

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что в процессе конверсии этилена в присутствии ПС под действием БФКК протекают следующие последовательно-параллельные процессы: олигомеризация этилена в высшие α -олефины на анионно-координационных активных центрах БФКК; алкилирование ароматических фрагментов ПС образовавшимися α -олефинами на катионных активных центрах; деструкция основной цепи ПС под действием катионных активных центров БФКК.

Способность катионных активных центров вызывать деструкцию макромолекул полимера (полиизобутилена) отмечена в работах [4–7].

Таким образом, процесс алкилирования ароматических фрагментов полистирола галогеналкилами, продуктами олигомеризации этилена или α -олефинами, сопровождающийся синхронной деструкцией основной цепи, видимо, можно использовать для получения ряда высокомолекулярных и олигомерных алкилароматических продуктов, синтез которых традиционными методами сопряжен со значительными трудностями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А. А., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2749.
2. Матковский П. Е., Семенов А. А., Руссиян Л. Н., Бушева З. Г., Черная Л. И., Фурман Д. Б., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С. // Матер. III Всесоюз. конф. «Механизм каталитических реакций». Ч. 2. Новосибирск, 1982. С. 121.
3. Бушева З. Г., Матковский П. Е., Голубев В. К., Чекрый П. С., Дьячковский Ф. С., Ениколопан Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1874.
4. Сметс Г., Ван-Бейлин М. // Катионная полимеризация. М., 1966. С. 504.
5. Kennedy I. R., Phillips R. R. // J. Macromolec. Sci. A. 1970. V. 4. № 8. P. 1759.
6. Сангалов Ю. А., Минскер К. С., Берлин Ал. Ал., Прочухан Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1451, 1458.
7. Иванова С. Р., Понеделькина И. Ю., Берлин Ал. Ал., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 266.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
29.X.1987

УДК 541.64:539.3:535.37

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Аулов В. А.

Ранее было показано [1], что форма кривой РТЛ для ПЭ выше комнатной температуры (в интервале α -максимума) чувствительна к перестройке структуры в полимере. Так, с увеличением кратности вытяжки интенсивность максимума увеличивается по степенному закону аналогично изменениям модуля упругости [2]. Эта аналогия продолжается и при отжиге ориентированного полимера: как значение модуля, так и интенсивность максимума РТЛ начинают уменьшаться уже с температур отжига 330–340 К. Эти результаты наряду с изменением структурных параметров полимера при вытяжке [1] дали основание связать рост интенсивности максимума РТЛ с появлением в полимере при ориентации предельно вытяженных молекул в аморфных областях.

Настоящая работа посвящена поиску явного вида корреляционной зависимости между значениями модуля упругости и интенсивности максимума РТЛ в ПЭ. С этой целью определяли модуль и интенсивность максимума РТЛ для одних и тех же образцов полимера с различной кратностью вытяжки и $M_w=3,5 \cdot 10^4$ (ПЭ-1), $3 \cdot 10^5$ (ПЭ-2) и 10^6 (ПЭ-3) с полидисперсностью 3,5.

Значение модулей E_0 и E_B (ГПа) и интенсивность РТЛ I (произвольные единицы) для трех полимеров

