

Ниже приведены данные по оценке влияния величины возможной погрешности, вносимой приближенным аппроксимированием зависимости $n(\phi)$ линейной функцией при расчете $\phi(x)$.

Исследование взаимодиффузии проводили при 25° на модельной системе сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА – МАК) – 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Пленки сополимера толщиной ~100 мкм получали формированием из 5%-ного ацетонового раствора с последующим удалением растворителя на воздухе и сушкой до постоянного веса в вакууме (1 мм рт. ст. при 40°). Сополимер содержал 5,45% МАК, $M_v=0,87 \cdot 10^6$. ДХЭ очищали по методике [9] промыванием 5%-ным водным раствором едкого натра с водой с последующими сушкой и перегонкой. Измерение показателей преломления компонентов и их растворов проводили на рефрактометре ИРФ-22. Диффузионные измерения проводили на интерференционном диффузиометре [1].

На рисунке показана зависимость $n(\phi)$ для системы MMA – МАК – ДХЭ и рассчитанные по описанной выше методике зависимости $\phi(x)$ и $D_v(\phi)$ для случаев линейной и нелинейной аппроксимации функции $n(\phi)$. Видно, что способ аппроксимации оказывает существенное влияние на характер изменения $\phi(x)$ и $D_v(\phi)$ в зоне взаимодиффузии. Разница в концентрациях на межфазных границах достигает 30%.

Таким образом, очевидно, что расчет кривых распределения концентраций и коэффициентов диффузии без учета возможного отклонения от аддитивности функции $n(\phi)$ может приводить к значительным ошибкам, тем больше отклонение показателей преломления от аддитивности в той или иной области концентраций полимерного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
2. Robinson C. Proc. Royal Soc. A, 1950, v. 204, № 1078, p. 339.
3. Crank J., Robinson C. Proc. Royal Soc. A, 1950, v. 204, № 1078, p. 549.
4. Crank J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968.
5. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1977.
6. Математические проблемы фазовых равновесий/Под ред. Коковина Г. А., Воронина Г. Ф. Новосибирск: Наука, 1983.
7. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973.
8. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
16.I.1986

УДК 541.64:543.422.4

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Красовский А. Н., Барапов В. Г., Эдилян Э. С.

Для изучения ориентационной вытяжки и кристаллизации полиэтилена весьма эффективны методы колебательной спектроскопии [1–4]. Например, в случае ПЭВП, полученного кристаллизацией под давлением в капиллярном вискозиметре [3], методом комбинационного рассеяния показано, что в области малых деформаций (степень одноосной вытяжки $v < 7$) аморфная фаза составлена из плоских транс- и свернутых конформаций макроцепи и практически полностью неориентирована. Орторомбическая монокристаллическая фаза ПЭВП практически полностью ори-

ентирована вдоль оси вытяжки уже при $v=2,6$ [3]. Идеальная, параллельная ориентация орторомбической фазы ПЭВП отмечается для горячей вытяжки, в области больших деформаций ПЭВП ($v>7$), причем вследствие этого наблюдается более высокий инфракрасный дихроизм некоторых полос «кристаллической» природы по сравнению с соответствующим дихроизмом полос в ПЭВП, полученном в результате холодной вытяжки ($v\sim 20$), а также перпендикулярная ориентация аморфной фазы [3]. Данные по интенсивности продольных акустических колебаний спектра комбинационного рассеяния свидетельствуют, что отжиг поликристаллического ПЭВП при 400 К приводит к росту ламеллярной

Дихроичные отношения и функции ориентации некоторых полос ИК-спектра высокоориентированных образцов ПЭВП

Частота ν , см ⁻¹	Тип колебания	Тип симметрии	R_{xz}^*	f_{γ}^*	R_{xz}^{**}	f_{γ}^{**}	R_{xz}^{***}	f_{γ}^{***}
715	$R(\text{CH}_2)$	—	2,4	0,73	—	—	—	—
720	$R(\text{CH}_2)$	B_{2u}	2,4	0,74	7,8	0,91	10,60	0,93
730	$R(\text{CH}_2)$	B_{3u}	5,0	0,86	18,5	0,96	20,00	0,97
1440	$\delta(\text{HCH})$	—	1,1	0,50	1,1	0,50	1,25	0,55
1463	$\delta(\text{HCH})$	B_{2u}	—	—	7,5	—	8,50	—

* Образец ПЭВП, полученный методом ориентационной кристаллизации из расплава.

