

ческая с дипольно-вытянутым эллипсом поляризации. Вероятно, это свидетельствует о довольно высокоорганизованной структуре поверхностного слоя с круговой поляризацией и $\varphi = 0$. В третьем слое наблюдается широкий эллипс поляризации и поворот максимальной оси поляризации вправо. И, наконец, в четвертом слое (в блоке) плоскость поляризации еще больше поворачивается вправо, и эллипс поляризации становится шире.

Разность углов вращения плоскости поляризации первого и четвертого слоя для данного образца (рис. 2, б) равна -12° или $-0,2 \text{ rad}$. Подставляя это значение в (6), получаем $\rho_u / \rho_v = 0,999995$. Хотя плотность поверхностного слоя меньше плотности блока, это различие для ПММА ничтожно мало.

В заключение отметим, что этот же метод может быть использован для оценки разности напряжений в поверхностном слое и в объеме материала, обладающего заметными фотоупругими свойствами и деформируемого в стеклообразном состоянии или при температуре, незначительно превышающей температуру стеклования.

Выводы

1. Предложена методика и сконструирована установка для изучения слоистости аморфных полимерных систем.
2. На примере атактического полиметилметакрилата показано сложное строение поверхностного слоя и изучен характер перехода от поверхности образца к блоку.
3. Найдено, что плотность поверхностного слоя полиметилметакрилата меньше плотности блока, но это различие крайне мало.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР Поступила в редакцию
Институт высокомолекулярных соединений 3 I 1969
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коврига, Р. Г. Гумец, Механика полимеров, 1968, 394.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 3.
3. Л. М. Бреховских, Волны в слоистых средах, Изд-во АН СССР, 1957.
4. С. С. Бацанов, Структурная рефрактометрия, Изд-во МГУ, 1959.
5. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.

УДК 678.01:53:678.743

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ТЕЛОМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА

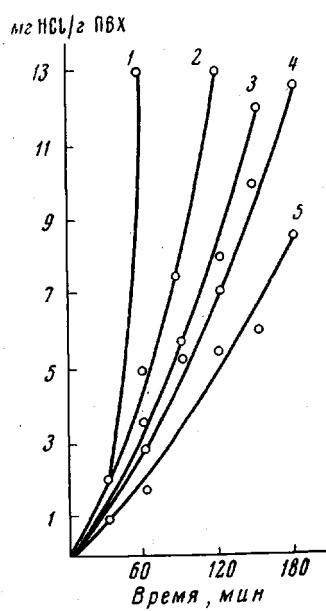
B. И. Зегельман, Е. Н. Зильберман

В предыдущих работах [1—3] было показано, что кристаллический поливинилхлорид (ПВХ) представляет собой твердые кристаллизующиеся теломеры винилхлорида с молекулярным весом от 800 до 3000. Поскольку в теломерах винилхлорида кристалличность меняется в широких пределах, представляло интерес на примере этих соединений изучить влияние кристалличности на термостабильность ПВХ. В качестве объектов исследования были выбраны теломеры винилхлорида с четыреххлористым углеродом с различным молекулярным весом и соответственно с кристалличностью от 36 до 6 % (таблица).

С учетом данных о температурах плавления теломеров винилхлорида различной степени кристалличности [3] термостабильность теломеров с различным молекулярным весом определяли по методике [4] при 130 и

230°. При 130° все испытанные образцы находились в кристаллическом состоянии, при 230° — в расплаве.

Исследование кинетики дегидрохлорирования различных теломеров при 230° показало, что в данных условиях с убыванием молекулярного веса теломеров их термостабильность уменьшается (рисунок).