| λ | E_0 | I | E_B | E_0 | I | E_B | E_0 | I | E_B |
|-----------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
| | ПЭ-1 | | | ПЭ-2 | | | ПЭ-3 | | |
| 3,9 | — | — | — | — | — | — | 0,85 | 0,63 | 1,90 |
| 3,9 | — | — | — | — | — | — | 1,05 | 0,66 | 1,95 |
| 4,2 | — | — | — | — | — | — | 0,90 | 0,13 | 0,43 |
| 5,6 | — | — | — | — | — | — | 1,10 | 0,35 | 1,10 |
| 5,9 | — | — | — | — | — | — | 1,40 | 0,60 | 1,80 |
| 6,0 | — | — | — | — | — | — | 2,35 | 1,10 | 3,10 |
| 7,3 | — | — | — | 3,45 | 0,12 | 4,40 | — | — | — |
| 7,5 | — | — | — | — | — | — | 2,70 | 0,93 | 2,70 |
| 7,7 | — | — | — | — | — | — | 3,40 | 1,08 | 3,10 |
| 7,9 | — | — | — | — | — | — | 3,80 | 1,33 | 3,75 |
| 9,0 | — | — | — | — | — | — | 3,55 | 1,30 | 3,70 |
| 9,5 | — | — | — | 6,85 | 0,33 | 6,70 | — | — | — |
| 10,0 | 7,05 | 1,68 | 7,85 | — | — | — | 5,10 | 1,76 | 4,90 |
| 10,0 | 6,90 | 1,96 | 8,35 | — | — | — | 4,80 | 1,30 | 3,70 |
| 10,5 | — | — | — | — | — | — | 7,15 | 1,90 | 5,25 |
| 11,0 | — | — | — | 12,2 | 0,86 | 10,1 | 7,10 | 2,28 | 6,20 |
| 11,0 | — | — | — | — | — | — | 6,20 | 2,10 | 5,75 |
| 11,0 | 9,55 | 2,32 | 9,00 | — | — | — | — | — | — |
| 12,0 | — | — | — | — | — | — | 9,20 | 2,22 | 6,05 |
| 13,0 | 12,0 | 4,40 | 11,3 | 14,3 | 2,05 | 14,5 | — | — | — |
| 14,0 | 12,5 | 5,88 | 12,6 | 13,2 | 1,35 | 12,1 | — | — | — |
| 14,0 | — | — | — | 15,1 | 2,13 | 14,7 | — | — | — |
| 15,0 | 16,4 | 6,50 | 13,1 | 19,3 | 4,13 | 19,4 | — | — | — |
| 15,5 | — | — | — | 18,8 | 5,40 | 21,8 | — | — | — |
| 18,0 | — | — | — | 23,8 | 4,25 | 19,7 | — | — | — |
| 18,5 | 21,2 | 21,0 | 20,5 | — | — | — | — | — | — |
| 19,0 | 15,5 | 28,2 | 22,9 | — | — | — | — | — | — |
| 20,0 | 23,4 | 37,3 | 25,5 | — | — | — | — | — | — |
| 21,0 | 24,3 | 45,6 | 27,5 | 31,4 | 14,1 | 32,4 | — | — | — |
| 21,0 | 25,9 | 50,3 | 28,6 | 29,8 | 12,8 | 31,2 | — | — | — |
| 21,0 | — | — | — | 30,7 | 7,20 | 24,5 | — | — | — |
| 22,0 | 27,5 | 39,7 | 26,1 | 31,4 | 12,0 | 30,4 | — | — | — |
| 22,0 | — | — | — | 32,3 | 13,9 | 32,3 | — | — | — |
| 23,0 | — | — | — | 31,9 | 17,4 | 35,5 | — | — | — |
| 24,0 | 26,0 | 60,5 | 30,6 | — | — | — | — | — | — |
| 25,0 | 33,4 | 70,0 | 32,4 | 35,1 | 23,1 | 40,0 | — | — | — |
| 25,0 | 31,9 | 73,0 | 33,0 | 29,7 | 10,4 | 28,6 | — | — | — |
| 26,0 | 37,1 | 62,0 | 31,0 | 35,9 | 18,7 | 36,6 | — | — | — |

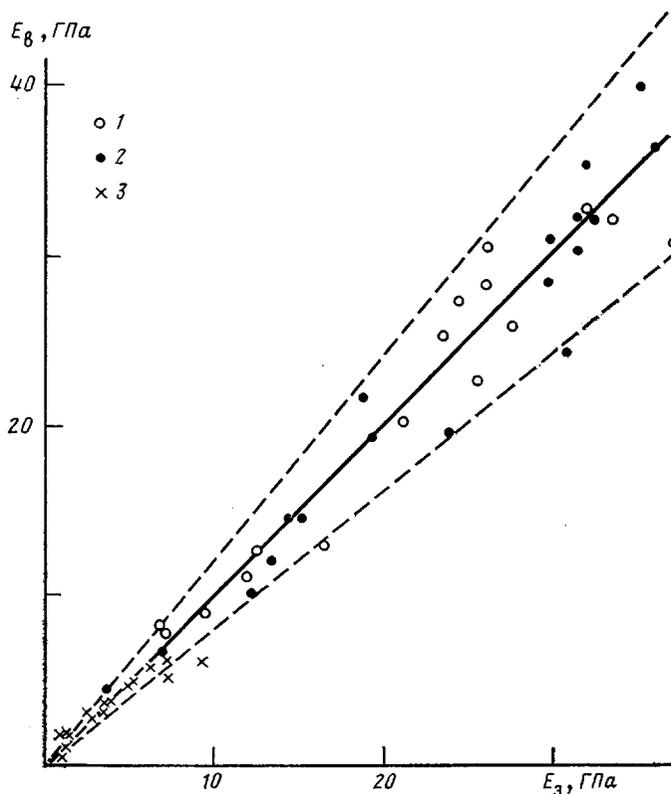
Образцы для вытяжки в виде гантели вырубали из пленки толщиной 2 мм, приготовленной горячим прессованием при 160° с закалкой в ледяной воде. Вытяжку проводили на воздухе при 60 (ПЭ-1) и 100° (ПЭ-2 и ПЭ-3) при скорости движения зажимов 10 мм/мин. Измерение модуля упругости ориентированных образцов проводили на разрывной машине «Инстрон» (ПЭ-1 и ПЭ-2) и методом ползучести (ПЭ-3). Деформация во всех случаях не превышала 0,4%. Для получения кривой РТЛ образцы облучали на γ -источнике до дозы 5 кГр при 273 К, выдерживали при этой температуре 1 ч, охлаждали в жидком азоте и хранили в таком виде до разогрева. Разогрев проводили в атмосфере гелия со скоростью 10 град/мин.

