

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.

Как видно из рис. 2 и 3, в первом цикле нагревания — охлаждение происходят как обратимые, так и необратимые процессы. Необратимые явления выражаются в том, что при охлаждении ширина ΔH и второй момент ΔH_2^2 широкой компоненты больше, чем при нагревании, причем разность тем больше, чем ниже температура. Конечным результатом нагревания до 113° является рост ширины и второго момента линии ЯМР [4, 5]. Рассматривая необратимые изменения, можно отметить, что увеличение ΔH и

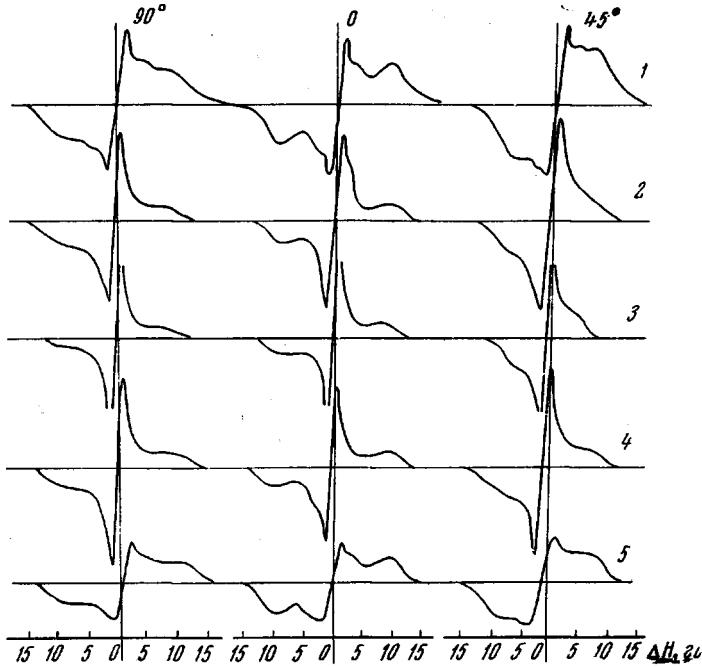


Рис. 1. Изменения спектров ЯМР волокон полиэтилена при трех ориентациях волокна в магнитном поле в первом цикле нагревания — охлаждение (верхний ряд — до нагревания): 1, 5 — 20; 2, 4 — 80; 3 — 113°

ΔH_2^2 различно для разных ориентаций. Наименьшие изменения происходят при $\alpha = 0^\circ$, когда магнитное поле параллельно оси волокна. В этом случае ΔH увеличивается на 1 гс и ΔH_2^2 — на 1 гс^2 . Для $\alpha = 90^\circ$ ΔH меняется на $1,5 \text{ гс}$ и ΔH_2^2 на 3 гс^2 . При $\alpha = 45^\circ$ изменение ΔH составляет $1,8 \text{ гс}$ и $\Delta H_2^2 = 3,2 \text{ гс}^2$. Объяснение этого факта заключается, очевидно, в том, что в результате отжига происходит улучшение азимутального порядка в структуре и уменьшение интенсивности колебаний сегментов цепи вокруг оси макромолекулы. Поскольку повороты вокруг оси цепи не влияют на спектр для $\alpha = 0^\circ$, этот спектр меняется меньше всего в результате отжига. Наиболее сильные изменения характерны для $\alpha = 45^\circ$. Возможно, это связано с тем, что осью колебаний CH_2 -групп является направление, близкое к направлению связи $\text{C}-\text{C}$. Обратимые изменения спектра выражаются в уменьшении ширины и второго момента линии при увеличении температуры и в росте ΔH и ΔH_2^2 при обратном ходе температуры. Обратимые изменения ΔH и ΔH_2^2 также различны для разных α . Для $\alpha = 0^\circ$ обратимые изменения составляют для $\Delta H 2,5 \text{ гс}$ и для $\Delta H_2^2 6,8 \text{ гс}^2$. При $\alpha = 90^\circ$ ΔH меняется на $4,7 \text{ гс}$ и ΔH_2^2 — на $10,6 \text{ гс}^2$, при $\alpha = 45^\circ$ ΔH меняется на $6,0 \text{ гс}$ и ΔH_2^2 изменяется на $11,0 \text{ гс}^2$. Наименьшие изменения для $\alpha = 0^\circ$ показывают, что причиной обратимых температурных изменений также в основном являются колебания сегментов вокруг оси цепи, которые не влияют на спектр при $\alpha = 0^\circ$ [6, 7].

Усиление молекулярных движений в кристаллитах, выражющееся в уменьшении ΔH и ΔH_2^2 , должно вызвать уменьшение плотности кристаллитов. Это обратимое изменение плотности кристаллитов может объяснить происхождение температурного максимума интенсивности большого периода, которое наблюдалось при исследовании этих же волокон [1, 2]. Значительное изменение ширины линии (рис. 2) начинается при $60-80^\circ$, что также качественно согласуется с интервалом температур, в котором начинаются резкие изменения интенсивности большого периода.

