

в аморфных полимерах [4]. Таким образом, $T = 84^\circ$ является температурой стеклования аморфной прослойки алканимида. Выше этой температуры становится возможным сегментальное движение кинетических элементов, содержащих несколько повторяющихся звеньев полимерной цепи. Интересно отметить, что достаточно интенсивные мультиплетные α - и γ -процессы показывают, что значительная доля макромолекул ПАИ сосредоточена в аморфных областях. С другой стороны, можно предположить, что причина этого кроется в существовании большого свободного объема вследствие плохой упаковки жестких цепей ПАИ. Можно ожидать, что при низких температурах полимер будет обладать высокой динамической прочностью и большой ударной вязкостью, так как наличие свободного пространства в элементарном объеме полимера и существование интенсивных локальных видов теплового движения способствуют рассеянию избытка энергии, получаемого при ударе.

Слабо различимый пик $\text{tg } \delta$ при 142° , которому соответствует переход на графике $C_t = f(T)$ при 125° , может быть отнесен к «размораживанию» молекулярной подвижности в кристаллитах ПАИ.

Малая интенсивность этого релаксационного процесса еще раз показывает, что подвижность участков цепей, находящихся в кристаллитах, затруднена вследствие наличия массивных жестких фрагментов, входящих в состав повторяющегося звена ПАИ. Этим же можно объяснить высокую температуру плавления и большую жесткость пространственной сетки зацеплений в состоянии расплава.

Как и в ряде других кристаллических полимеров [1], область плавления ПАИ характеризуется двумя изломами на графике $C_t = f(T)$ при 295 и 300° , первый из которых показывает температуру начала плавления, а второй соответствует температуре, при которой происходит завершение расплава кристаллитов. Из рисунка можно сделать вывод, что интервал плавления ПАИ очень узок (5°), а плавление протекает достаточно интенсивно. На это указывает большая высота пика плавления и резкое падение динамического модуля сдвига в области 300° .

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
17 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акуст. ж., 20, 755, 1974.
3. Дж. Д. Гоффман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968.
4. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Высокомолек. соед., B15, 321, 1973.

УДК 535.5 : 539.2 : 541.64

ОЦЕНКА ОРИЕНТАЦИИ ФИБРИЛЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ СВЕТА

M. Капланова, Л. Кудлачек, Ф. Кнап

Возможность применения светорассеяния для оценки характера надмолекулярной структуры полимерных пленок доказана уже целым рядом экспериментальных и теоретических работ [1—4]. Определение размеров элементов некоторых наиболее типичных систем (сферолиты, фибриллы) из картин рассеяния, основанное на моделировании элементов оптически анизотропным шаром, цилиндром или призмой, оказалось в хорошем соот-

ветствии с данными, полученными электронной микроскопией. Бресткин предложил [5] метод сравнения азимутального распределения интенсивности рассеянного света при параллельных V_v и скрещенных H_v поляроидах для определения среднего значения угла отклонения ориентации фибрillлярных систем (с размерами порядка 10^{-6} м) от оси текстуры ориентированных полимерных материалов. Применение этого метода для

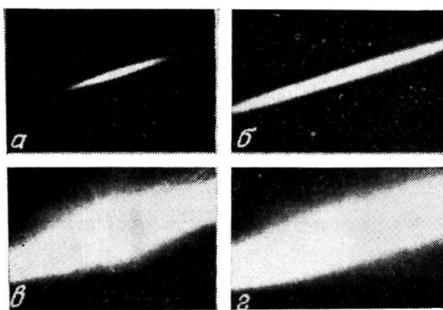


Рис. 1

Рис. 1. Дифрактограммы вытянутых пленок ПП с 5 (a, б) и 20% ПЭ (e, g) (a, e — H_v , б, г — V_v)

Рис. 2. Дифрактограммы пленок ПП + 5% ПЭ различной степени вытяжки

А: $\epsilon = 1,11$ (a, e), 1,32 (б, д), 1,41 (е, е');
Б: $\epsilon = 1,56$ (а', е'), 1,78 (б', д'), 2,50 (е', е')