** Образец получен в результате 17-кратной вытяжки.

*** Образец подвергнут дополнительно 10-кратной вытяжке.

структуре [2]. Вместе с тем в литературе практически отсутствуют спектральные данные о структуре ПЭВП, полученного методом ориентационной кристаллизации из расплава [5], поэтому в настоящей работе предпринята попытка изучения поляризованных спектров образцов ПЭВП, полученных методом ориентационной кристаллизации из расплава, и образцов ПЭВП, подвергнутых радиационной спшивке, в области ножничных и маятниковых колебаний групп CH_2 ИК-спектра полимера.

В работе изучены образцы ПЭВП двух ММР: $M_w=9 \cdot 10^4$ ($M_w/M_n=3$) и $M_w=3 \cdot 10^5$ ($M_w/M_n \approx 10$). Одноосноориентированные цепочки формировали из расплава полимера по методу [5], дополнительную вытяжку образцов проводили в температурном интервале 380–395 К. Радиационно-спищие образцы ПЭВП получали с помощью γ -излучения ^{60}Co с дозой 50 Мрад с последующей тренировкой и вытяжкой образцов. Тренировка образцов заключалась в многократной, обратимой вытяжке в диапазоне температур 400–440 К, затем образец подвергали необратимой деформации при фиксированной температуре и медленно охлаждали в изометрическом, нагруженном состоянии. ИК-спектры образцов ПЭВП регистрировали в нагруженном состоянии при 290–420 К ($\pm 1,5$ К) в области 4000–600 см⁻¹ с помощью спектрофотометра «Perkin – Elmer-621».

Для изучения ориентации макромолекул одноосновнорастянутых образцов ПЭВП толщиной 10–15 мкм из поляризованных ИК-спектров рассчитывали дихроичные отношения $R_{x,z}=D_{\perp}/D_{\parallel}$ полос поглощения, отвечающих как аморфной, так и кристаллической фазам полимера (таблица). Функции ориентации рассчитывали по формуле $f_{\gamma}=[(R-1)/(R+2)] \cdot K(R_0)$, где $K(R_0)=(R_0+2)/(R_0-1)$, $R_0=\text{ctg}^2 \beta$, β – угол между направлением дипольного момента данного колебания и направлением оси вытяжки образца, совпадающим с осью с макромолекулами полимера в плоской транс-конформации [3].

Как следует из рис. 1, на котором представлен участок ИК-спектра образца ПЭВП, полученного методом ориентационной кристаллизации из расплава, в области маятниковых колебаний групп CH_2 обнаруживается интенсивное поглощение с максимумом у 715 см⁻¹, отсутствующее в спектре ПЭВП, подвергнутого обычной горячей (или холодной) вытяжке. Известно, что поглощение 715 см⁻¹ может быть отнесено к маятниковым колебаниям $R(\text{CH}_2)$, характерным для моноклинной кристаллической структуры [6] с параллельным расположением макроцепей в кристалле, однако подобная структура является лабильной, переходящей, согласно

работе [6], при нагревании в обычную орторомбическую структуру. Согласно данным фурье-спектроскопии, поглощение 715 см^{-1} отмечается и в спектре единичного кристалла ПЭВП [7], однако доля структуры, составленной из кристаллов с выпрямленными цепями (КВЦ), по сравнению со структурой из кристаллов со складчатыми цепями (КСЦ), чрезвычайно мала.

Отжиг образца при 393 K в течение 90 мин не приводит к изменению спектра. Поглощение 715 см^{-1} полностью исчезает при переплавке образца при более высокой температуре, например при 453 K . Как следует из дихроизма полосы 715 см^{-1} (таблица), средний угол разориентации макромолекул, относящихся к фазе образца, вероятно, отличающейся от

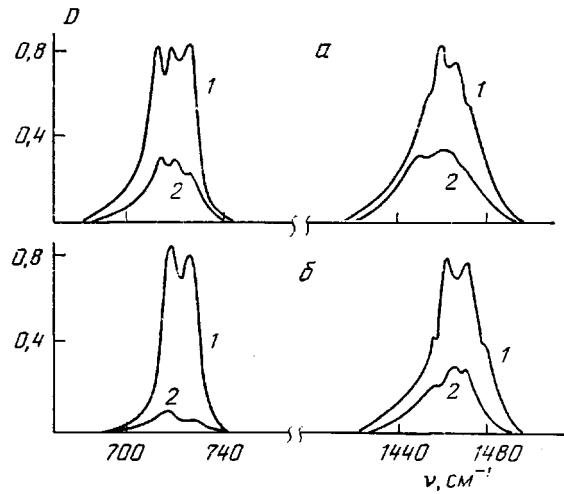


Рис. 1. ИК-спектры ПЭВП в области маятниковых и ножничных колебаний групп CH_2 для образцов, полученных путем ориентационной кристаллизации (a) и с помощью одноосной вытяжки при 380 K (b). Электрический вектор перпендикулярен (1) и параллелен направлению вытяжки (2)

