

Значение L_1/L_2 , полученное на основании экспериментальных данных, оказалось равным 2,2. Значение L_1/L_2 , полученное из теоретических расчетов по формуле (IX), равно 1,7. Это говорит о достаточной близости использованной в работе кинетической модели реально проходящим в полимере процессам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorelik B. A., Grigoriev A. G., Semenenko E. I., Golnik A. G. // Proc. V Tihany Symp. on Radiation Chem. V. 2. Budapest, 1983. P. 927.
2. Gorelik B. A., Semenenko E. I., Skoromnov I. V., Grigoriev A. G. // Proc. II Intern. Conf. on Radiation Proc. for Plast. and Rubber. Canterbury, 1984. P. 261.
3. Белусова М. В., Маклаков А. И., Скирда В. Д., Быков Е. В., Романов Б. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 663.
4. Быков Е. В., Быстрицкая Е. В., Карпухин О. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 776.
5. Горелик Б. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980. С. 131.
6. Горелик Б. А., Гольдберг В. М., Иванов А. И., Семененко Э. И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 4. С. 298.
7. Горелик Б. А., Соколова Л. А., Григорьев А. Г., Семененко Э. И., Костюченко Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 5. С. 342.
8. Антонова Е. А., Трошилова Т. Ф., Сараева В. В. // Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия. 1987. Т. 28. № 4. С. 66.
9. Brede O., Wojnarovits L. // Proc. VII Tihany Symp. on Radiation Chem. Balatonszeplak, 1990. P. 18.
10. Wojnarovits L., Brede O., Foldiak G. // Proc. VII Tihany Symp. on Radiation Chem. Balatonszeplak, 1990. P. 142.
11. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. // Антиокислительная стабилизация полимеров. М., 1986.
12. Алкснис А. Ф., Заиков Г. Е., Карливан В. П. // Химическая стойкость полиэфиров. Урга, 1978.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
07.12.90

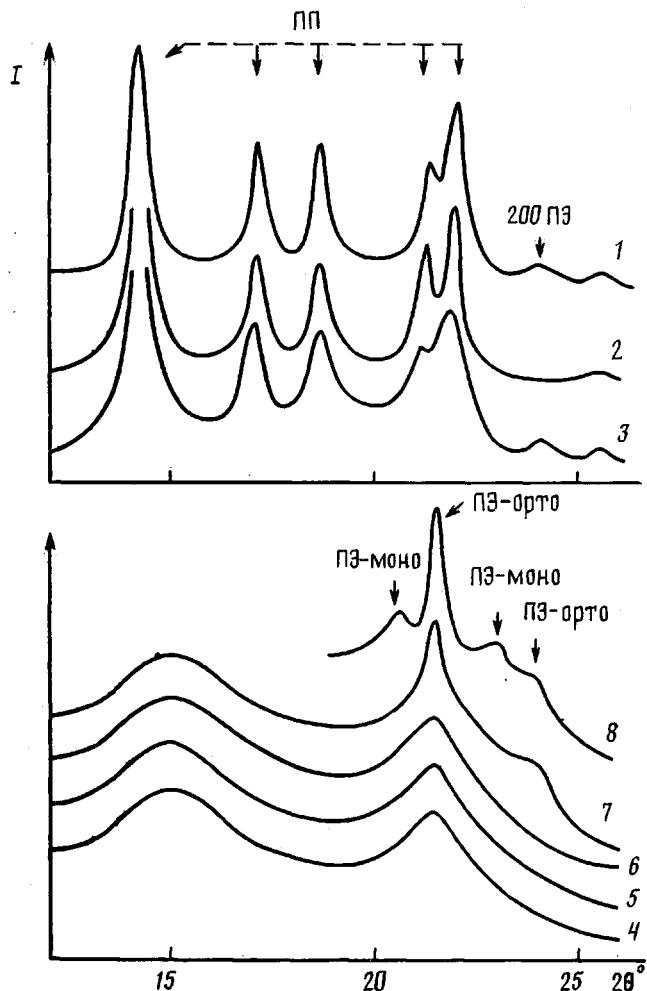
УДК 541.64 : 539.3

© 1991 г. С. А. Купцов, Н. А. Ерина, О. Д. Минина,
В. А. Жорин, Э. В. Прут, Е. М. Антипов

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРУ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ФАЗЫ В БИКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕН – ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Методом рентгеноструктурного анализа в больших углах дифракции впервые обнаружен эффект разрушения кристаллической фазы полиэтилена в бикомпонентной композиции полипропилен – полиэтилен высокой плотности (при концентрации последнего не выше 30%) в результате воздействия больших пластических деформаций, реализуемых различными способами.

