

ность действия физически активных сред определяется механизмом их транспорта в полимер, что приводит к реализации локализованного и дезлокализованного крейзинга.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973, V. 7. P. 1.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 185 с.
3. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М., Козлова О. В., Вагина Т. М., Кечекьян А. С., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
4. Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Уколова Е. М., Краснянский А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1647.
5. Шматок Е. А., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 6. С. 1428.
6. Шматок Е. А., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1764.
7. Волынский А. Л., Уколова Е. М., Шматок Е. А., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Луковкин Г. М., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 2. С. 000.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 416 с.
9. Луковкин Г. М. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МГУ, 1987.
10. Ярышева Л. М., Чернов И. В., Кабалькова Л. Ю., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 7. С. 1544.
11. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
12. Уколова Е. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 191 с.
13. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
27.10.89

УДК 541.64:539.2:547.343.2

© 1990 г. А. Н. Якунин, А. Н. Озерин, С. Г. Прутченко,  
В. А. Аулов, Н. И. Иванчева, О. В. Смольянова,  
Л. Л. Спевак, Н. Ф. Бакеев

#### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В СОПОЛИМЕРЕ ЭТИЛЕНА С ЭТИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами рентгеновской дифракции в больших и малых углах, ИК-спектроскопии и РТЛ проведено сравнительное изучение строения аморфных областей в сополимере этилена с небольшим содержанием (~0,3 мол.%) этилакриловой кислоты и в гомополимере этилена. Боковые ответвления сополимера локализованы в аморфных областях, средняя плотность которых совпадает с плотностью аморфных областей гомополимера. Боковые ответвления агрегированы, что указывает на гетерогенность строения аморфных областей сополимера.

В работе [1] было показано, что одноосная ориентационная вытяжка сополимера этилена с акриловой кислотой в области температур деформации, обеспечивающей достижение предельной эффективной кратности вытяжки, носит явно выраженный неоднородный характер. Одной из возможных причин, приводящих к неоднородности деформации сополимера, может являться специфика строения аморфных областей материала.

Проведенные исследования ряда синтезированных [2, 3] сополимеров этилена с полярными винильными мономерами (акриловой, этил- и пропилакриловыми кислотами), содержащими ~0,3 мол.% боковых ответвлений, не обнаружили отличий в деформационном поведении, а также в основных физико-механических свойствах и в структурных характеристиках образцов, поэтому выбор сополимера этилена с тем или иным

полярным виниловым мономером в качестве объекта исследования не играл принципиального значения при такой концентрации боковых ответвлений. Цель настоящей работы — изучение строения аморфных областей в сополимере этилена с этилакриловой кислотой (ЭЭАК).

Исследуемый сополимер получали сополимеризацией этилена с этилакриловой кислотой в присутствии катализатора  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  по методике [2, 3]. С целью предотвращения дезактивации катализатора функциональной группой этилакриловый сомономер вводили в виде комплекса  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}\text{-ЭА}$  (ЭА — этилалюминийхлорэтилакрилат), как показано в работе [3]. Последний выполняет и функцию сокатализатора, т. е. сополимеризация протекает на каталитической системе ЭА+ $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . В данной работе ЭЭАК сравнивали с гомополимером этилена, полученным в аналогичных условиях на подобной каталитической системе  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}+\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Индекс текучести расплава сополимера составлял 3,0, а ПЭ — 1,2 г/10 мин.

Поскольку синтезированные полимеры содержали незначительное количество катализатора и гомополимера этилакриловой кислоты, исходные порошки полимеризата промывали смесью этанола с 10%-ной HCl при интенсивном перемешивании при 50°, после чего осуществляли промывку полимеров чистым этанолом с последующей сушкой порошков на воздухе при комнатной температуре. Чистоту образцов контролировали тремя методами: измерением зольности, микрозондовым рентгеноспектральным анализом (MPA) содержания тяжелых ( $Z > 11$ ) элементов и ИК-спектроскопии. Для определения зольности использовали промытые и непромытые порошки полимеризата. Во всех других случаях образцы исследовали в виде изотропных пленок толщиной ~1 мм, приготовленных по методике, описанной в работе [1]. Зольность образцов определяли при 750° в атмосфере кислорода на анализаторе MAC-400 в стандартном режиме. MPA элементов выполняли с помощью энергодисперсионной рентгеноспектральной приставки Link 860-2 к электронному сканирующему микроскопу JSM-35CF. Обработку данных проводили, используя программу количественного анализа ZAF4. ИК-спектры записывали при комнатной температуре на спектрометре «Perkin-Elmer» (модель 1710).

