

Термическая дегидрополиконденсация дифенилдипропаргилгермана. 0,2 г дифенилдипропаргилгермана грели в атмосфере азота при 150° 10 час., затем при 200° 6 час. Образовавшийся светло-коричневый твердый продукт переосаждали гексаном из бензольного раствора и прогревали до 150° в вакууме (5 мм). Получали твердый коричневый полимер (0,18 г) с т. размягч. 100—140°. Молекулярный вес, определенный методом абуллиоскопии, равен 2700.

Найдено, %: C 29,92; H 5,40; Ge 22,92.
 $C_{18}H_{14}Ge$. Вычислено, %: C 71,20; H 4,65; Ge 24,15.

Выводы

1. Получены кремний- и германийорганические полимеры, содержащие моно- и дипропаргильные группировки между атомами Si и Ge.
2. Изучена гидролитическая и термическая стабильность полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pourcelot, Minh Le Quan, M. P. Simmonin, P. Cadot, Bull. Soc. Chim., 1962, 1278.
2. M. Gaudemar, Ann. chimie, 13 [4], 161, 1956.
3. Minh Le Quan, P. Cadot, Bull. Soc. Chim., 1965, 45.
4. A. M. Сладков, Л. К. Лунева, Ж. органич. химии, 3, 454, 1966.
5. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Тезисы к докладу на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
6. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
7. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
8. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A9, 895, 1967.

УДК 678.742:678.01:53

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА ВЫТЕЯЖКОЙ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

М. П. Зверев, Л. А. Половихина

Из литературы известно [1], что для получения волокна из полипропилена с высокими прочностными свойствами исходное невытянутое волокно должно иметь термодинамически неустойчивую смектическую структуру, которую можно получить при быстром охлаждении свежесформованного волокна ниже температуры стеклования полимера. Сформованные волокна, имеющие смектическую структуру, вытягивают при температуре 120°, реализуя высокую кристалличность, которая обеспечивает волокну прочность 75 кГ/мм².

Однако можно увеличить прочность полипропиленового волокна не только изменением его структуры в процессе формования, но и путем вытягивания волокна выше температуры плавления полимера. Известно, что $T_{пл} = \Delta H / \Delta S$, где $T_{пл}$ — температура плавления, ΔH , ΔS — изменение энталпии и энтропии системы соответственно, $\Delta S = S_k - S_n$.

Изменение энтропии системы (ΔS) при одинаковой энтропии расплава (S_k) будет больше для вытянутых волокон, находящихся в напряженном состоянии, так как энтропия аморфных областей (S_n) уменьшается с увеличением степени вытягивания. Следовательно, при увеличении степени вытягивания можно ожидать уменьшения температуры плавления. Однако опытные данные, полученные Петерлином [2] на полиэтиленовом волокне

и нами на полипропиленовом (рисунок), показывают возрастание температуры плавления при повышении степени вытягивания, что свидетельствует об увеличении энталпии системы.

Повышение температуры плавления волокна с увеличением кратности вытягивания возможно только в том случае, если вытянутое волокно находится в напряженном состоянии. При снятии напряжения температура плавления вытянутых волокон соответствует температуре плавления исходного полимера.

Полученные результаты по увеличению температуры плавления в зависимости от степени вытягивания полипропиленового волокна позволили нам осуществить его вытягивание выше температуры плавления неориентированного полимера.

В таблице приведены свойства полипропиленового волокна, вытянутого при разных температурах. Вытягивание волокна проводили на специальном приборе [3] в атмосфере горячего воздуха при скорости деформации 0,31 м/мин. Невытянутое волокно заправляли в печь при температуре ниже $T_{пл}$ полимера (120—140°). Печь нагревали до 170 или 180° со скоростью 4 град/мин, при этом волокно находилось в напряженном состоянии. Когда температура в печи достигала заданной величины, осуществляли процесс вытягивания волокна.

