

где  $\alpha$  — угол между направлением ориентации и действующим усилием,  $\sigma_{po}$ ,  $\sigma_{ps}$  и  $\sigma_{pe}$  — пределы прочности в направлениях продольном и попечечном и под углом  $45^\circ$  соответственно.

Полярные диаграммы для полистирольных пленок различного строения приведены на рис. 6. Как видно, расчетные данные вполне совпадают с экспериментальными значениями предела прочности полистирольных образцов.

Таким образом, в исследованном диапазоне степеней вытяжки и скоростей деформации прогнозирование прочностных свойств полистирольных пленок возможно с использованием приведенной выше формулы.

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
24 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964.
2. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокомодульных материалов, «Химия», 1964.
3. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 26, 768, 1957.
4. J. Bailey, Rubber World, 118, 225, 1948.
5. E. Lawrence, L. Nielsen, R. Buchdahl, J. Appl. Phys., 21, 488, 1950.
6. C. Hsiao, J. Appl. Phys., 30, 1492, 1959; J. Polymer Sci., 44, 71, 1960; 47, 251, 1960.
7. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1967, 455.
8. Н. И. Шишкян, М. Ф. Милагин, А. Д. Габареева, Физика твердого тела, 5, 12, 1963.
9. М. Ф. Милагин, А. Д. Габареева, Н. И. Шишкян, Физика твердого тела, 6, 12, 1964.
10. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкян, Физика твердого тела, 4, 10, 1962.
11. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, 5, 11, 1963.
12. Э. Э. Ярцева, В. А. Обухович, О. С. Романовская, Материалы семинара «Полимерные пленки, их свойства и области применения», ЛДНТП, 1971, стр. 39.
13. Л. Трелоар, Физика упругости каучука, Изд-во иностр. лит., 1953.
14. F. Bueche, J. Appl. Phys., 26, 1133, 1955.
15. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
16. А. Л. Рабинович, Тр. ЦАГИ, Об упругих постоянных и прочности анизотропных материалов, «Бюро новой техники», 1946.

УДК 541.64:539.107

#### ВОЗНИКНОВЕНИЕ КРУПНЫХ СПИРАЛЬНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*А. Г. Грузнов, Р. Г. Гумен, В. В. Кузнецов,  
Л. М. Романов*

Известно, что при ионной полимеризации формальдегида в жидких средах образуется твердый полиоксиметилен (ПОМ), внешний вид которого зависит от природы растворителя. Так, например, в жирных и алициклических углеводородах — это мелкокристаллический порошок; в различных ароматических соединениях полимер частично набухает, но хорошо высыпается метанолом в виде порошка. Иной характер носит поведение ПОМ, полученного при  $50^\circ$  в среде диметилформамида (ДМФА), который сам по себе не вызывает полимеризацию формальдегида. В этих условиях образующийся ПОМ находится в виде устойчивого геля, медленно разрушающегося при прибавлении метанола. Десятикратное количество метанола через 2 суток приводит к возникновению в указанной системе полимера (помимо обычного порошка) образований, имеющих ярко выраженную винтовую дислокацию (рис. 1) и достигающих по длине 5—15 мм.

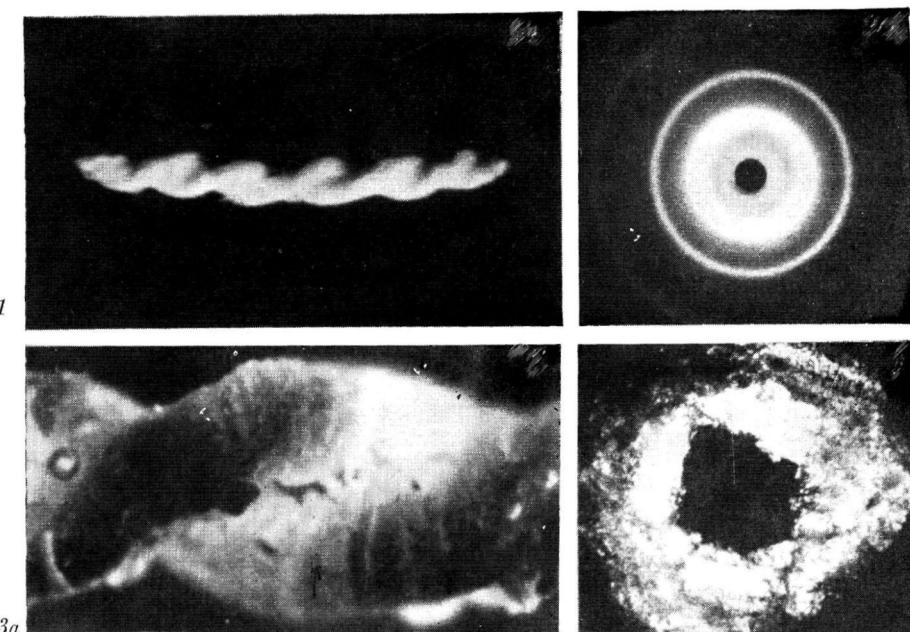
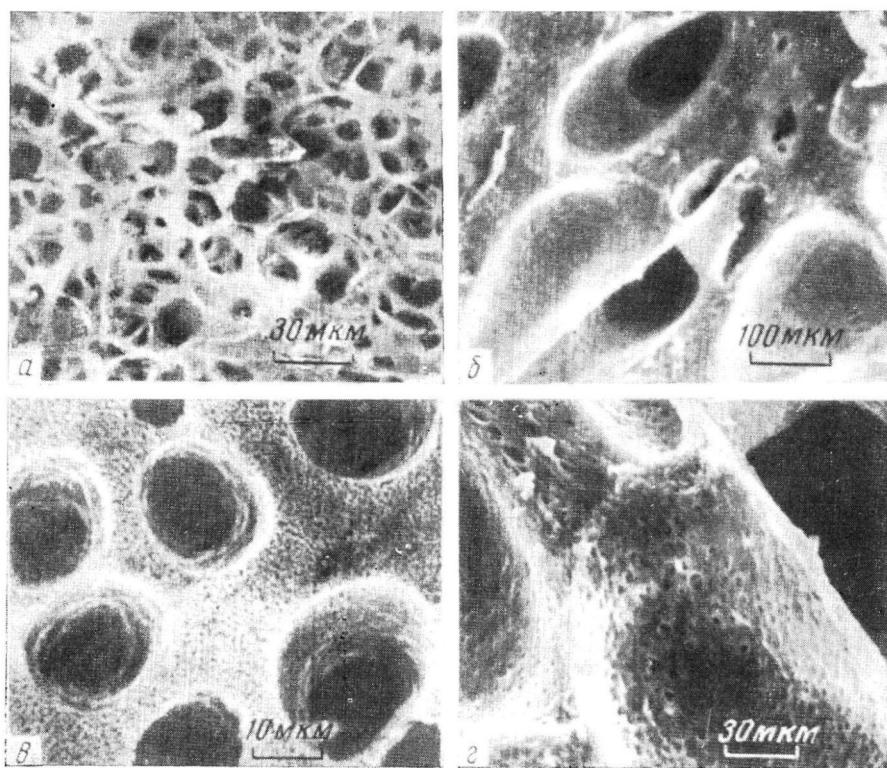