Отметим, что максимальная температура отжига 113° сравнительно невелика. В результате отжига осталась без изменения текстура кристаллитов. Не изменился также общий

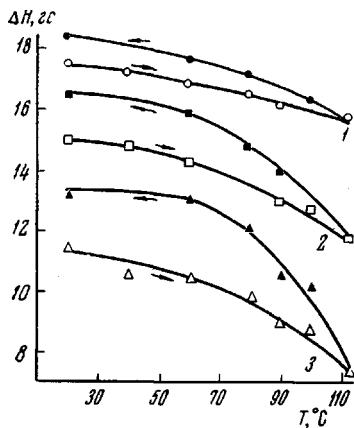


Рис. 2. Зависимость ширины линии широкой компоненты от температуры для трех ориентаций образца в магнитном поле: 1 — 0; 2 — 90; 3 — 45°

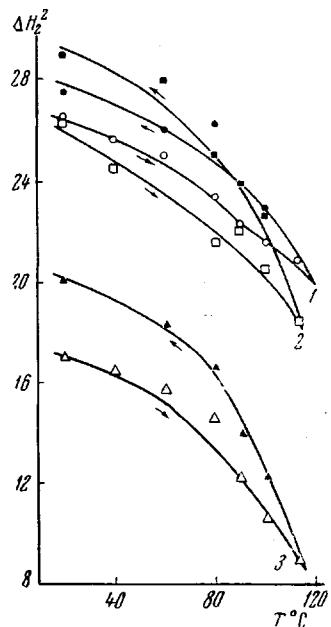


Рис. 3. Зависимость второго момента широкой компоненты спектра от температуры и ориентации образца в магнитном поле: 1 — 0; 2 — 90; 3 — 45°

характер спектра, состоящего из трех линий. Промежуточная линия исчезает только при более высоких температурах отжига порядка 130° [5].

Выводы

1. Получены спектры ЯМР волокон полиэтилена в нескольких циклах нагревание — охлаждение при различной ориентации волокна в магнитном поле.
2. Необратимые изменения, выражющиеся в увеличении ширины и второго момента линии ЯМР, протекают в первом цикле. В дальнейшем происходят только обратимые температурные изменения. Изменения спектра связаны в значительной мере с установлением правильных азимутальных поворотов и с колебаниями вокруг оси цепи.
3. Полученные данные согласуются с результатами исследований больших периодов в этих же волокнах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
26 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 157, 948, 1964.
2. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 1848, 1965.
3. Ю. Д. Андрюченко, Г. В. Дружинина, Ю. А. Зубов, А. А. Конкин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 7, 2126, 1965.
4. D. Hyndman, G. F. Origlio, J. Polymer Sci., 34, 557, 1959.
5. E. W. Fischer, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 74, 1, 1964.
6. A. Peterlin, H. G. Olf, J. Polymer Sci., A4, 587, 1966.
7. P. E. McMahon, J. Polymer Sci., A4, 639, 1966.

УДК 678.744:678.01:54

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРАХ

Н. С. Кардаш, В. А. Кронгауз

При исследовании механизма фотодеструкции полиметилметакрилата (ПММА) значительная трудность состоит в том, что ПММА поглощает в далекой ультрафиолетовой области, а в области длин волн $\geq 254 \text{ нм}$, испускаемых обычно используемыми в фотохимии источниками света, его поглощение по существу обусловливается присутствием примесей неопределенного характера. Поэтому при облучении твердых образцов ПММА остается неясным, какие группы или молекулы первоначально поглощают свет и являются источниками первичных активных частиц.

Эту трудность удается избежать, если исследовать деструкцию ПММА в растворах, где поглащающим компонентом является растворитель. Поэтому в данной работе был исследован фотолиз растворов ПММА в бензоле под действием света с $\lambda = 253,7 \text{ нм}$, практически полностью поглощаемого бензолом.

Фотодеструкция ПММА в бензольных растворах под действием света с $\lambda \leq 265 \text{ нм}$ была исследована Чарльзи с сотр. [1]. Было установлено, что в этой системе скорость деструкции не зависит от концентрации растворов при изменении ее от $0,5 M$ до $10 M$. На основании этих данных был сделан вывод, что фотодеструкция протекает в результате прямого действия света на полимер. Однако при полном поглощении света системой скорость деструкции должна расти с увеличением концентрации полимера в растворе. Независимость скорости деструкции от концентрации полимера скорее говорит о косвенном действии света, связанном либо с переносом энергии от растворителя к полимеру, либо с взаимодействием полимера с радикалами, образующимися при облучении растворителя.

ПММА получали термической полимеризацией очищенного мономера в вакууме при 65° в течение 30 час., а затем дважды осаждали из бензольного раствора метанолом. Молекулярный вес полученного полимера, вычисленный из характеристической вязкости по формуле $[\eta] = 7,6 \cdot M^{0,76} \cdot 10^{-5}$ [1], составлял $5 \cdot 10^6$.

В качестве источника света служила ртутная лампа ПРК-2, работавшая благодаря интенсивному охлаждению в режиме низкого давления и дававшая практически только линию $\lambda = 254 \text{ нм}$. Активометрию определяли по разложению раствора ферриоксалатного комплекса [2]. Облучение бензольных растворов ПММА проводили в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Квантовые выходы деструкции рассчитывали, исходя из числа разрывов цепей ПММА, определяемого по изменению молекулярного веса полимера до и после облучения.

На рис. 1 показана зависимость квантовых выходов разрывов цепей ПММА от его концентрации в бензольных растворах. Из рисунка видно,