соотношения Хайнена [9]. Исследование кристалличности наших образцов вышеуказанным методом показало, что этот метод не регистрирует изменений доступных областей полимера при ориентации, тогда как метод спинового зонда дает заметные различия (рисунок). Можно предположить, что при ориентации происходит уплотнение аморфной фазы полимера, часть ее становится недоступной для диффузии нитроксильных радикалов. Снижение диффузии газов при увеличении ориентации уже отмечалось ранее [10].

Использованные в работе радикалы I и II заметно отличаются по своим размерам, однако распределяются они в полимерной матрице практически одинаково (рисунок). Отсутствие зависимости от размеров радикала связано, по-видимому, с тем, что их вводили в набухший в бензоле полимер, где радикалы распределялись по всей доступной для бензола области. Таким образом, зона, куда проникает радикал-зонд, очень слабо зависит от его размеров, а это позволяет считать метод спинового зонда наиболее корректным при определении доступной для низкомолекулярных веществ области полимера.

В процессе автоокисления ориентированные пленки подвергаются длительному воздействию высокой температуры. Поэтому нам представлялось интересным выяснить, как меняется доступная зона при отжиге образ-

цов. Для этого ориентированные пленки ИПП с введенным в известной концентрации радикалом нагревали при определенной температуре в инертной атмосфере в течение 3 ч и затем замораживали до 77 К. Зависимость ΔH_s в пленках с $\lambda=4$ от [NO^\cdot] представлена на рисунке, кроме того, все полученные данные сведены в таблицу. Видно, что при увеличении температуры отжига выше 100° доступная область уменьшается, хотя и не очень существенно. Если бы вследствие больших размеров радикалы заняли не всю доступную область, то при отжиге, из-за термического разрыхления аморфной фазы, должно было наблюдаваться снижение наклона зависимости ΔH_s от [NO^\cdot], т. е. радикалы распределялись бы более равномерно. Однако на практике наблюдается обратная картина. Этот факт еще раз подтверждает сделанный ранее вывод о том, что зонды занимают всю доступную для низкомолекулярных веществ область полимера. Уменьшение этой области при температуре отжига 130° свидетельствует о протекающем в пленках процессе кристаллизации. Растущие кристаллиты вытесняют нитроксильные радикалы в более рыхлые зоны аморфной фазы.

Если в исходных пленках доступная для низкомолекулярных веществ область заметно различается в зависимости от кратности вытяжки, то при отжиге это отличие постепенно нивелируется (таблица). Таким образом, в процессе прогревания ориентированных пленок величина доступной для низкомолекулярных веществ зоны становится функцией условий отжига, а не исходной структуры полимера.

Из таблицы видно, что степень аморфности, измеренная по ИК-спектрам [9], практически не меняется при ориентации и отжиге. Это можно объяснить тем, что ИК-метод характеризует количество регулярно расположенных мономерных единиц [11], которое лишь коррелирует с кристалличностью полимера; поэтому изменение кристалличности за счет областей с промежуточной упаковкой не отражается на ИК-спектрах полимера.

Степень аморфности (определенная по ИК-спектрам) и доступная зона (измеренная методом спинового зонда) практически совпадают только в случае изотропных пленок, где аморфная фаза наименее упорядочена. Изменение доступной зоны ориентированных образцов связано, по-видимому, с наличием в их аморфной фазе частично упорядоченных областей [12], которые при отжиге кристаллизуются.

В заключение следует подчеркнуть, что при использовании вместо бензола других растворителей необходимо определять доступный для них объем полимера, так как он может не совпасть с измеренным по бензолу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Panoport H. Я. В кн.: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: ВИНТИИ, 1980, т. 13, с. 3.
2. Hosemann R. Z. Phys., 1950, B. 128, S. 465.
3. Hosemann R. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 20, № 1, p. 1.
4. Billingham N. C., Prentice P., Walker T. J. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1976, v. 57, № 2, p. 287.
5. Гриева А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 6, с. 1343.
6. Полипропилен / Под ред. Пилиповского В. И., Ярцева И. К. Л.: Химия, 1967, с. 51, 64.
7. Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 186, с. 132.
8. Griva A. P., Denisov E. T. J. Polymer Sci. A, 1976, v. 14, № 5, p. 1051.
9. Heinen W. J. Polymer Sci., 1959, v. 38, № 134, p. 545.
10. Peterlin A. Macromolec. Sci., 1975, v. 11, № 1, p. 57.
11. Кристаллические полиолефины / Под ред. Раффа Р. А., Дока К. В. М.: Химия, 1970, т. 2, с. 353.
12. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978, с. 58.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.VI.1981