В табл. 1 представлены экспериментально определенные значения модуля E_0 и интенсивности максимума I . Обе величины представляют собой среднее трех-четырёх измерений на одном и том же образце: сначала определяли модуль, затем образец резрезали на несколько частей, облучали и записывали кривые РТЛ.

Поскольку обе экспериментально определенные величины зависят от кратности вытяжки λ по степенному закону, корреляционную зависимость между ними искали в виде

$$E_B = E_0 I^a \quad (1)$$

Значения констант E_0 и a для трех полимеров, определенные с помощью метода наименьших квадратов, представлены в табл. 2. Как видно, точность определения констант вполне удовлетворительна, особенно для первых двух полимеров. Вычисленные по выражению (1) значения модуля



Корреляционная зависимость между измеренными E_3 и вычисленными E_8 по выражению (1) значениями модуля упругости для ориентированных ПЭ-1 (1), ПЭ-2 (2) и ПЭ-3 (3)

E_8 приведены в табл. 1. Сравнение значений E_3 и E_8 попарно показывает, что они согласуются между собой вполне удовлетворительно: подавляющее большинство значений E_8 отличаются от E_3 не более чем на 20% (штриховые линии на рисунке). Для ПЭ-3 получены менее точные значения, и это связано прежде всего с непрямолинейностью образцов ПЭ-3 после вытяжки, так что определить расстояние между метками при измерениях

Таблица 2

Значения констант E_0 и a в выражении (1) и коэффициент линейной корреляции ρ

| Полимер | $E_0, \text{ГПа}$ | a | ρ |
|---------|-------------------|-----------------|--------|
| ПЭ-1 | $6,45 \pm 0,01$ | $0,38 \pm 0,02$ | 0,976 |
| ПЭ-2 | $10,70 \pm 0,01$ | $0,42 \pm 0,02$ | 0,981 |
| ПЭ-3 | $2,88 \pm 0,01$ | $0,93 \pm 0,13$ | 0,882 |

E_0 было трудно. Это обстоятельство никак не повлияло на определение E_0 , что выступает как преимущество метода РТЛ.

Сплошная прямая на рисунке отвечает выражению

$$E_0 = AE_0, \quad (2)$$

где значение константы A , определенное для всех образцов трех полимеров, составляет $1,025 \pm 0,039$, а для каждого из полимеров отдельно оно равно для ПЭ-1 $1,004 \pm 0,032$, для ПЭ-2 $1,004 \pm 0,21$ и для ПЭ-3 $1,069 \pm 0,114$ соответственно.

Полученные результаты, таким образом, показывают, что между модулем упругости ПЭ и интенсивностью максимума РТЛ выше комнатной температуры существует взаимно однозначное соответствие, что дает возможность использовать метод РТЛ для определения модуля упругости ориентированных образцов полимера.

Автор приносит благодарность В. А. Черняховскому и А. М. Праздничному за помощь при проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аулов В. А., Зубов Ю. А., Бажеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1166.
2. Капаччио Дж., Гибсон А. Г., Уорд И. М. // Сверхвысокомодульные полимеры / Под ред. Чиферри А., Уорд И. Л., 1983. 271 с.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30.X.1987

УДК 541.64:536.7

ОБ УСРЕДНЕННОМ ОПИСАНИИ ПРОЦЕССА СПИНОДАЛЬНОГО РАСПАДА НА БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ

Митлин В. С., Маневич Л. И.

Как показано в работах [1–3], нелинейное уравнение спинопального распада

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla \Lambda \nabla \frac{\delta F}{\delta \varphi} \quad (1)$$

позволяет описывать как начальную (выделение моды максимального роста [4]), так и позднюю стадию процесса. При этом не требуется строить феноменологические модели роста микрофаз [5, 6], поскольку сами решения уравнения (1) обладают свойством последовательного уменьшения во времени количества экстремумов φ и, соответственно, увеличения характерного пространственного размера неоднородностей. В уравнении (1) свободная энергия

$$F = F_0(\varphi) + K(\nabla \varphi)^2 \quad (2)$$

Здесь $\Lambda(\varphi)$ — коэффициент Онзагера, $\delta F / \delta \varphi$ означает вариационную производную функционала $\int F dr$ [6]. Например, для бинарной смеси полимеров φ соответствует объемной доле одного из компонентов, а величина F в формуле (2) рассчитана на один узел решетки, образованной мономерами.

Несмотря на то, что уравнение (1) применимо для описания всего процесса спинопального распада, имеются трудности при его численном решении. Как показано в работах [2, 3], процесс протекает как смена быстрых перестроек φ между долгоживущими состояниями, причем тор-