

тодом, по данным работы [2], штриховая кривая на этом рисунке характеризует максимально возможную величину эффекта разбавления (оценка заведомо завышена, так как при расчете пренебрегали гетерофазностью исходной композиции). Как видно, основной вклад в уменьшение ускорения деструкции вносит образование межцепных амидных связей.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного влияния межцепных взаимодействий на химическое поведение полимерных композиций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schaeffgen J. R., Sarason I. M. J. Polymer Sci, 1962, v. 58, № 166, p. 1049.
2. Черкезян В. О., Литманович А. Д. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 5363-81.— Опубл. в Библиографическом указателе деп. рук. ВИНИТИ, 1982, № 3 (125), с. 48.
3. Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 645.
4. Черкезян В. О., Литманович А. Д., Хромова Т. Н., Кошевник А. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 3, с. 237.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 45.
6. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 2637.
7. Комаров В. С., Рогачева В. Б., Беззубов А. А., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 784.
8. Jachowicz J., Morawetz H. Macromolecules, 1982, v. 15, № 3, p. 828.
9. Schultz A. R., Young A. L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 663.
10. Lecourtier J., Lafuma F., Quivoron C. Europ. Polymer J., 1982, v. 18, № 3, p. 241.
11. Litmanovich A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 3, p. 269.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25.XI.1982

УДК 541.64:543.422.23

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

**Кашаев Р. С., Прокопьев В. Н., Дебердеев Р. Я.,  
Валеев И. И., Стоянов О. В., Шмакова О. П.**

Одним из важных направлений модификации полиолефинов является их структурирование путем введения перекисей. Этим достигается существенное улучшение таких характеристик материала, как адгезионная прочность, тепло- и светостойкость, сопротивление к растрескиванию. Эффективным методом изучения кинетики структурирования полимеров является импульсный метод ЯМР. Имеется ограниченное число работ, посвященных изучению спшивания полиолефинов данным методом [1, 2]. В то же время импульсный метод ЯМР позволяет получить сведения о молекулярной подвижности отдельных фрагментов макромолекул и о степени упорядоченности фаз.

Объектами исследования служили образцы, сформированные при 180° из порошкового ПЭ высокого давления марки П16803-070 (ТУ 605-1866-78) с диффузионно введенной в порошок перекисью дикумила (ПДК). Использовали перекристаллизованную ПДК с т. пл. 32,2 и т. разл. 110–120°. Содержание гель-фракции определяли экстракцией образцов кипящим ксилом в аппарате Сокслета в течение 72 ч.

Измерения времен спин-спиновой релаксации  $T_2$  производили на импульсном когерентном релаксометре ЯМР. Короткие времена  $T_2$  определяли по спаду сигнала

свободной индукции, длинные — методом Карра — Парселя (частота передатчика 40 МГц, длительность 90° импульса 3 мкс, время восстановления приемника не более 3 мкс, точность термостатирования образцов в измерительном датчике  $\pm 1^\circ$ ).

При исследовании кинетики структурирования полимера (образование сплошной трехмерной структуры) образец ПЭ, содержащий 6% ПДК, предварительно термо-

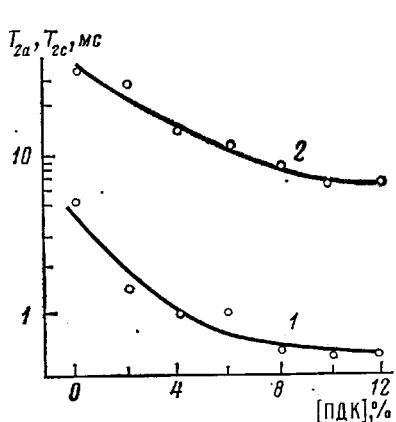


Рис. 1

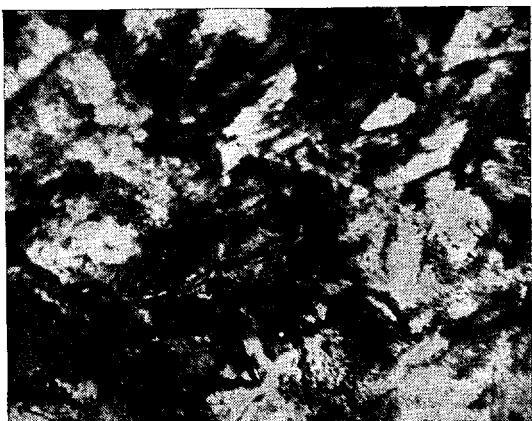


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость времен спин-спиновой релаксации  $T_{2a}$  (1) и  $T_{2c}$  (2) от концентрации перекиси дикумила в образце ПЭ при  $180^\circ$

Рис. 2. Микрофотография гель-фракции образца структурированного ПЭ, снятая в поляризованном свете;  $\times 600$

стерилизовали при  $160^\circ$  до получения монолитной массы расплава, затем повышали температуру до  $180^\circ$  и непосредственно в датчике релаксометра каждые 2 мин определяли времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  и населенности фаз.

