

СОХРАНЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В РАСПЛАВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что ориентация существенно влияет на процесс кристаллизации полимеров и структуру кристаллических материалов. Вместе с тем ориентированное состояние аморфных полимеров является неравновесным

и выше температуры плавления происходит самопроизвольная дезориентация цепных макромолекул. Поэтому для выяснения эффекта предварительного упорядочения полимера представляется весьма важным зафиксировать ориентированное состояние при температурах выше температуры плавления.

В литературе описан способ сохранения ориентации в расплавах полимеров, основанный на спшивании ориентированных образцов с последующим заключением их в жесткие оболочки или наложением внешних механических полей [1–6]. Нами разработана методика сохранения ориентации в расплавах полимеров без стабилизации спшиванием.

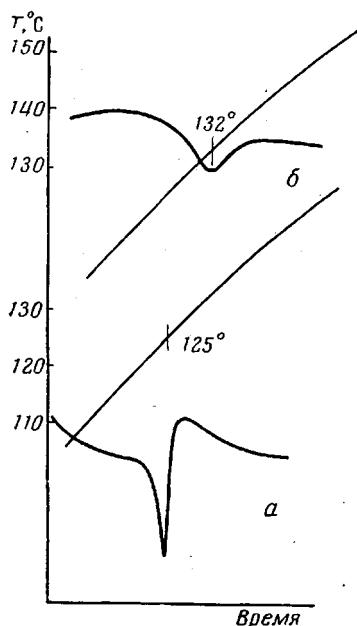
Исследования проводили на ориентированных моноволокнах полиэтилена (ПЭ) с молекулярным весом 120 000. Моноволокно диаметром 0,2 мм заполимеризовывали в специальное термостойкое полимерное стекло с температурой стеклования на несколько градусов выше температуры плавления ($T_{пл}$) ПЭ.

Методом ДТА были определены $T_{пл}$ свободного волокна и волокна, заключенного в матрицу (рисунок). Они составляют 125 и 132°. Повышение $T_{пл}$ ПЭ в матрице может быть связано с сохранением ориентации в расплаве, т. е. изменением энтропии плавления [5].

Термограммы свободного (a) и в матрице (б) ПЭ моноволокна

Для выяснения возможности сохранения ориентации в расплаве, моноволокна в матрице отжигали при различных температурах (точность терmostатирования $\pm 0,2^\circ$) выше $T_{пл}$ в течение времени от 30 мин. до 8 час. и затем кристаллизовали (таблица). Для рентгенографического исследования за-кристаллизованных образцов волокна извлекали из набухших в растворителе, инертном к ПЭ, матриц. Ориентацию кристаллитов характеризовали величиной угла половинного почернения $\varepsilon_{1/2}$ [7].

Образцы, отожженные на 10° выше $T_{пл}$, после кристаллизации имеют ориентированную структуру. Степень ориентации лишь незначительно уменьшается с увеличением продолжительности отжига. Повышение тем-



Зависимость $\varepsilon_{1/2}$ от условий плавления образцов

$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\varepsilon_{1/2}$	
	время плавления	
	30 мин.	8 час.
132	7,5	9,0
135	8,0	17,5
138	18,5	31,0
141	25,0	28,0
142	27,0	33,5
143	33,0	—

Исходный образец 4,5

пературы расплава до 143° позволяет сохранить ориентацию при отжиге только в течение 30 мин., а для 150° дезориентация происходит уже после 15 мин. выдерживания образца в расплаве.

Таким образом, использование стеклообразных матриц позволяет фиксировать ориентированное состояние расплава полимера. Результаты по изучению влияния предварительного упорядочения расплава ПЭ на кинетику кристаллизации, структуру и механические свойства полимера будут опубликованы позднее.

Поступило в редакцию
17 II 1970

В. Г. Брусенцова, Л. П. Василевская,
Н. Ф. Бакеев.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Mandelkern, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4148, 1959.
2. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1214, 1236, 1959.
3. T. Kawai, J. Masatoschi, T. Hiraaki, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 221, 28, 1967.
4. R. Kitamari, H. Chu, W. Tsujii, J. Polymer Sci., B5, 257, 1967.
5. M. Hill, A. Keller, J. Macromolec. Sci., B3, 153, 1969.
6. T. Kawai, T. Matsumoto, M. Kato, H. Maedo, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, 222, 1, 1968.
7. Е. Калиновски, Г. Урбанчик, Химические волокна, изд-во «Легкая индустрия», 1966.

УДК 678.674:541 (15 + 64)

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТВЕРДОГО ФОРМАЛЬДЕГИДА ПРИ $80\text{--}90^\circ\text{K}$

Глубокоуважаемый редактор!

Для исследования радиационной твердофазной полимеризации формальдегида (ФА) и оценки истинной скорости реакции нами был применен диатермический калориметр, который позволяет следить за процессом полимеризации непосредственно в момент его протекания [1]. Тщательно высушенный и очищенный газообразный ФА намораживали в калориметрические кюветы, которые откачивали до 10^{-2} mm и запаивали.

Калориметрические исследования необлученного ФА показали, что в температурном интервале $80\text{--}160^\circ\text{K}$ наблюдается лишь плавление при 155°K как быстро (50 град/мин), так и медленно (0,5 град/мин) замороженных образцов. В поле γ -излучения при $80\text{--}90^\circ\text{K}$ сразу же после включения установки Co^{60} калориметр регистрирует сильное тепловыделение, скорость которого сначала возрастает более или менее быстро, в зависимости от используемой интенсивности излучения, а затем начинает спадать, несмотря на продолжение облучения. Это тепловыделение, связанное с полимеризацией ФА, после прекращения облучения исчезает.

Полимеризация ФА при температуре жидкого азота может быть проведена полностью. Кювету с ФА облучали в жидким азоте дозой 20 $Mrad$. При размораживании такого образца от 77°K в калориметре не удалось наблюдать тепловыделения за счет пост-полимеризации, а также плавления непрореагированного мономера. Определенный гравиметрически выход полимера в таком образце составил $\sim 100\%$, а молекулярный вес, определенный по вязкости в диметилформальдегиде, — 10 000.