

Здесь $\tilde{U}_n(x)$ — n -е приближение к искомой функции $\tilde{U}(x)$. Формула (8) была положена в основу рабочей программы, составленной на алгоритмическом языке ФОРТРАН-IV. За нулевое приближение $\tilde{U}_0(x)$ принимали исходную гель-хроматограмму.

В целях повышения точности расчета исходную хроматограмму, заданную в виде массива 75 чисел, сглаживали по формуле $\tilde{F}(V_k) = -0,5(\tilde{F}(V_{k+1}) + \tilde{F}(V_{k-1}))$, а затем кусочно интерполировали свободными кубическими сплайнами. Специально проведенные модельные расчеты показали, что для широких гладких распределений \tilde{F} погрешность вычисления \tilde{U} по формуле (8), определяемая как $\varepsilon_n = \|\tilde{U}_n - \tilde{U}\| / \|\tilde{U}\|$, минимальна для четвертой итерации и не превышает в этом случае 2,5 %.

Применение изложенного метода расчета для количественного определения степени деструкции ПВХ дает следующее значение концентрации разрывов: $S = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/кг. Относительная погрешность вычислений составляет 4,2 %. Погрешность оценивали по формуле $\delta = |\tilde{[\eta]}_0 - [\eta]_0^*| / [\eta]_0^*$, где значение вязкости $[\eta]_0^*$ рассчитывали в соответствии с формулой (5) при использовании вместо функции $U'(M)$ функции $U(M)$. Использование в этом случае соотношения (2) приводит к значению S , завышенному в $\sim 1,8$ раза, а метод, предложенный в работе [2] для широкого ММР, — к значению, заниженному в 1,6 раза.

Таким образом, данный метод при своей относительной простоте (информация о ММР требуется только для исходного образца, для деструктированного же достаточно знания характеристической вязкости его раствора) дает высокую точность вычислений и может быть успешно использован для анализа деструкции полимеров с широким ММР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М., 1978. 676 с.
2. Лисицкий В. В., Янборисов В. М., Берлин А. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 931.
3. Берлин А. А., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
4. Ivanov V. B., Zhuravlev M. A. // Polymer Photochem. 1986. V. 7. № 1. P. 55.
5. Bohdanecky M., Solc K., Kratochvil D., Kolinsky M., Pyska M. // J. Polymer Sci. A-2. 1967. V. 5. № 2. P. 343.
6. Smith W. N. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 5. P. 639.
7. Ishige T., Lee S.-I., Hamielec A. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. № 7. P. 1607.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.04.89

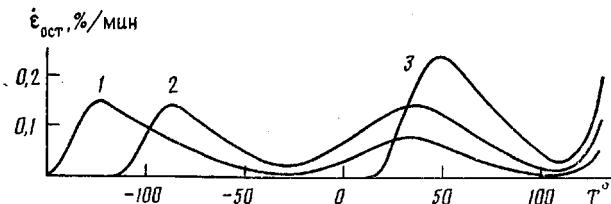
УДК 541.64:539.3

© 1990 С. С. Шейко, Э. Ф. Олейник

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТАХ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Исследовали восстановление остаточной деформации в монокристаллических матах ПЭ при нагревании. Образцы одновременно сжимали в диапазоне $-140 \dots +25^\circ$. Температура, при которой начинается восстановление, всегда соответствует температуре деформирования, значительная доля (до 25–30%) остаточной деформации восстанавливается ниже температуры плавления и, по-видимому, не связана прямо с размораживанием известных для ПЭ типов молекулярной подвижности. Таким образом, деформационное поведение матов монокристаллов ПЭ имеет много общего с поведением стеклообразных полимеров.

Недавно новые интересные данные о природе пластичности стеклообразных полимеров были получены из анализа кривых восстановления остаточной деформации при нагревании [1–4]. Представляют несомненный



Скорость восстановления $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ в матах ПЭ при нагревании.
Условия деформирования: 1 — $T_{\text{д}} = -140^{\circ}$, $\varepsilon = 16\%$; 2 — $T_{\text{д}} = -100^{\circ}$, $\varepsilon = 15\%$; 3 — $T_{\text{д}} = -25^{\circ}$, $\varepsilon = 14\%$

интерес аналогичные исследования для кристаллических полимеров. Удачный объект для этого — монокристаллические маты ПЭ, деформационные свойства и структура которых [5, 6], а также молекулярная подвижность ПЭ [7] достаточно хорошо изучены. Известно также, что деформационные свойства матов имеют много общего с поведением единичных кристаллов.

В настоящей работе образцы монокристаллического мата ПЭ деформировали при различных температурах в условиях одностороннего сжатия до остаточных деформаций $\varepsilon_{\text{ост}} = 5\text{--}10\%$. Затем исследовали кинетику восстановления $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ при нагревании.

