

Зависимость квантовой эффективности фотогенерации носителей заряда η от длины волны возбуждающего света.
 1 – ПЭПК, 2 – ОАГЭ, 3 – сополимер АГЭ : ГК = 1 : 1, 4 – механическая смесь ПЭПК : ОАГЭ = 1 : 1

стояние между отдельными хромофорами в ОАГЭ больше. В области $\lambda > 575$ нм начинает сказываться различие в энергиях возбуждения комплексов. В ОАГЭ : ТНФ она существенно ниже, поэтому у антраценсодержащего олигомера η_λ оказывается более высоким. Низкие значения квантовой эффективности в соолигомере АГЭ – ГК, очевидно, обусловлены различиями в энергиях ионизации мономерных звеньев АГЭ и ГК. В результате даже в пределах одной олигомерной молекулы возникает дополнительная разупорядоченность с соответственным уменьшением эффективности фотогенерации и дрейфовой подвижности носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
2. Гетманчук Ю. П., Ицковская И. Н., Манжара В. В. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 20. С. 130.
3. Электреты // Под ред. Сесслера Г. М. М., 1983. С. 486.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
13.10.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. О. Г. Новикова, Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев,
С. А. Честнаков, С. В. Козлов

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРНЫМ КАУЧУКОМ

Исследована возможность коллоидно-химического модифицирования ПЭНП в водной суспензии. На примере смесей ПЭ с 1,4-цис-бутадиено-ым каучуком показаны некоторые аспекты совместимости компонентов. Методами ИК-спектроскопии, дифференциальной термографии, сканирующей электронной микроскопии изучено влияние олигомерного каучука на кристаллизацию ПЭ. Выявлено воздействие модификатора на морфологию кристаллической структуры полимера, что связывали со сложным взаимодействием компонентов – адсорбционным в водной суспензии и диффузионным в процессе термообработки композиции.

Регулирование надмолекулярной структуры полимеров введением малых добавок модификаторов позволяет направленно изменять их свойства. Имеются многочисленные сведения о модификации ПЭ каучуком.

Влияние содержания модификатора на структуру ПЭ

Содержание модификатора, вес. %	α^* , %	$\rho_{\text{ПЭ}}^a$, кг/м ³	R , мкм	L_{110} , нм
0	40/40	859,6	15	14
10	30/36	936,1	5	6
20	26/32	980,0	2	4
30	24/28	984,0	1	4

* В числителе — эксперимент, в знаменателе — расчет по аддитивной схеме.

ми с целью увеличения ударной вязкости [1] и повышения стойкости к растрескиванию [2—4]. Процесс модификации обычно осуществляют в расплаве при интенсивных механических воздействиях. В данной работе с целью сохранения ПЭ в форме дискретных частиц применяли способ коллоидно-химической модификации в водной суспензии [5].

Исследовали ПЭНП (ГОСТ 16337-77) со степенью кристалличности 35—40%; его индекс расплава 7,0 г/10 мин. Порошок полимера готовили методом кристаллизации из раствора в о-ксилоле [6] с последующей отгонкой растворителя.

Модификатором служил малеинизированный 1,4-цик-бутадиеновый каучук с содержанием карбоксильных групп 9,1% в солевой форме.

Суспензию ПЭ получали диспергированием порошка ПЭ в воде, содержащей модификатор. Для получения покрытий ее наносили на подложку и высушивали ступенчато сначала при 293 К в течение 10 мин, затем при 523 К. Режим охлаждения всех образцов был одинаков: скорость снижения температуры 5 К/мин.

Температуры и теплоту плавления композиций определяли методом ДТА на дериватографе системы «Паулик — Паулик — Эрдеи» при скорости подъема температуры 5 К/мин, в качестве эталона использовали бензойную кислоту.

Степень кристалличности α и размер кристаллов L_{110} определяли с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с излучением $\text{Cu}K\alpha$ и Ni-фильтром [7]. Измеряли также радиус сферолитов R .

Плотность аморфных зон ПЭ $\rho_{\text{пэ}}^a$ и среднюю плотность ПЭ $\rho_{\text{пэ}}$ рассчитывали исходя из значений плотности и содержания компонентов в смеси [8]. Плотность свободных плеков определяли флотационным методом в системе этанол — вода по ГОСТ 15139-79.

