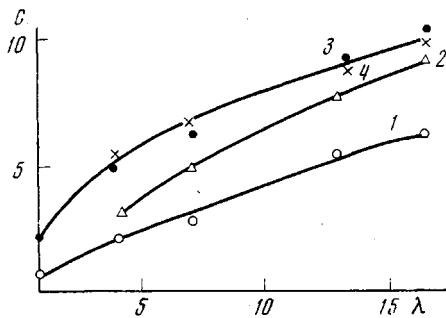


О МЕХАНИЧЕСКОМ СТЕКЛОВАНИИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. Е. Утевский, А. П. Верховец

Возрастание скорости звука при нагружении ориентированных полимеров связывается обычно [1, 2] с дополнительной ориентацией полимеров под нагрузкой. Однако в работах [3, 4] была показана и объяснена принципиальная возможность уменьшения подвижности в полимерах в результате приложения внешней нагрузки. Это уменьшение подвижности — механическое стеклование (в отличие от структурного стеклования, вызванного понижением температуры) — также должно приводить к росту модуля и соответственно скорости звука в полимерах.



Зависимость скорости распространения звука C (км/сек) в образцах ПЭ низкого давления от кратности их вытяжки при 20° (1) и -180° (3) без нагружения; при 20° с нагружением (2) и при сочетании нагружения при 20° и последующего охлаждения до -180° (4)

В данной работе проведено сопоставление эффектов механического и структурного стеклования для полиэтилена (ПЭ) с равной степенью ориентации.

Образцы ПЭ получали вытягиванием при 96° до различной кратности вытяжки ($\lambda=4-16$). Замер скорости звука в этих образцах осуществляли по методике, описанной в [5], при 20 и -180° как при нагрузке, стремящейся к нулю, так и при нагрузке, близкой к разрывной.

Как видно из рисунка, охлаждение до -180° приводит к практически одинаковому приращению скорости звука независимо от того, проводилось ли охлаждение на ненагруженных образцах или на образцах, нагруженных при 20° до нагрузки $0,8-0,9$ от разрывной. Если бы дополнительная ориентация имела место, скорость звука в нагруженных и охлажденных образцах была бы больше, чем в охлажденных без нагружения. Это позволяет считать рост скорости звука при нагружении ориентированного ПЭ результатом главным образом механического стеклования, а не доориентации.

Указанный эффект имеет место для широкого диапазона кратностей вытяжки; однако эффект чисто механического стеклования (нагружение без охлаждения) тем ближе к эффекту чисто структурного стеклования (охлаждение без нагрузки), чем более ориентирован образец ПЭ.

Последнее может рассматриваться как естественное следствие большей легкости механического стеклования для полимера с большей параллельностью сегментов макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Moseley, J. Appl. Polymer Sci., 3, 216, 1960.
2. А. П. Рудаков, М. И. Бессонов, Физика твердого тела, 10, 3519, 1968.
3. Г. М. Баргенов, Докл. АН СССР, 110, 805, 1956.
4. Е. А. Егоров, В. В. Жиженьков, Высокомолек. соед., А10, 541, 1968.
5. М. П. Носов, С. Г. Осинин, Высокомолек. соед., 8, 829, 1966.

УДК 541.64:539.107:547 (421+546)

КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ НАСЦЕНТНОГО ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ТРИОКСАНА В РАСТВОРЕ НИТРОБЕНЗОЛА

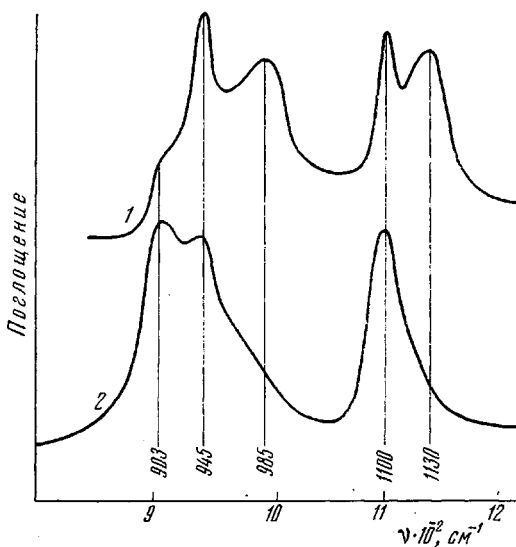
М. Михайлов, Л. Терлеmezян

Ениколопян с сотр. [1] показали, что структурообразование при полимеризации триоксана (ТО) в растворе существенно зависит от концентрации мономера в системе и, в частности, от соотношения между начальной M_0 и предельной $M_{пр}^*$ концентрациями мономера. Также было установлено, что с повышением температуры $M_{пр}^*$ увеличивается [2].

Мы исследовали влияние концентрации мономера и температуры полимеризации на конформационное состояние насцентного полиоксиметилена (ПОМ), полученного катионной полимеризацией ТО в растворе нитробензола. Полимеризацию проводили в атмосфере аргона при 10–70° в течение 2 час. при $M_0=1, 1,5$ и 2 моль/л. Критерием конформационного состояния цепей ПОМ служили оптические плотности E полос 903 $см^{-1}$ (характеризующая концентрацию непрерывных *gosh*-спиральных сегментов с длиной, превышающей 7–8 оксиметиленовых звеньев) и 985 $см^{-1}$ (характеризующая концентрацию *транс*-конформационных дефектов спиральности цепей) в ИК-спектрах [3, 4].

Нами установлено, что при $M_0 \geq M_{пр}^*$, т. е. в случае последовательной полимеризации и кристаллизации, когда мономер присоединяется к активным центрам, находящимся на «растворенном» конце цепи [1], получается ПОМ с низким содержанием длинных *gosh*-спиральных сегментов и с высокой концентрацией *транс*-конформационных дефектов (903 $см^{-1}$ слабая, 985 $см^{-1}$ сильная). Таковы полимеры, полученные как при $M_0=1,5$ моль/л ($M_{пр}^*$ для 30° [1]) и температуре полимеризации 10–30°, так и при $M_0=2$ моль/л ($M_{пр}^*$ для 70° [2]) и температуре 50–70° (таблица, рисунок).

При $M_0 < M_{пр}^*$, т. е. в случае одновременной полимеризации и кристаллизации, когда полимеризация протекает на активных центрах, расположен-



ИК-спектры продуктов полимеризации триоксана при 10–30° (1) и 50–70° (2)