складчатой структуры цепей, несколько ниже значения соответствующего угла θ , равного $\sim 18^\circ$, вычисленного по соотношению $f_t = 1/2[3\langle(\cos \theta)^2\rangle - 1]$ для полосы 730 см^{-1} . Доля структуры, относящейся, вероятно, к КВЦ, того же порядка, что и содержание КСЦ, т. е. $\sim 10\text{--}30\%$; следовательно, ее существенно больше, чем в единичном кристалле ПЭВП [8].

Температурные зависимости f_t также иллюстрируют различия между образцами, полученными методом ориентационной кристаллизации из расплава и с помощью обычной горячей вытяжки (рис. 2). Ход кривых свидетельствует о том, что фазовый переход кристалл — расплав реализуется в случае образца, полученного по методу ориентационной кристаллизации из расплава, при более высокой температуре по сравнению с температурой, соответствующей обычному образцу ПЭВП. Отметим, что степень ориентации, вычисленная из дихроизма полосы 730 см^{-1} , во втором случае несколько выше, чем в первом, и вследствие этого средний угол разориентации макромолекул относительно оси вытяжки составляет для образца с $v=17$ (горячая вытяжка) $\sim 9^\circ$.

В области ножничных колебаний групп CH_2 также имеются отличия между рассматриваемыми образцами, которые в основном касаются расположения интенсивности в мультиплете $1440\text{--}1480 \text{ см}^{-1}$, чувствительной к предыстории образца [3]. Так, например, для образцов с кратностями вытяжек $v=17$ и 26, полученных с помощью высокотемпературной

вытяжки, с ростом степени вытяжки по сравнению с образцом, полученным методом ориентационной кристаллизации из расплава, меняется соотношение интенсивностей компонент мультиплета: 1440, 1457, 1463, 1473, 1477 cm^{-1} в пользу компонент 1463 и 1473 cm^{-1} (рис. 1). Данные изменения весьма трудно интерпретировать, поэтому лишь отметим работу [9], в которой подобные изменения отнесены за счет вкладов двух различных топоморфных кристаллических состояний.

Интересно промоделировать возможную структуру КВЦ на примере радиационно-спищих образцов ПЭВП. Если предположить, что поглощение 715 cm^{-1} является атрибутом КВЦ, то вытяжка спищих образцов ПЭВП должна приводить при некоторых температурах выше критической

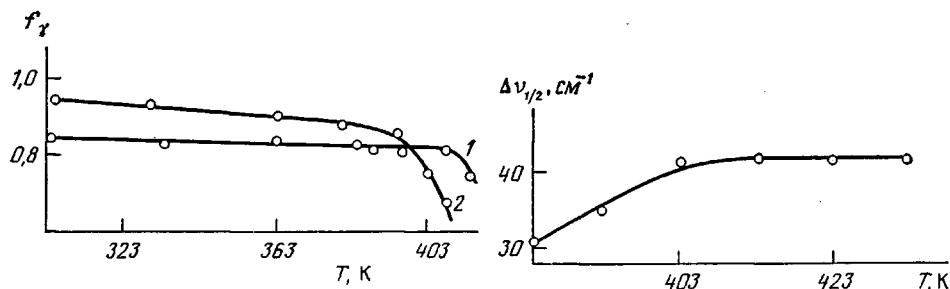


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость функции ориентации f_1 от температуры образцов ПЭВП для пленок, полученной ориентационной кристаллизацией из расплава (1) и одноосно-вытянутой при 380 К (2). $v=26$

Рис. 3

Рис. 3. Зависимость полуширины дублета маятниковых колебаний групп $\text{CH}_2 - 720 - 730 \text{ cm}^{-1}$ от температуры вытяжки радиационно-спищих образцов ПЭВП. $v=2-3$

температуры к уширению дублета 720–730 cm^{-1} за счет вклада полосы 715 cm^{-1} . Как следует из рис. 3, уширение имеет место, начиная с 413 К. Заметим, что полуширина дублета 720–730 cm^{-1} в спищих образцах, вытянутых при температурах более низких, чем 400 К, превышает $\Delta\nu(1/2)$ обычных образцов ПЭВП из-за неоднородного уширения, характерного для полимеров в спищем состоянии. Существование фибрillлярных кристаллов типа КВЦ при кристаллизации ориентированного спищего полиэтилена было показано ранее [10, 11].