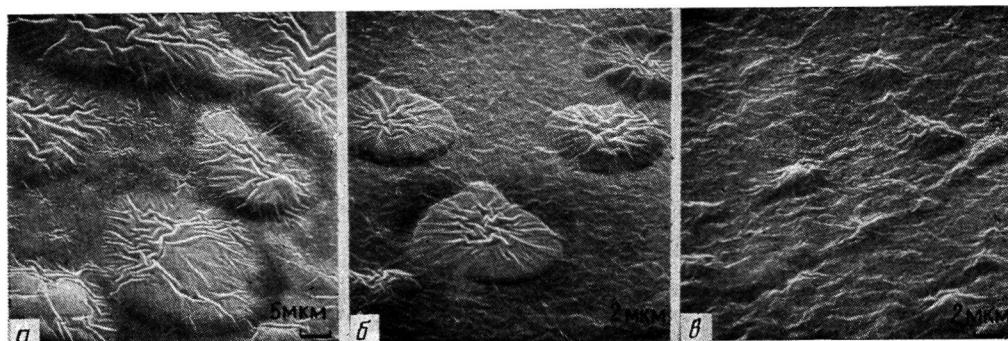
Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе S4-10 фирмы «Кембридж» (Англия), предварительно напылив на образцы слой ванадия толщиной 100 Å.

Возможные при модифицировании химические превращения исследовали методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре ИКС-22 на пленках толщиной 20 ± 2 мкм.

Исследования показали отсутствие какого-либо химического взаимодействия между компонентами. Снижение оптической плотности полос 1368, 1353 и 1303 см⁻¹ и постоянство полосы 1078 см⁻¹косвенно свидетельствуют об изменении кристаллической структуры ПЭ в смеси [9]. Рассматривали изменения структурных параметров полимера в присутствии олигомера.

Температура плавления ПЭ $T_{\text{пп}}$ в его смесях с модификатором понижается с увеличением содержания олигомера в смеси. Одновременно при этом уменьшается энталпия плавления полимера ΔH .

Концентрация МК, вес. %	0	5	10	15	20	50
$T_{\text{пп}}$, К	382	381	380	378	376	375
$\Delta H_{\text{пп}}$, Дж/г	99	80	70	68	65	55



Электронно-микроскопические снимки сколов ПЭ и его композиций с 1,4-цис-бутадиеновым каучуком. Содержание модификатора 0 (а), 10 (б) и 50 вес.% (в)

Это свидетельствует о частичной совместимости модификатора с аморфной частью ПЭ [10]. На возможность ограниченной совместимости модификатора с ПЭ указывает близость углов рассеяния их аморфных гало [11]: $19^{\circ}12'$ и $19^{\circ}30'$ для ПЭ и МК соответственно.

Исследовали фазовое состояние смесей ПЭ и модификатора в области 293–563 К. Для построения кривых равновесия и фазовой диаграммы использовали систему уравнений, отвечающую метастабильному состоянию полимер – модификатор [12]. Расчеты показали, что при 293 К с ПЭ должно совмещаться до 10–12 вес.% модификатора, а при более высоких температурах (423 К) до 25%.

При охлаждении полимер начинает кристаллизоваться и вытеснять олигомер за пределы кристаллических областей. Однако присутствующий в системе модификатор частично остается в межкристаллитных (аморфных) зонах сферолитов ПЭ и препятствует дальнейшему формированию упорядоченных надмолекулярных образований полимера (таблица).

Степень кристалличности ПЭ в смеси с увеличением доли модификатора изменяется нелинейно и не подчиняется аддитивной зависимости. Это подтверждает ранее сделанное предположение о том, что ПЭ и модификатор образуют не просто механическую смесь, а на границе раздела их фаз происходит адсорбционное, а возможно, и диффузионное взаимодействие.

Одновременно наблюдается уменьшение размеров кристаллитов (таблица) и свободной поверхностной энергии, что приводит к снижению $T_{\text{пл}}$. Диффузия ПЭ и олигомера вызывает аномальное увеличение плотности аморфных зон полимера, в результате чего в композиции возникают некристаллические области с плотностью, большей средней плотности аморфных зон ПЭ (при 293 К $\rho_{\text{пл}}=854 \text{ кг}/\text{м}^3$ [13]).