Качественные результаты по измерению зольности показали, что содержание неорганических включений в исходных непромытых ЭЭАК и гомополимере этилена близки между собой, а в промытых материалах зольность не была зарегистрирована. Надежное количественное определение зольности не удалось провести ввиду малости этой величины (доли процента).

Из данных MPA следует, что пленки непромытых сополимера и ПЭ содержали регистрируемое количество Al и Cl, которые при промывке удалялись практически полностью. Об этом свидетельствуют следующие данные элементного анализа (первая цифра — содержание Al, вторая — содержание Cl в вес. %): в непромытом ЭЭАК 0,20/0,21; в промытом ЭЭАК 0,01/0,04; в непромытом ПЭ 0,12/0,13; в промытом ПЭ 0,01/0,02. Относительная ошибка этих данных ±20%.

Наблюдали следы ванадия как в промытых, так и в непромытых образцах. Постоянство состава ЭЭАК, вытекающее из сравнения ИК-спектров поглощения промытого образца и переосажденного из 0,2%-ного раствора в *n*-ксилоле, подтверждает вывод, полученный из данных MPA, о практически полном устраниении примесей из исследуемых систем при выбранной стандартной методике промывки и указывает на образование истинного ЭЭАК.

Для получения кривых РТЛ образцы вакуумировали (для удаления кислорода), охлаждали и облучали в жидком азоте до дозы 1 кГр. Скорость разогрева облученных образцов составляла 10 К/мин. Рентгенографические исследования в больших и малых углах дифракции проводили при комнатной температуре на дифрактометрах типа ДРОН и КРМ. Использовали  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение. Обработку данных рентгеновского рассеяния в малых углах проводили с помощью программного комплекса [4].

В разностном спектре (получен вычитанием из ИК-спектра поглощения промытого сополимера ИК-спектра поглощения промытого ПЭ) в области 1500—1800  $\text{cm}^{-1}$  отчетливо видны две полосы (рис. 1): первая — с максимумом вблизи 1590  $\text{cm}^{-1}$  (авторы работы [5] отнесли ее к колебаниям карбонила в солевой форме для сополимера ПП с этилалюминийхлоракрилатом на каталитической системе  $\text{TiCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Al}_2\text{SO}_4$ ); вторая — с максимумом при ~1700  $\text{cm}^{-1}$  (в той же работе отнесена к колебаниям карбоксильных групп). Авторы ряда работ [6, 7] наблюдали

Рис. 1. ИК-спектры поглощения в области  $1500-1800 \text{ см}^{-1}$  промытых ЭЭАК (1) и ПЭ (2), а также разность первого и второго спектров (3) промытых ЭЭАК и ПЭ

Рис. 2. РТЛ-кривые промытых ЭЭАК (1) и ПЭ (2) в области  $\beta$ -максимума

Рис. 3. Функции распределения расстояний между границами раздела фаз  $g(r)$  для ЭЭАК (1, 2) и ПЭ (3, 4) непромытых (1, 3) и промытых (2, 4)