Из данных таблицы видно, что предельно вытянутое волокно выше температуры плавления неориентированного полимера ($T_{пл}$ 160°) имеет проч-

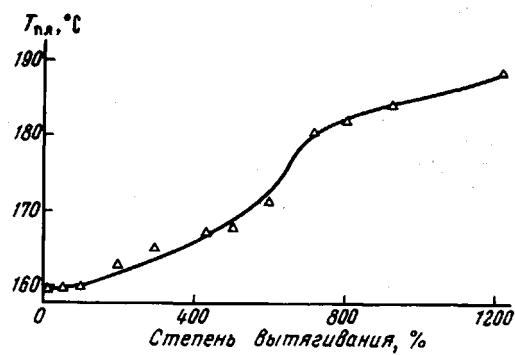
Свойства полипропиленового волокна, вытянутого при различных температурах

Температура вытягивания, °С	Степень вытягивания, %	Напряжение при вытягивании σ_0 , кГ/мм ²	Модуль E , кГ/мм ²	Прочность, рассчитанная на начальное сечение σ_n , кГ/мм ²	Удлинение ε , %	Прочность, рассчитанная на истинное сечение σ_i , кГ/мм ²	Плотность ρ , г/см ³	Величина двулучепреломления, Δn
120	530	4,20	204	66,2	45	97	0,9127	0,0360
170	530	1,63	218	61,2	38	85	0,9210	0,0345
170	710	2,34	316	84,0	32	110	0,9245	0,0385
180	530	1,32	220	58,0	37	79	0,9235	0,0337
180	770	2,06	332	84,0	33	112	0,9255	0,0383

ность на 30% выше по сравнению с волокном, максимально вытянутым при 120°. С повышением температуры максимальная степень вытягивания возрастает и при 180° становится равной 770%. Однако, если волокно вытягивать при 180° на 530%, то наблюдается снижение физико-механических свойств вследствие процесса необратимого течения.

Вытягивание волокна выше температуры плавления полимера сопровождается не только структурной ориентацией, о чем свидетельствуют данные по двулучепреломлению, но также и повышением плотности, что обеспечивает высокую прочность полипропиленовому волокну.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность Ю. А. Зубову и В. И. Селиховой за обсуждение результатов работы,



Изменение температуры плавления полимера от степени вытягивания полипропиленового волокна, находящегося в напряженном состоянии

Выводы

Увеличение степени вытягивания полипропиленового волокна приводит к повышению температуры плавления полимера и тем самым позволяет осуществить вытягивание волокна при высоких температурах (выше температуры плавления неориентированного полимера).

Волокно, предельно вытянутое при высоких температурах, обладает высокой плотностью и ориентацией, обеспечивающими волокну повышенную прочность.

Научно-исследовательский институт
искусственного волокна

Поступила в редакцию
7 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Натта, А. Коэн, Ф. Бертини, Д. Крестини, Химия и технол. полимеров, 1964, № 11, 13.
2. A. Peterlin, G. Meinel, J. Polymer Sci., B3, 783, 1965.
3. М. П. Зверев, Б. П. Зверев, С. В. Михайлов, М. К. Шеметов, Авт. свид. 157826, 1963; Бюлл. изобретений, 1963, № 19.

УДК 678.742:678.01:53

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ВОЛОКОН ПОЛИЭТИЛЕНА

В. А. Москаленко, Д. Я. Цванкин

Известно, что при отжиге и терморелаксации происходят достаточно сложные превращения в структуре ориентированных полимеров. Изучение температурных измерений большого периода показало, что в аморфно-кристаллической структуре ориентированных волокон протекают как обратимые, так и необратимые процессы. Было выяснено, что необратимые изменения величины и интенсивности большого периода происходят в первом цикле нагревание — охлаждение. В течение следующих циклов протекают только обратимые структурные изменения [1, 2]. Целью настоящей работы было изучение спектров протонного магнитного резонанса волокон полиэтилена в тех же самых условиях, в которых исследовались периоды в этих волокнах.

Образцами служили ориентированные, неотожженные волокна полиэтилена низкого давления с вытяжкой 1070% [3]. Спектры снимали для трех положений образца в магнитном поле, угол между магнитным полем H_0 и осью волокна составлял $\alpha = 0, 45$ и 90° . Съемки спектров проводили в течение нескольких последовательных циклов нагревание — охлаждение от комнатной температуры до 113° .

На рис. 1 приведен ряд спектров, полученных в первом цикле нагревание — охлаждение. В последующих циклах спектры получаются такими же (при соответствующих температурах), как в процессе охлаждения в первом цикле. На спектрах ЯМР волокон полиэтилена (рис. 1) в большинстве случаев можно выделить три линии: узкую, широкую и промежуточную [4, 6]. На рис. 2 и 3 приведены кривые изменения ширины и второго момента широкой компоненты спектра. Все кривые относятся только к первому циклу нагревание — охлаждение. Параметры узкой линии не рассчитывали, поскольку при съемке спектров минимальная модуляция была 1 гс, а ширина узкой компоненты составляла величину меньше 1 гс.