В работах [1, 2] на примере одноосно-ориентированных волокон и пленок было показано влияние дисперсности и межкомпонентного взаимодействия на структуру ПЭ, диспергированного в различных полимерных матрицах. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры бикомпонентных смесей ПП – ПЭВИ после упругодеформационного измельчения [3] и пластического течения под высоким давлением на аппаратуре типа наковален Бриджмена [4]. Изучение порошков и пленок, полученных этими методами, осуществлялось с помощью рент-



Дифрактограммы изотропных образцов композиции ПЭ – ПП, полученных на одношнековом экструдере (1–3) и на наковальне Бриджея (4–8). Состав композиций: 5 (1), 2 (2, 3), 0 (4), 10 (5), 20 (6), 30 (7) и 100% ПЭ (8). 2 – до отжига, 3 – после отжига при 165°

геноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Показано, что разрушающие деформации, реализующиеся в процессе упругодеформационного измельчения смесей ПП – ПЭВП, приводят к тому, что концентрационные зависимости степени кристалличности и размеров кристаллитов компонентов смеси существенно отличаются от аддитивных значений этих величин. Наиболее эффективно воздействие матрицы ПП на структуру ПЭ в области малых концентраций последнего, что проявляется в существенном снижении размеров кристаллитов ПЭ при концентрации его 5–10% (рисунок, кривая 1), а в смесях с 2%-ным содержанием ПЭ присутствие кристаллитов ПЭ вообще не удается зарегистрировать (кривая 2). В последнем случае восстановление кристаллической фазы ПЭ в бикомпонентных смесях удалось наблюдать лишь после отжига при $T \sim 165^{\circ}$ (кривая 3). Но и в этом случае качественный анализ показывает, что кристаллы ПЭ имеют минимальные размеры по сравнению со смесями других составов или гомополимера.

После пластического течения под давлением [4] эффект проявляется еще более ярко. Дифрактограммы смесей различных составов, а также

гомополимеров свидетельствуют о том, что помимо аморфизации кристаллической фазы ПП (кривые 4–8) на картине рассеяния исчезают рефлексы, отвечающие орторомбическому ПЭ (кривые 5, 6) для смесей с 10 и 20% ПЭ-компонентта. Лишь при содержании 30% ПЭ начинают надежно идентифицироваться соответствующие рефлексы (кривая 7), хотя и в этом случае, и даже при равном соотношении компонентов в композиции, размеры кристаллитов оценить невозможно из-за плохого разрешения интерференционных максимумов. При более высоком содержании ПЭ в композиции (>50%), а также в гомополимере (кривая 8), подвергнутом той же механической обработке, что и смесь, рефлексы орторомбической фазы становятся хорошо выраженным. Кроме того, в последнем случае на дифрактограмме удается даже различить максимумы моноклинного ПЭ, как правило, возникающего при воздействии давления и(или) сдвиговых деформаций на ПЭ.

Причинами аморфизации образцов могут являться либо потеря дальнего порядка в упаковке макромолекул, либо резкое уменьшение размеров кристаллитов до 4–5 нм. Так как на термограммах ДСК смесей с концентрацией ПЭ до 50% отчетливо проявляется эндоэффект, связанный с плавлением упорядоченных областей ПЭ, следует заключить, что из двух приведенных выше возможностей в данном случае работает второй механизм. Аналогичное заключение может быть сделано и для ПП в смесях всех составов, а также для гомополимера, поскольку на термограммах ДСК наблюдаются соответствующие пики плавления.

Таким образом, в результате воздействия больших пластических деформаций, реализуемых различными способами, в бикомпонентной смеси ПП – ПЭВП удается разрушить исходную кристаллическую фазу ПЭ. Отметим, что обработка в аналогичных условиях гомополимера ПЭ к существенному измельчению кристаллитов не приводит.

Работа в данном направлении продолжается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Antipov E. M., Kuptsov S. A., Kulichikhin V. G., Tur D. R., Platé N. A. // Makromolek. Chem. Macromolec. Symp. 1989. V. 26. P. 69.
2. Антипов Е. М., Купцов С. А., Белоусов С. А., Котова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 154.
3. Ерина Н. А., Потапов В. В., Компаниец Л. В., Кнунянц М. И., Карцовник В. И., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 766.
4. Жорин В. А., Киссин Ю. В., Луизо Ю. В., Фридман Н. Н., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 12. С. 2677.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
07.12.90