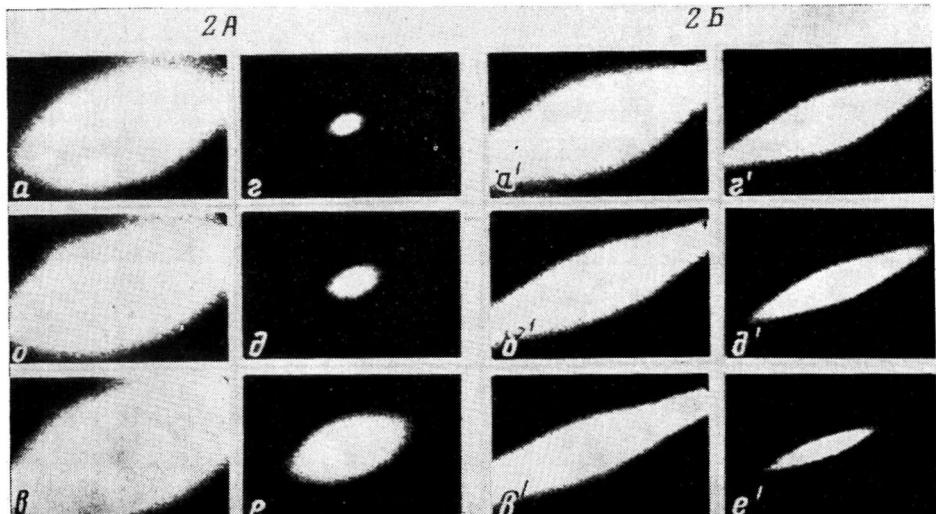


Рис. 2

изучения ориентации фибрillлярных структурных образований в высокоориентированных пленках полипропилена привело нас к заключениям, отличным от выводов Бресткина [5], хотя все условия применимости его теории были выполнены.

Для оценки ориентации фибрillлярных систем исследовали пленки ПП «Татрен», ПД-140, в качестве примеси добавлен сетчатый ПЭВД «Доплен» 1840-Д. Пленки в промышленных условиях вытягивали при температуре 165° на 650%. В лабораторных условиях пленки деформировали при комнатной температуре на 250%. Толщина пленок до вытяжки составляла 0,077—0,095 мм, а после вытяжки колебалась в диапазоне 0,0272—0,048 мм. Для получения дифракционных картин использовали сконструированный нами прибор, работающий в режиме фотогравистации рассеяния в угловом диапазоне ± 20° от исходного луча. Источником монохроматического света являлся Не — Не-лазер ТКГ-203

($\lambda = 632,8 \text{ нм}$, $P \sim 6 \text{ мв}$). Для оценки азимутального распределения интенсивности рассеянного света на негативных дифракционных картинах применен Schnellphotometer G-III, с компенсационным регистрирующим прибором GIBI Zeiss. Для статистического анализа распределения рассеяния света применены вычислительные программы для машины Одра-1013.

На рис. 1 представлены типичные H_v и V_v дифракционные картины двух вытянутых до различной степени ε пленок. Влияние вытяжки на величину и форму дифракционной картины полипропиленовой пленки с содержанием 5% ПЭ показано на рис. 2. На основе модели анизотропного цилиндра [6] вычислены размеры единичного рассеивающего элемента. Соотношение высоты h и диаметра $2R$ соответствующего элемента, моделируемого цилиндром, достигает значений от 14 до 26 с ростом процентного содержания ПЭ, при этом наблюдается и уменьшение h от 25 до 22 $\mu\text{мм}$ и R от 1,75 до 0,85 $\mu\text{мм}$. Азимутальные зависимости $I(\mu, \theta = \text{const})$, представленные на рис. 3, носят характер гауссовских кривых. Статистическим анализом «хорошего соответствия» [7] доказана гипотеза о гауссовском распределении интенсивностей $I_{H_v}(\mu)$ и $I_{V_v}(\mu)$ с точностью 0,010 для всех изученных пленок. Из азимутальных зависимостей интенсивностей при $\theta = 2^\circ$ вычленены значения полуширин μ_{H_v} , μ_{V_v} , приведенные в табл. 1 и 2. Во всех случаях полуширина μ_{H_v} меньше, чем μ_{V_v} , и разница между ними зависит от содержания примеси (табл. 1) и от степени вытяжки пленки.

Метод оценки ориентации фибрillлярных систем на основе анализа азимутальных распределений интенсивности V_v и H_v картин рассеяния, предложенный Бресткиным [5], основывается на предположении о высокой степени ориентации (угловое распределение осей фибрill около оси текстуры $< 20^\circ$) и на условии, что фибрillлярные структурные элементы, моделированные анизотропным цилиндром высоты h и диаметра $2R$, удовлетворяют условию $h \gg R$. На основе этих предположений для случая азимутальных распределений интенсивности рассеянного света, форма которых соответствует распределению Гаусса и для полуширины которых имеет силу неравенство $\mu_{H_v} > \mu_{V_v}$, были получены соотношения для оценки степени ориентации.