На рис. 1 представлена зависимость времен спин-спиновой релаксации от содержания ПДК в ПЭ. При  $180^\circ$  наблюдается два времени  $T_2$  —  $T_{2a}$  и  $T_{2c}$ . При этом спад поперечной намагниченности во времени описывается суммой двух экспонент

$$F(t) = P_a \exp(-t/T_{2a}) + P_c \exp(-t/T_{2c})$$

Увеличение содержания ПДК от 0 до 12% приводит к уменьшению времен релаксации:  $T_{2a}$  — от 36 до 6,5,  $T_{2c}$  — от 5 до 0,2 мс. По-видимому, наличие двух времен  $T_2$  может быть связано с присутствием двух фаз, отличающихся степенью молекулярной подвижности, а также упорядоченностью. Это подтверждается результатами изучения гель-фракции структурированного ПЭ в поляризованном свете. На приведенной микрофотографии (рис. 2) отчетливо видны светлые участки, свидетельствующие о присутствии кристаллических областей в полимере [3]. Таким образом, локальная упорядоченность, отвечающая молекулярной ориентации цепей ПЭ в кристаллической фазе, сохраняется и в структурированном образце после нагревания выше  $T_{пл}$ . Анализ кривых радиального распределения [4, 5] в расплаве неструктурированного ПЭ указывает на наличие ближнего порядка в областях, являющихся исходными структурными элементами, из которых при охлаждении формируется кристаллическая фаза. Благодаря спшиванию фиксируется структурная упорядоченность, которая сохраняется при температурах выше  $T_{пл}$ . Поэтому концентрация кристаллической фазы ПЭ при комнатной температуре (45%) совпадает с полученной концентрацией упорядоченной фазы (46%) в расплаве полимера (рис. 3).

Уменьшение значений  $T_{2a}$  и  $T_{2c}$  с увеличением концентрации ПДК (рис. 1) указывает на то, что как в аморфной, так и в упорядоченной фа-

зах происходит спшивание, ограничивающее молекулярную подвижность макромолекул.

Рост концентрации ПДК приводит к увеличению концентрации упорядоченной фазы  $P_c$  за счет перехода соответствующей доли аморфной фазы  $P_a$  в упорядоченное состояние (рис. 3). Характер данного процесса, по-видимому,

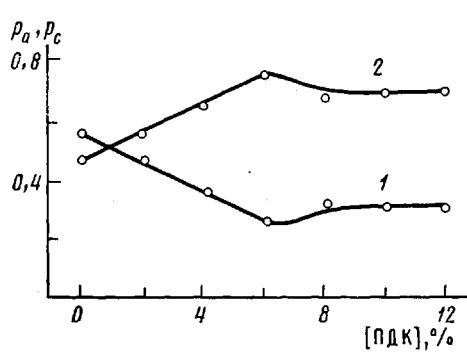


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость населенности фаз  $P_a$  (1) и  $P_c$  (2) от концентрации ПДК в ПЭ при  $180^\circ$

Рис. 4. Кинетика процесса структурирования ПЭ по данным изменения населенности фаз  $P_a$  (1) и  $P_c$  (2)

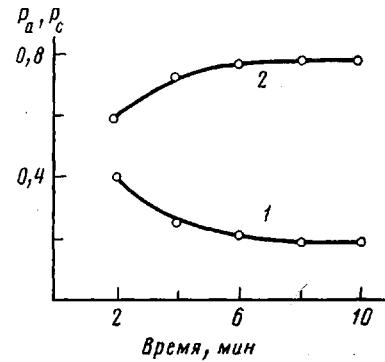


Рис. 4

димому, аналогичен кристаллизации. Кинетика роста фазы (рис. 4) подчиняется соотношению

$$P_c = 1 - \exp[0,7 - 0,07(t - 8)^3],$$

которое отличается от классического закона Колмогорова – Аврами

$$\alpha = 1 - \exp(-Zt^n),$$

описывающего кристаллизацию в полимерах ( $\alpha$  – степень кристалличности,  $Z$  – константа скорости кристаллизации,  $n$  – коэффициент, зависящий от механизма образования и роста кристаллов и равный для ПЭ 3–4), слагаемым в экспоненте, близким предельной доле упорядоченной сплошной фазы в образцах, а также поправкой к значению времени  $t$ , по величине близкой к отрезку времени, необходимому для окончания структурирования.

Поскольку скорость уменьшения  $T_{2a}$  и  $T_{2c}$  близка для обеих фаз, спшивание идет примерно с равной интенсивностью как в упорядоченной, так и в вязкотекучей фазе (рис. 1). Относительную интенсивность структурирования в кристаллической и аморфной фазах не существует единого мнения. Так, по данным работы [6], спшивание происходит в основном в аморфной фазе. Противоположная точка зрения высказана в работе [7]. Наши результаты совпадают с выводами Шульца [8] о примерно одинаковой интенсивности структурирования ПЭ в обеих фазах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Rowland T. J., Labun L. C. Macromolecules, 1978, v. 11, № 3, p. 466.
- Gupta R. P. Kolloid Z., 1961, B. 174, № 1, S. 73.
- Fitchman D. R., Newman S. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 9, p. 1545.
- Voigt-Martin I., Mijlhoff F. C. J. Appl. Phys., 1976, v. 47, № 12, p. 3942.
- Сурога А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л.: Химия, 1974.
- Abraham R., Whistler D. Trans. Faraday Soc., 1958, v. 54, № 9, p. 1291.
- Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Иностр. лит., 1967.
- Шульц А. Химические реакции полимеров. М.: Химия, 1967, т. 2.