Кинетика дегидрохлорирования теломеров винилхлорида с CCl_4 при 230°. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

проведенных при 230°, видно, что понижение молекулярного веса вызывает уменьшение термостабильности, то фактически наблюдаемое увеличение стабильности (при 130°) может быть связано только со значительно возросшей кристалличностью образцов 1 и 2. Известно [5], что теломеры винилхлорида с молекулярным весом 800—1200, в отличие от более высокомолекулярных теломеров, способны образовывать довольно совершенные монокристаллы. На разрушение же кристаллической решетки при нагревании теломеров требуются дополнительные затраты энергии. Следует отметить, что в работе, посвященной изучению термического распада ПВХ, полученного анионной полимеризацией [6], также установлено благоприятное влияние кристалличности ПВХ на его термостабильность. Однако в работе [6] использованы полимеры, полученные в различных условиях, и не учитывается зависимость кристалличности от молекулярного веса (см. [2]).

Характеристики теломеров винилхлорида с четыреххлористым углеродом

Образец, №	Характеристики теломеров			Дегидрохлорирование при 130°	
	мол. вес	кристалличность, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	индукционный период, мин.	скорость выделения HCl , $\frac{\text{мг HCl}}{\text{г ПВХ} \cdot \text{мин.}} \cdot 10^2$
1	800	36	230	90	0,07
2	1000	26	200	30	0,14
3	1600	15	140	5,5	4,0
4	3500	6	165	8,0	3,3
5	5000	6	170	15,0	2,4

Выводы

Показано, что увеличение кристалличности теломеров винилхлорида, наряду с повышением молекулярного веса, является фактором, повышающим термическую стабильность теломеров.

Поступила в редакцию
6 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, 170, 1092, 1966.
- В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., А10, 114, 1968.
- В. И. Зегельман, Н. А. Окладнов, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., А10, 1319, 1968.
- N. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
- Д. Н. Борт, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 899, 1967; Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 1292, 1968.
- A. Guyot, M. Velt, P. Q. Tho, J. Appl. Polymer Sci., 12, 639, 1968.

УДК 678.01:53:678.742

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОЦЕССЕ СВАРКИ

Э. Б. Орлов, В. Л. Вакула

В литературе [1] имеются указания на то, что структура исходного свариваемого полимера должна резко отличаться от структуры полимера в зоне сварного шва. Различие структуры полимера до и после сварки, вероятно, приводит к тому, что прочность сварных соединений, полученных даже при оптимальных режимах, обеспечивающих полное плавление полимера в зоне сварного шва, практически никогда не достигает прочности исходного полимера. Действительно, в работах [2, 3] было показано, что структура полимера после плавления и последующего охлаждения отличается от структуры исходного материала. В работе [4] изменение структуры полимера исследовали непосредственно в процессе сварки. В результате было обнаружено, что аутогезионная способность (свариваемость) полиэтиленовых пленок с различной надмолекулярной структурой во многом обусловлена изменениями структуры полимера при тепловом воздействии. Однако авторы [4] ограничились лишь микроскопическим исследованием изменений надмолекулярной структуры полиэтилена при сварке. Между тем весьма интересно с теоретической и практической точек зрения было провести более широкие исследования происходящих при сварке изменений структуры полимера, связывая эти изменения с прочностью сварных соединений. Такое исследование авторы и попытались провести в данной работе.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования был использован ряд промышленных пленок полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), имеющего различные индексы расплава. Толщина пленок колебалась от 60 до 350 мк. Индекс расплава полимеров определяли при помощи микровискозиметра МВ-2 по методике, описанной в [5]. Сварку пленок производили термоимпульсным методом на аппарате НИАТ при температуре — 160°, давлении — 0,8 кГ/см² и скорости сварки — 4 м/мин. Полученные образцы сварных соединений испытывали на расслаивание со скоростью 100 мм/мин. Одновременно определяли когезионную прочность исходных пленок в направлении, параллельном ориентации пленок и перпендикулярно к нему.

Для оценки изменений структуры ПЭНП, происходящих в процессе сварки, образцы для исследований вырезали непосредственно из зоны сварного шва соединений, сваренных по указанному выше режиму. Для этих образцов и образцов исходных пленок определяли молекулярный вес и плотность. Структуру исходных полимеров и полимера в зоне сварного шва исследовали также методами рентгеноструктурного анализа, микрофотометрии и световой микроскопии. Молекулярный вес