Рис. 1. Спиральные образования ПОМ, имеющие винтовую дислокацию.  
Рис. 2. Рентгенограмма спиральных образований ПОМ. Рис. 3. Оптические фотографии спирали ПОМ (а) и поперечный срез с нее (б) в поляризованном свете  
*К статье В. И. Ждановой и др., к стр. 690*



Электронно-микроскопические фотографии конденсационных структур ПЭУ, полученных:

*а* — из 20%-ного раствора ПЭУ в ДМФА при контакте с воздухом, насыщенным парами воды при 20°; *б* — то же при контакте со смесью 70%  $H_2O$  с ДМФА при 80°; *в* — то же при контакте с чистой водой при 20°; *г* — то же при 20°. Срезы получены перпендикулярно (*б*, *г*) и параллельно поверхности пленки (*а*)

Следует отметить, что [η] ПОМ, имеющего указанные спиральные образования (СО) (0,5%-ный раствор в ДМФА при 150°), составляет 1,26, порошкообразного ПОМ — 0,9.

Сpirальные образования ПОМ изучали методами рентгеновской дифракции и поляризационной оптической микроскопии. Как следует из рентгенограммы, приведенной на рис. 2, СО состоит из поликристаллических структур.

На рис. 3, а представлена фотография спирали, полученная с помощью микроскопа в проходящем поляризованном свете при скрещенных поляризаторах.

На фотографии видно, что спираль состоит из поперечных слоев макрофибрилл шириной 35—45 мкм. Слои, составляющие СО, имеют четкие границы и обладают незначительным двойным лучепреломлением. Для детального изучения структуры СО были получены тонкие срезы вдоль и поперек спирали. Из фотографии поперечного среза СО (рис. 3, б) видно, что внутри нее по всей длине имеется полость.

Внешний диаметр поперечного сечения СО наиболее толстой части составляет 500—550 мкм. Толщина стенки СО по сечению практически постоянна и равна 120—130 мкм.

При наблюдении поперечных срезов СО в обычном и поляризованном свете заметны микрофибриллы ПОМ, чередующиеся в радиальном направлении и видимые на рис. 3, а как светлые полосы с четкими границами раздела, толщина фибрилл равна ~0,7—0,8 мкм. Следует отметить, что наиболее четкая правильная радиальная укладка фибрилл наблюдается у внутренней и внешней границ СО. В основном объеме СО фибриллы расположены хаотично, чем, по-видимому, можно объяснить незначительное двулучепреломление всего СО.

Изучение структуры продольных срезов СО показало, что фибриллы толщиной 0,7—0,8 мкм, наблюдаемые в поперечных срезах, расположены перпендикулярно или под незначительным углом к оси СО.

Фибрillярный рост, как следует из приведенных фотографий, осуществлялся по винтовой дислокации, характерной для большинства кристаллических структур ПОМ [1, 2]. Возникновение фибрillярной кристаллической структуры привело к существенному различию в плотностях материала в поперечном сечении заготовки растущего образования.

В результате перераспределения кристаллических элементов заготовки геля в более плотные поверхностные и фибрillярные слои внутри образования вдоль его оси создалась полость. В работах [1, 3] имеются сведения о том, что силовое поле у оси винтовой дислокации с большим вектором Бюргерса может привести к образованию углублений и даже пустот. Кроме того, вследствие уплотнения поверхностных слоев в них возникли напряжения, приведшие к закручиванию образования в спираль.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
24 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Мир», 1965, стр. 144.
2. D. H. Reueker, P. H. Geil, J. Appl. Phys., 31, 1960.
3. F. C. Frank, Acta Cryst., 1951, 497.