Таким образом, согласно спектральным данным, обнаружены некоторые отличия, касающиеся структуры образцов ПЭВП, полученных ориентационной кристаллизацией из расплава и с помощью горячей вытяжки. Вероятно, что образцы ПЭВП, полученные методом ориентационной кристаллизации из расплава, содержат некоторую долю макромолекул в кристаллических областях с выпрямленными цепями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luu D. V., Combon L., Lapeyre C. J. J. Raman. Spectr., 1980, v. 9, № 3, p. 176.
2. Remecker D. H., Mazur J., Colson J. P., Snyder R. G. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 10, p. 5080.
3. Miller P. J., Johnson J. F., Porter R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 2001.
4. Snyder R. G., Scherer J. R. J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3221.
5. Баранов В. Г. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 14.
6. Kikuchi Y., Krim S. Macromolec. Sci. Phys., 1970, v. 4, p. 461.
7. Painter P. G., Runt J., Colleman M. M., Harrison J. R. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 1647.
8. Colleman M. M., Painter P. G. J. Macromolec. Sci. C, 1977–1978, v. 16, № 2, p. 197.

9. *Luu D. V., Combon L., Lapeyre C. J. J. Raman Spectr.*, 1980, v. 9, № 3, p. 172.
10. Френкель С. Я. Хим. волокна, 1977, № 3, с. 11.
11. *Keller A., Machin M. J. J. Macromolec. Sci. B*, 1967, v. 1, p. 41.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
17.I.1986

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Научно-производственное
объединение «Пигмент»

УДК 541.64:542.92

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОМЕРОВ МЕТОДОМ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ОТ ПОЛЯРНОСТИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Лихтеров В. Р., Этлис В. С.

Ранее было показано, что существует определенная связь между величиной e ненасыщенного соединения и скоростью присоединения брома. При этом бромирование мономеров с отрицательным значением параметра e всегда протекало быстрее, чем мономеров с положительным значением этой величины [1]. В то же время хорошо известно и тщательно разработано большое число методов синтеза мономеров в результате отщепления воды, галогена, органической или неорганической кислот от соответствующих насыщенных соединений [2]. Однако в литературе отсутствовали какие-либо сведения о зависимости скорости образования мономера от полярности его двойной связи.

Настоящее исследование было предпринято с целью установления связи между скоростью образования моно- и 1,1-дизамещенных производных этилена и параметром e , а следовательно, и возможности его определения без предварительного проведения сополимеризации, а также приближенного предсказания на основании известного уравнения Алфрея — Прайса результатов сополимеризации для новых пар мономеров.

Мы провели дегидрохлорирование циклических и ациклических производных 3-хлор-2-гидроксицапропановой кислоты — метил-3-хлор-2-метоксицапропаноата (I), n -пропил-3-хлор-2-(n -пропилоксикарбонилокси)цапропаноата (II), 5-хлорметил-1,3-диоксолан-4-она (III), этил-3-хлор-2-ацетоксипропаноата (IV), аллил-3-хлор-2-(аллилоксикарбонилокси)цапропаноата (V), метил-3-хлор-2-(*o*-этилметилфосфонокси)цапропаноата (VI). Эти соединения в процессе реакции превращались в соответствующие производные 2-гидроксиакриловой кислоты, причем для большинства из них параметр e известен.

Синтез пропаноата I описан в работе [3], диоксоланона III — в работе [4], пропаноата IV — в работе [5], пропаноата V — в работе [6], соединения VI — в работе [7]. Пропаноат II получали по известному способу [6] (т. кип. 117° (2,66 гПа), n_D^{20} 1,4390, d_4^{20} 1,1510, $M_{\text{эксп}}=250,0$ (криоскопия в бензole), $M_{\text{расч}}=252,5$). Найдено, %: С 47,28; Н 6,65; Cl 14,15. $C_{10}H_{17}ClO_5$. Вычислено, %: С 47,52; Н 6,73; Cl 14,05.

Кинетику дегидрохлорирования триазиламином проводили в стеклянных ампулах. Исходные реагенты растворяли в бензole в эквимольных количествах, причем их концентрация обычно была $\sim 0,1$ моль/л. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ$. Взятые на анализ пробы растворяли в изопропиловом спирте и титровали 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии бромтимолового синего в качестве индикатора [8]. Результаты экспериментов представляли собой среднее из трех параллельных опытов (таблица).