Судя по электронным микрофотографиям (рисунок), с увеличением содержания в смеси олигомера происходит подавление типичных форм кристаллизации ПЭ и постепенное разрушение сферолитов. При малом содержании модификатора затрагиваются радиальные структуры ПЭ, превращающиеся в пучки и спирообразные агрегаты меньших размеров. При содержании модификатора, достигающем 50 вес.%, происходит полная аморфизация полимера. Структура модификатора неразличима в микроскоп, на снимках ей соответствуют темные области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., 1972. 224 с.
- Гуль В. Е., Давыдов Н. Г., Догадин Б. А. // Коллоид. журн. 1966. Т. 4. № 28. С. 489.
- Пат. 53-47140 Япония // РЖХим. 1980. 2T762П.

4. *Laptnski T.* // РЖХим. 1971. 12К460.
5. *Новикова О. Г., Яковлев А. Д., Толмачев И. А., Шангин Ю. А., Мысленникова В. А., Чирво Т. Н.* // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1986. № 5. С. 48.
6. *Яковлев А. Д.* Порошковые краски. Л., 1987. 216 с.
7. *Мартынов М. А., Вылегжанина К. А.* Рентгенография полимеров. Л., 1972. 93 с.
8. Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена П. М., 1981. 552 с.
9. *Дехант И., Даць Р., Киммер Р., Школьтке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 208 с.
10. *Соголова Т. И., Акугин М. С., Цванкин Д. А., Кербер М. Л., Муджири Б. Г., Чердабаев А. Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2505.
11. *Новикова О. Г., Шангин Ю. А., Яковлев А. Д., Барапов В. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 10. С. 759.
12. *Охрименко И. С., Верхоланцев В. В.* Химия и технология пленкообразующих веществ. Л., 1978. 392 с.
13. *Вундерлих В.* Физика макромолекул. М., 1976. 623 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24.10.89

УДК 541.64:547.254.6

© 1990 г. И. Г. Красносельская, Со Зен Ук, Л. Д. Туркова,
Б. Л. Ерусалимский

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРОВ ПИРИДИНОВОГО РЯДА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТРИБУТИЛДИМАГНИЙОИДА

Изучено влияние катализитических количеств электронодоноров пиридинового ряда на полимеризацию в системе метилметакрилат – трибутилдимагнийиодид – толуол. Показано, что все электронодоноры (2-, 4-, 2-метил-5-винилпиридины и незамещенный пиридин) понижают эффективность процесса полимеризации, что связано с частичным расходованием инициатора на образование винилпиридиновых активных центров, пассивных по отношению к MMA, и в комплексообразовании растущих ПММА-цепей с электронодонорами, понижающем их относительную активность.

Как было недавно показано [1], электронодоноры пиридинового ряда существенно влияют на полимеризацию акрилонитрила (АН) в толуоле, инициированную трибутилдимагнийиодидом (ТМИ), причем характер этого влияния определяется природой конкретного электронодонора (ЭД). Так, при соотношении ЭД : ТМИ = 10, пиридин и 4-винилпиридин (4-ВП) резко ускоряют процесс полимеризации и повышают предельную конверсию мономера, а 2-винилпиридин (2-ВП) и 2-метил-5-винилпиридин (МВП) вызывают появление отчетливого индукционного периода, вслед за которым скорость полимеризации становится большей, чем в отсутствие ЭД. Детальная интерпретация этих явлений дана в работе [1].

Представляло интерес выяснить, являются ли эти эффекты специфическими для АН или имеющими более общий характер. Для этой цели нами было проведено аналогичное исследование с метилметакрилатом (ММА), имеющим некоторое преимущество перед АН для изучения процессов такого рода. Оно состоит в пассивности MMA по отношению к свежеприготовленным живущим поливинилпиридиновым (ПВП) цепям. Такие ПВП-цепи инициируют полимеризацию АН [2], что вносит известные сложности в интерпретацию наблюдавшихся эффектов. Способность «живущих» цепей ПВП инициировать полимеризацию MMA возникает только после их выдергивания в углеводородной среде, в течение которо-