Монокристаллические маты получали в НИФХИ им. Л. Я. Карпова путем седиментации монокристаллов из суспензии в кисилоле. Для получения использовали линейный ПЭВП с $M_w = 1 \cdot 10^6$. Подробно методика приготовления матов изложена в работе [8]. Маты ПЭ изготавливали в виде круглых пластин диаметром 4 см и толщиной 1,5 мм. Макромолекулы ПЭ образуют решетку орторомбической сингонии. Ось с элементарной ячейкой ориентирована перпендикулярно плоскости пластины. По данным ДСК ($T = 20$ К/мин), степень кристалличности составляет 84%, температура плавления $T_{\text{пл}} = 137^{\circ}$.

Образцы для деформирования вырезали из исходного мата в виде прямоугольных столбиков $1,5 \times 1,5 \times 2$ мм. Их подвергали одностороннему сжатию в диапазоне температур $T_{\text{д}} = -140\text{--}25^{\circ}$, при скорости нагружения $\dot{\varepsilon} = 5 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Сжатие производили в направлении, перпендикулярном оси с.

Восстановление линейных размеров деформированных образцов осуществляли в термомеханическом анализаторе TMS-2 («Perkin — Elmer») при нагревании с постоянной скоростью 5 К/мин. Подробно эта методика описана в работе [4].

На рисунке приведены температурные зависимости скорости восстановления $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ для образцов с разными $T_{\text{д}}$. Площади под кривыми равны величине восстановившейся деформации. Приведенные кривые имеют три интересные особенности: 1) восстановление $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ всегда начинается при $T_{\text{д}}$ вплоть до наиболее низкой в наших экспериментах $T_{\text{д}} = -140^{\circ}$; такую картину наблюдали ранее при восстановлении деформации ряда стеклообразных полимеров [1—4]; 2) значительная доля (до 25—30%) полной остаточной деформации восстанавливается гораздо ниже $T_{\text{пл}}$, причем чем ниже $T_{\text{д}}$, тем большая часть $\dot{\varepsilon}_{\text{ост}}$ восстанавливается между $T_{\text{д}}$ и $T_{\text{пл}}$; 3) низкотемпературная часть восстанавливающейся деформации (во всяком случае при $T < -50^{\circ}$), по-видимому, не связана прямо с размораживанием известных для недеформированного ПЭ типов молекулярной подвижности¹ [7].

Пластическая деформация в монокристаллических матах может развиваться как внутри самих ламелей, так и путем скольжения ламелей друг относительно друга. Один из вариантов объяснения больших обратимых деформаций, возникающих вследствие проскальзывания надмолекулярных образований был предложен ранее для изотактического ПП [9].

¹ Здесь пока не обсуждаем возникновения двух пиков низкотемпературного восстановления (рисунок), что отличает ПЭ от стеклообразных полимеров. Возможно, появление второго пика связано с размораживанием специфической подвижности в неупорядоченной фазе ПЭ [7].

Очевидно, что при межламеллярном скольжении в процессе пластического течения в основном вовлекается аморфная часть образца, содержащая главным образом петли и проходные цепи. Хорошо известно, что комнатная температура заметно выше T_c аморфной фазы ПЭ [10] и фрагменты цепей здесь должны быть весьма подвижными. Исключение могут составлять лишь натянутые проходные цепи и петли, доля которых, однако, незначительна. Высокая подвижность аморфных цепей должна приводить к относительно быстрому восстановлению $\varepsilon_{ост}$ после разгрузки образца, во всяком случае при $T > T_c$. Однако эксперимент показывает, что этого не происходит. Наоборот, значительная доля остаточной деформации исчезает лишь при нагревании до 100° . Это значит, что восстановление $\varepsilon_{ост}$ требует преодоления значительного активационного барьера.

Такая ситуация не согласуется с общепринятыми представлениями о подвижности аморфной фазы ПЭ при $T \gg T_c$. Эти простые рассуждения приводят к заключению, что либо аморфная часть ПЭ матов обладает существенно ограниченной подвижностью, даже в интервале $0-100^\circ$, либо она не дает существенного вклада в их пластическую деформацию. Последнее вполне допустимо, поскольку аморфная часть монокристаллических матов ПЭ составляет всего $\leq 10\%$. Однако полностью исключить участие межламеллярных слоев в пластической деформации и ее восстановлении при нагревании в матах пока нельзя [11, 12].

Рассмотрим теперь альтернативный случай, когда процесс пластической деформации идет в основном внутри кристаллических ламелей. Как свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа в ПЭ на начальных стадиях деформирования реализуется сдвиговая деформация кристаллитов [5, 13]. Хорошо изучены многие элементарные процессы внутриламеллярного скольжения: двойникование, фазовый переход ортотромбической в моноклинную форму, наклон и скольжение цепей [14-17]. Принято также считать, что все эти процессы идут по дислокационным механизмам [5].