Таблица 1

Значения полуширин μ_{H_v} и μ_{V_v} азимутальных распределений интенсивности $I(\mu, \theta = \text{const})$ после вытяжки ($\theta = 2^\circ$)

Содержание ПЭ, %	μ_{H_v} , угл. град	μ_{V_v} , угл. град	μ_{H_v}/μ_{V_v}
0	3,7	31,3	0,117
5	11,7	34,7	0,337
10	28,7	33,3	0,860
15	23,3	34,0	0,686
20	25,3	38,0	0,666
25	26,7	46,0	0,571

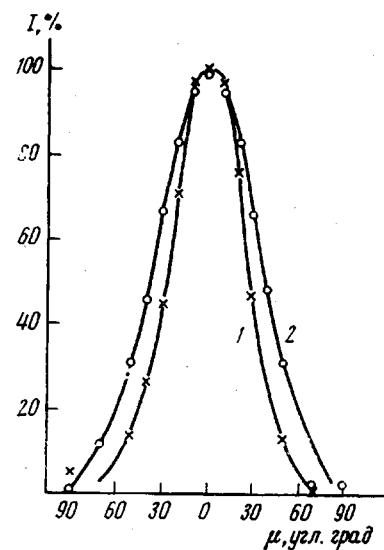


Рис. 3. Зависимость I_{H_v} (1) и I_{V_v} (2) от μ для пленки ПП+15%ПЭ ($\theta = 2^\circ$)

Таблица 2

Значения полуширин μ_{H_v} и μ_{V_v} азимутальных распределений интенсивности $I(\mu) = \text{const}$ с содержанием 5% ПЭ в зависимости от степени вытяжки

ϵ	μ_{H_v} угл. град	μ_{V_v} угл. град	μ_{H_v}/μ_{V_v}
1,10	22	39	0,666
1,19	20	35	0,571
1,32	29	37	0,783
1,48	39	50	0,780
1,56	42	50	0,840
1,78	25	55	0,454
2,00	23	45	0,511
3,50	34	48	0,708

Для пленок ПП, вытянутых при 165° на 650%, можно предполагать высокую степень ориентации. Условие $h \gg R$ для изученных нами образцов выполняется достаточно хорошо, а статистический анализ выявил гауссовский характер азимутального распределения интенсивностей. Значения двойного лучепреломления ПП сравнимы со значениями для ПЭ, изученного в работе [5], и достигают для наших образцов значений $2 - 3 \cdot 10^{-2}$, следовательно, они тоже удовлетворяют условию применимости теории [5]. Однако несмотря на выполнение всех предположений Бресткина, мы получили у всех измеряемых пленок для полуширины неравенство $\mu_{H_v} < \mu_{V_v}$, что находится в противоречии с вышеупомянутой выше теорией для оценки ориентации фибрillлярной структуры исследованных нами полипропиленовых пленок.

Химико-технологический институт
Пардубице, ЧССР

Поступила в редакцию
27 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Stein, P. P. Erhardt, J. J. van Aartsen, S. Clough, M. Rhodes, J. Polymer Sci. C 13, 1, 1966.
2. R. S. Stein, T. Hashimoto, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1503, 1970.
3. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1101, 1968.
4. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Высокомолек. соед., Б10, 222, 1968.
5. И. В. Бресткин, Д. Рашидов, Высокомолек. соед., А15, 1953, 1973.
6. В. Г. Баранов, Оптика и спектроскопия, 21, 610, 1966.
7. K. Doerffel, Statistik in der analytischen Chemie, VEB Leipzig, 1966.

УДК 541(127 + 64)

КИНЕТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТЕЙ ПРОЦЕССА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

К. С. Минскер, А. А. Берлин, В. В. Лисицкий

При определении констант скоростей различных стадий дегидрохлорирования ПВХ (k_c и k_p) [1] приходится сталкиваться с рядом трудностей:

1) содержание внутренних статистических $\text{C}=\text{C}$ -связей в макромолекулах ПВХ рассчитывается из соотношения значений характеристической вязкости [1], однако не имеется метода точного измерения ММР;