

На рис. 3 приведена рассчитанная по формуле (14) зависимость между $(D_{\parallel}/D_{\perp})_x$ и P_y для $(M_c)^2/(M_a)^2 \cdot (K/K') = 5,8$. На этом же рисунке приведены экспериментальные значения $(D_{841}/D_{809})_x$, как функции величины $P_y^{\text{н}}$, рассчитанной по формуле (8) из величин $(D_{841})_x$ и $(D_{809})_x$. В целом между расчетными и экспериментальными данными существует удовлетворительное соответствие.

Что касается экспериментальной процедуры измерения $P_y^{\text{н}}$, то она определяется в основном толщиной пленок. В случае тонких пленок для расчета можно использовать метод, основанный на выражении (8), а также метод, основанный на выражении (14). В случае сравнительно толстых пленок метод, основанный на формуле (14), является единственным возможным. В первом случае можно измерять ориентацию в пленках толщиной не более 50 мкм, в то время как при использовании формулы (14) и кривой на рис. 3 можно определять ориентацию в пленках толщиной до 350–400 мкм.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
20 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Okajama, K. Nomma, H. Tanaka, T. Masuko, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1703, 1967; 12, 411, 1968; J. Polymer Sci., 7, A-1, 1997, 3351, 1969; 8, A-2, 1565, 1970.
2. H. W. Wyckoff, J. Polymer Sci., 62, 83, 1962.
3. P. I. Samuels, J. Polymer Sci., A3, 1741, 1965.
4. F. G. Balta-Calleja, A. Peterlin, Makromolek. Chem., 141, 91, 1971; J. Macromolec. Sci., B4, 519, 1970.
5. P. G. Schmidt, J. Polymer Sci., A1, 2317, 1963.
6. M. Sumida, K. Miyasaka, K. Tshikawa, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 74, 281, 1971.
7. R. Gotoh, T. Takenaka, Y. Shimura, N. Hayama, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 205, 18, 1965; 237, 1, 1970.
8. W. Glenz, A. Peterlin, J. Macromolec. Sci., B4, 473, 1970.
9. M. L. Gulrajani, Bombay Technol., 20, 51, 1970.
10. L. E. Wolfgram, G. Grasselli, J. L. Koenig, Appl. Spectr., 24, 263, 1970.
11. J. L. Koenig, M. Itoda, Appl. Spectr., 25, 355, 1971.
12. A. C. Angood, J. L. Koenig, Macromolecules, 2, 37, 1969.
13. П. Збинден, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Мир», 1966.
14. C. Y. Ziang, M. R. Zyton, C. J. Boone, J. Polymer Sci., 54, 523, 1961.
15. M. Kobayashi, K. Tsumura, H. Tadokoro, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1493, 1968.
16. G. Zerbi, L. Piselli, J. Chem. Phys., 49, 3840, 1968.
17. Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, «Мир», 1966, стр. 53.
18. И. И. Новак, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
19. Ю. Б. Киссин, П. Ф. Лебедева, Высокомолек. соед., A14, 485, 1972.

УДК 541.64:536.55

ПРЯМОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ ПОЛИМЕРА

Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина

В режиме ДТА с применением независимых термопар для образца и эталона определена температура в ходе нагревания закаленного расплава полизтиленадицината. В экзотермическом пике при номинальной температуре кристаллизации -30° фактическая температура достигает 10° . Сделан вывод о том, что в общем случае несоответствием номинальной и фактической температур нельзя пренебрегать, даже когда кристаллизация полимера проводится в условиях терmostатирования.

Известно, что полимер разогревается, кристаллизуясь в условиях переохлаждения, особенно при «холодной кристаллизации», когда, вследствие образования множества зародышей, процесс быстро охватывает всю его массу. Тем не менее относительно достижимых при этом температур данных нет. Высота пиков ДТА лишь косвенно связана с величиной разогрева, поскольку обычно спай дифференциальной термопары контактирует не только с растущими кристаллами, но и с холодным расплавом. Имеются, однако, свидетельства, что разогрев может достигать десятков

градусов. Так, для диморфного полиэтиленадипината (ПЭА) кристаллизация формы, стабильной выше 40° , наблюдается уже начиная с 20° [1].

Можно приблизиться к оценке величины разогрева, имея в виду, что фактическая температура в точках роста кристаллов, по крайней мере, не ниже измеренного брутто-значения. Застеклованный образец ПЭА и эталон при этом нагревают в режиме ДТА, но применяя две автономные термопары и двухкоординатный потенциометр. Чтобы уменьшить влияние отвода тепла к холодному термическому блоку, брали образцы изометрической формы и значительной массы (1,75 г). Кристаллизация начинается при T_{k1} (рисунок). Максимальное превышение температуры образца над уровнем, который он имел бы при отсутствии кристаллизации (пунктир), достигает, как оказывается, 40° ; при номинальной температуре кристаллизации $\sim -30^\circ$ фактическая температура в образце доходит до 10° . В дальнейшем она понижается за счет теплообмена с холодным блоком и затем вновь постепенно повышается (поскольку продолжается нагрев блока), вплоть до начала плавления.

В случае ПЭА (как и некоторых других полимеров) эндотермическому пику плавления предшествует на термограмме небольшой пик дополнительной кристаллизации. Поскольку последняя обусловлена плавлением ранее образованных кристаллов, начало экзотермического подъема T_{k2} , точно так же, как и в других случаях эндотермического понижения, свидетельствует о начидающемся плавлении первоначально закристаллизованного полимера. Примечательно, что это происходит вблизи температур, до которых доходит разогрев при кристаллизации.

Кривые изменения температуры аморфизованного ПЭА с $M_n=2000$ ($T_{обр}$) в ходе нагревания со скоростями 2,5 (1) и 6,7 град/мин (2); T_e — температура эталона (вазелиновое масло)

Полученные результаты позволяют заключить, что в общем случае и, в частности при изотермической кристаллизации, нельзя пренебречь различием номинальной и фактической температур. Между тем, существующие взгляды на кристаллизацию полимеров [2, 3] не придают значения этому обстоятельству.

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
4 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Я. Тейтельбаум, Н. А. Палихов, Л. И. Маклаков, Н. П. Аношина, И. О. Муртазина, В. И. Коваленко, Высокомолек. соед., А9, 1672, 1967.
- Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
- А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, «Мир», 1968.