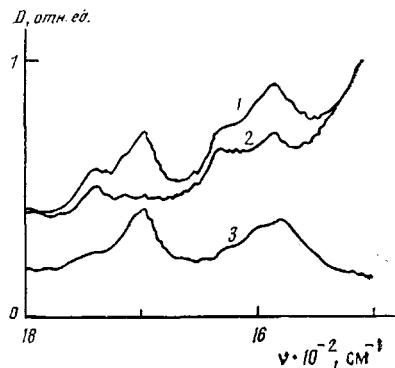


Рис. 1

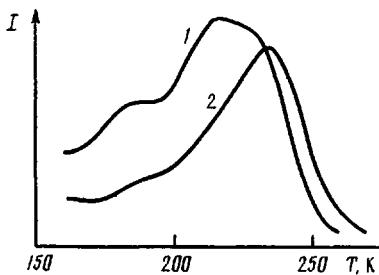


Рис. 2

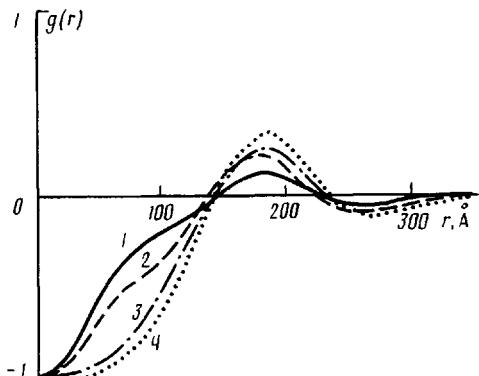


Рис. 3

полосу около  $1700 \text{ см}^{-1}$  в сополимерах (иономерах) этилена с акриловыми кислотами с содержанием боковых ответвлений порядка нескольких мольных процентов и относили ее к димерам карбоксильных групп. Присутствие полосы  $1700 \text{ см}^{-1}$  в исследуемом в данной работе сополимере указывает на то, что агрегация боковых ответвлений реализуется даже для таких невысоких концентраций боковых полярных групп, как это имеет место в рассматриваемом случае. Содержание сополимерных звеньев, определенное методом ИК-спектроскопии по полосам поглощения карбонила в области  $1500-1800 \text{ см}^{-1}$ , составляло  $\sim 0,3$  мол. %.

Информация о локализации боковых ответвлений ЭЭАК была получена из данных РТЛ и рентгенографического анализа.

Появление на кривой РТЛ, снятой с изотропной пленки промытого сополимера, максимума при  $\sim 215 \text{ K}$  (рис. 2) указывает на существование в ЭЭАК по сравнению с ПЭ областей с повышенной интенсивностью молекулярных движений. Это могут быть области агрегации сополимерных звеньев, о чем свидетельствует и увеличение интенсивности максимума вблизи  $185 \text{ K}$  относительно  $\beta$ -максимума на кривой РТЛ промытого ЭЭАК по сравнению с кривой промытого ПЭ, так как этот максимум относится к молекулярному движению вблизи поверхности кристаллитов [8].

Результаты рентгенографического анализа подтверждают вывод о локализации боковых ответвлений в аморфных областях сополимера. Как следует из рентгенографических измерений в больших углах дифракции, параметры кристаллической решетки в изотропных пленках непромытого ЭЭАК  $a=0,742\pm 0,001 \text{ нм}$  и  $b=0,495\pm 0,001 \text{ нм}$  совпадают в пределах ошибки измерений с соответствующими параметрами в ПЭ [9]. Отсюда следует, что боковые ответвления находятся в аморфных областях сополимера, так как в противном случае увеличивались бы параметры кри-

**сталлической решетки, и в первую очередь параметр  $a$ . Плотность аморфных областей в изотропных пленках промытых ЭЭАК и ПЭ, рассчитанная по методу абсолютных измерений интенсивности рентгеновского рассеяния в малых углах для двухфазной модели аморфнокристаллического полимера, составляла 0,86 г/см<sup>3</sup>, что совпадает со значением плотности расплава ПЭ, экстраполированного из температурной зависимости плотности на комнатную температуру [9]. Следовательно, небольшое количество разветвлений практически не изменяет среднюю плотность аморфных областей.**

На рис. 3 показаны функции распределения  $g(r)$  расстояний между границами раздела фаз, рассчитанные согласно работе [4] по данным рентгеновского рассеяния в малых углах для промытых и непромытых изотропных образцов сополимера и ПЭ. Максимум в области 185 Å на этих кривых отвечает большому периоду в исследуемых системах, т. е. среднему расстоянию между соседними кристаллическими ламелями, а корреляция расстояний, отвечающих индивидуальным размерам аморфных и кристаллических областей, проявляется в характерном виде зависимости функции распределения при размерах меньших, чем размер большого периода. Наблюдаемое в области 70 Å плечо на функции распределения для промытого ЭЭАК указывает на лучшую корреляцию размеров аморфных областей в сополимере по сравнению с гомополимером этилена, что можно интерпретировать как наличие более резко выраженных границ раздела аморфных и кристаллических областей в ЭЭАК вследствие агрегации боковых ответвлений на торцевых поверхностях кристаллических ламелей. Подобное плечо отсутствует в непромытых и промытых образцах ПЭ, а в непромытом сополимере оно выражено сильнее по сравнению с промытым.

Непромытые и промытые образцы различаются между собой главным образом наличием или отсутствием распределенных по объему аморфных областей полимеров неорганических включений (например, производных от компонентов каталитической системы), а также гомополимера этилакриловой кислоты в случае сополимера. Поэтому указанные выше результаты, с одной стороны, свидетельствуют о равномерности распределения таких включений по аморфной области ПЭ, а с другой — о взаимодействии этих включений с агрегированными боковыми ответвлениями на торцевых поверхностях кристаллитов в ЭЭАК. Возможные типы аналогичных взаимодействий рассмотрены в работе [10].

