

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ЗАВИСИМОСТИ
СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ОТ СТЕПЕНИ
СВЕРНУТОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ**

Термодинамический анализ процесса кристаллизации системы макромолекул различной степени свертности в работах [1, 2] показал наличие перехода от кристаллизации со складыванием цепей к кристаллизации с их распрямлением при некотором критическом отношении расстояния

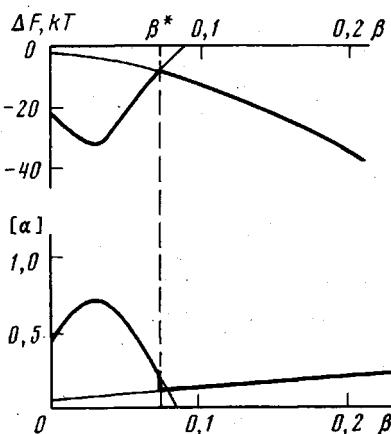


Рис. 1. Зависимости изменения свободной энергии кристаллизации ΔF и равновесной степени кристалличности $[\alpha]$ от степени свертности макромолекул

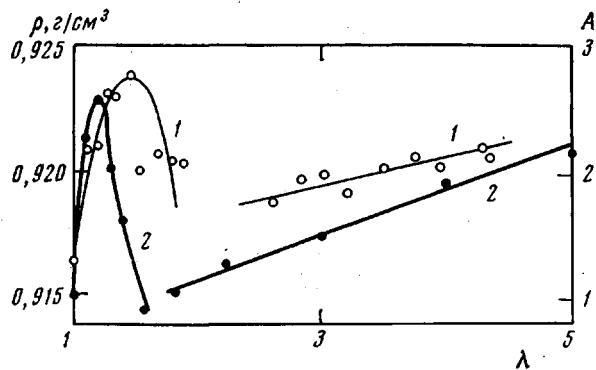


Рис. 2. Зависимость плотности ρ для ПЭВД (1) и относительной степени кристалличности A для ПХП (2) от степени удлинения образца в расплаве

между концами макромолекулы h к ее контурной длине L . Было показано также, что при этом многие параметры, такие как температура плавления, разрывная прочность, постоянная Аврами и др., скачкообразно изменяются [3].

Наиболее парадоксальным следствием [1, 2] является предположение сложной и необычной зависимости степени кристалличности $[\alpha]$ от $\beta \equiv h/L$, пример которой для полихлоропрена приведен на рис. 1. Как видно из рис. 1, $[\alpha]$ вначале растет, достигая максимума при $\beta = \gamma \equiv b/l^*$ (b — толщина и l^* — высота складки), а затем начинает падать. Однако при

критическом значении β^* имеет место переход к кристаллизации с разворачиванием цепей, что вызывает резкое уменьшение и последующий слабый рост $[\alpha]$ с увеличением β .

Ниже приводятся результаты непосредственного определения зависимости степени кристалличности для двух различных полимеров — слегка спицтых полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и полихлоропрена (ПХП), ориентированных в расплаве (ПЭВД при 120 и ПХП при 70°) и закристаллизованных в изотермических условиях (ПЭВД при 90 и ПХП при -4°). Плотность ПЭВД определяли в градиентной колонке, а относительную степень кристалличности A для ПХП — по интенсивности рентгеновского рассеяния. Зависимости ρ и A от степени ориентации в расплаве λ приведены на рис. 2. Помимо хорошего совпадения экспериментальных зависимостей рис. 2 с теоретической зависимостью $[\alpha]$ от степени молекулярной ориентации, по положению максимумов на рисунке можно провести некоторые оценки. Принимая, что в исходном состоянии h равно среднеквадратичному значению, можно для пересчета найти $\lambda = \beta N^{1/2}$ (N — число сегментов между спицами, равное в нашем случае для ПЭВД ≈ 55 , а для ПХП ≈ 710). Для ПЭВД $\gamma \approx 0,2$ и для ПХП $\approx 0,04$, соответствующие $l^* \approx 25 \text{ \AA}$ и $\approx 200 \text{ \AA}$, что достаточно хорошо согласуется с данными для ПЭВД и ПХП рентгенографических оценок по малоугловому рассеянию в первом случае и из полуширины рефлексов — во втором.

Таким образом, экспериментально доказана предполагаемая необычная зависимость степени кристалличности от степени сворачнутости макромолекул [1,2].

Авторы благодарны В. И. Поддубному за помощь в проведении некоторых расчетов.

В. Г. Баранов, А. А. Мартirosyan,
С. Я. Френкель

Поступило в редакцию
20 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Баранов, Международный симпозиум по химич. волокнам, Калинин, 1974, т. 1, стр. 11.
2. Г. К. Ельяшевич, В. Г. Баранов, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 16, 2071, 1974.
3. В. Г. Баранов, К. А. Гаспарян, Г. Т. Ованесов, Ю. К. Кабалян, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 217, 119, 1974.

УДК 541 (64 + 24)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИ-1,3-ДИОКСОЛАНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Нами было исследовано изменение молекулярно-весового распределения (МВР) поли-1,3-диоксолана (ПДО) в процессе его термической деструкции (вакуум, блок, 290° [1]) гель-проникающей хроматографией (\bar{M}_w/\bar{M}_n исходного полимера $\approx 1,5$). Хроматограф (Waters G-200) градуировали по узким фракциям ПДО, полученным экстракцией из тонкой полимерной пленки на стекле [2]. Обсчет хроматограмм для получения МВР проведен на БЭСМ-б с учетом приборного уширения и асимметрии кривых элюирования индивидуальных веществ [3]. Термораспад ПДО сопровождается резким падением среднечисленного молекулярного веса и сужением МВР, что не укладывается в рамки представлений о «наиболее вероятном»