Пока трудно сказать, какие именно из перечисленных деформационных мод отвечают за восстановление остаточной деформации в нашем случае. Однако восстановление $\varepsilon_{ост}$ при весьма низких температурах показывает, что при деформации в кристаллической решетке образуются весьма специфические деформационные дефекты. Эти дефекты метастабильны, так как при нагревании деформированных образцов они исчезают, а структура полимера стремится к исходному равновесному состоянию. При этом происходит частичное восстановление размеров образца. Широкая температурная область отжига дефектов свидетельствует о довольно широком спектре энергий активации их исчезновения. При разгрузке образца T_d оказывается критической температурой: все деформационные дефекты, возникшие под нагрузкой и имеющие энергию активации $\Delta E \leq kT_d$, при разгрузке при T_d относительно быстро исчезают, а дефекты с $\Delta E \geq kT_d$ сохраняются в образце вместе с $\varepsilon_{ост}$ достаточно длительное время и отжигаются лишь при нагревании или в течение длительного времени при $T = \text{const}$.

Ситуация в точности напоминает известную для стеклообразных полимеров [1-4], в которых основным деформационным процессом является образование локальных метастабильных сдвиговых дефектов. Такое сходство в поведении деформационных дефектов в стеклообразных полимерах и в полимерном кристалле указывает на подобие структуры дефектов и их физической природы.

С точки зрения классических представлений о дислокационной природе пластичности твердых тел [18] за остаточную деформацию, которая восстанавливается ниже T_{pl} , ответственны дислокации, движение которых затормозилось на структурных дефектах или примесях внутри кристалла, т. е. они не смогли выйти на поверхность кристаллитов. Движение таких дислокаций в обратном направлении (при смене знака на-

тружения), конечно, облегчено, и поэтому закономерно предположить, что именно эти, закрепленные на дефектах дислокации, определяют часть $\varepsilon_{ост}$, восстанавливающуюся при низких температурах. Все дислокации, вышедшие на поверхность кристаллов, при $T < T_{пл}$ являются необратимыми. Можно предположить, что дислокации в полимерном кристалле и деформационные дефекты в стеклообразных полимерах имеют много общего.

В заключение авторы хотели бы выразить благодарность М. Б. Константинопольской (НИФХИ им. Л. Я. Карпова) за любезно предоставленные образцы монокристаллических матов ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oleinik E. F.* // Advances Polymer Sci. 1986. V. 80. P. 49.
2. *Oleinik E. F.* // Polymer. J. 1987. V. 19. № 1. P. 135.
3. Саламатина О. Б., Назаренко С. И., Руднев С. Н., Олейник Э. Ф. // Механика композит материалов. 1988. № 6. С. 979.
4. Назаренко С. И. Дис ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
5. Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 177.
6. Takayanagi M. // The Solid State of Polymers/Ed. by Geil P. H., Baer E., Wada Y., N. Y., 1974.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 771.
8. Константинопольская М. Б., Чевалун С. Н., Селихова В. И., Озерин А. Н., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 538.
9. Каргин В. А., Андрианова Г. П., Царевский И. Ю., Гольданский В. И., Ямпольский П. А. // Избранные труды. Проблемы науки о полимерах/Под ред. Каргина В. А. М., 1986. С. 62.
10. Boyer R. F. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 2. P. 288.
11. Keller A., Pope D. P. // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. № 6. P. 453.
12. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 7. С. 1615.
13. Герасимов В. И., Занегин В. Д., Смирнов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 765.
14. Geil P. H. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 12. P. 3813.
15. Geil P. H. // J. Polymer Sci. A. 1964. V. 2. № 12. P. 3835.
16. Kiho H., Peterlin A., Geil P. H. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 1599.
17. Frank F. C., Keller A. // Phil. Mag. 1958. V. 3. № 25. P. 64.
18. Фридель Ж. Дислокации. М., 1967.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26.04.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Ю. Б. Зелечонок, Л. П. Иванова, В. В. Зорин,
С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов

ПРОСТОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРАУН-ЭФИРНЫЕ ГРУППИРОВКИ

Разработан метод получения краунсодержащего сополимера стирола с 2-винилпиридином. Реакция основана на взаимодействии протонированного сополимера стирола с 2-винилпиридином с радикалами, генерированными из дициклогексил-18-краун-6, под действием инициирующей системы *tert*-BuOOH + Fe²⁺. Полученный сополимер обладает экстракционными свойствами, характерными для краун-эфиров.

Синтез полимерно-связанных краун-эфиров открывает путь к их многократному использованию [1]. В настоящее время наиболее доступными соединениями этого класса являются производные бензокраун-эфиров [2].

Иммобилизация на носитель краун-эфиров, не содержащих бензо-структурную, является сложной синтетической задачей [3]. Мы установили,