Результаты настоящей работы показывают, что боковые ответвления в сополимере этилена с небольшим содержанием этилакриловой кислоты (~0,3 мол.%) локализованы в аморфных областях материала. Эти ответвления агрегированы на торцевых поверхностях кристаллитов. Установлено, что концевые полярные группы боковых ответвлений ЭЭАК в свою очередь взаимодействуют с различного рода включениями, остающимися в материале после завершения синтеза. Агрегаты боковых ответвлений обусловливают затрудненность пластической деформации сополимера и могут являться основной причиной неоднородного характера деформации, описанного в работе [1].

Авторы выражают благодарность С. М. Борзову за помощь в проведении ИК-спектроскопических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якунин А. Н., Озерин А. Н., Иванчева Н. И., Смольянова О. В., Ребров А. В., Спевак Л. Л., Иванчев С. С., Ширец В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 839.
2. Иванчева Н. И., Спевак Л. Л., Хайкин С. Я., Григорьев В. А. // Пласт. массы. 1978. № 7. С. 23.
3. Spevak L. L., Ivantschev S. S., Ivantscheva N. I., Chajkin S. J., Grigorev W. A. // Plaste und Kautschuk. 1982. № 1. S. 12.

4. Vonk C. G. // FFSAXS. Version 5. Program for the Processing of Small Angle X-Ray Scattering Data. Geleen. Netherlands. 1981. 83 p.
5. Matsumura K., Fukumoto O. // J. Polymer Sci. A-1. L971. V. 9. № 2. P. 471.
6. MacKnight W. J., McKenna L. W., Read B. E., Stein R. S. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1122.
7. Harthcock M. A. // Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Engng. 1985. V. 553. P. 245.
8. Самойлов С. М., Аулов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 984.
9. Вундерлих Б. // Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.
10. Hjertberg T., Lakso J.-E. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. P. 1287.

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

Поступила в редакцию  
15.11.89

УДК 541.64:539.2:532.58

© 1990 г. Л. Г. Казарян, А. Е. Азиэль, Л. А. Зезина,  
А. А. Харджян, Х. Г. Айвазян

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В АППАРАТУРЕ ТИПА НАКОВАЛЕН БРИДЖМЕНА

Деформация ПЭВП при одноосном сжатии под высоким давлением на первоначальной стадии приводит к фазовому переходу кристаллической структуры из ромбической в моноклинную сингонию с большей плотностью упаковки, хотя общая степень кристалличности и размеры кристаллитов при этом уменьшаются. Дальнейшее увеличение давления как в ПЭВП, так и в ПЭНП способствует резкому уменьшению степени кристалличности, уменьшению размеров кристаллитов и появлению разупорядоченной гексагональной структуры.

В последние годы резко возрос интерес к изучению процессов, протекающих под действием высокого давления в сочетании с деформацией сдвига (ВД+ДС). Исследования показали, что при ВД+ДС в аппарате типа наковален Бриджмена твердофазные химические реакции идут с аномально высокими скоростями (вплоть до взрывных) [1–3]. В этой связи представляется интересным изучить физические изменения веществ, подвергнутых ВД+ДС.

В настоящей работе на аппарате типа наковален Бриджмена исследовали влияние высокого давления на структурные изменения пленок из ПЭНП марки 10803-020 и ПЭВП марки 27785. Пленки изготавливали на лабораторном прессе. Полимер выдерживали при температуре на 5° выше температуры плавления в течение 10 мин, затем 10 мин прессовали под давлением 2,8 МПа при той же температуре. Образец медленно охлаждали до комнатной температуры без снятия давления. Из полученных пленок вырубали шайбы нужного диаметра.

Структуру в пленках ПЭНП и ПЭВП изучали методом рентгеноструктурного анализа. Съемки проводили на дифрактометре ДРОН-3 с ионизационной регистрацией и на аппарате УРС-60 в камере РКВ с фотографической регистрацией, излучение  $\text{Cu}K\alpha$  с Ni-фильтром.

Кристалличность оценивали путем выделения интенсивности рассеяния от кристаллической фазы из общей кривой рассеяния. Максимум кривой рассеяния от аморфной фазы располагали под углом 20°40', что в пересчете на межплоскостное расстояние составляет 4,25 Å. Размеры кристаллитов оценивали по формуле Шеррера.

Ориентация кристаллитов в изученных пленках ПЭВП и ПЭНП зависит в основном от методики приложения внешнего давления. Наложение