

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVIII

1976

№ 7

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

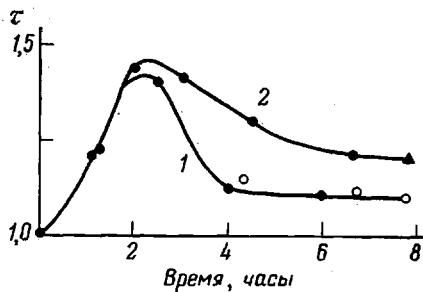
УДК 541(64+24) : 532.73

О НЕСООТВЕТСТВИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ

Среднестатистические молекулярные массы и ММР растворимых полимеров (в том числе и ПЭ) обычно определяют при исследовании свойств разбавленных растворов. При этом подразумевают, что ММР полимера в блоке и в растворе в точности совпадают.

Нами получены экспериментальные данные, которые ставят под сомнение идентичность ММР ПЭ низкого давления (ПЭНД) (высокой плотности)

Зависимость τ пробы раствора ПЭНД в α -бромнафталине при 110° от времени растворения при 160° без стабилизатора (1) и с 0,01% иргонокса 1010 (2); светлые кружки и темный треугольник — повторные опыты



в блоке до растворения и в разбавленном растворе ввиду деструкции в процессе акта растворения, начиная с момента контакта ПЭ с горячим растворителем.

1. Повышение температуры растворения снижает значение вязкости разбавленного раствора. Так, относительное время течения через капилляр вискозиметра раствора высокомолекулярного ПЭНД при 110° и концентрации 2 $\text{мг}/\text{мл}$ после растворения в декалине при 132 , 147 и 160° составляет $9,0$, $7,5$ и $5,8$ соответственно. Введение стабилизатора увеличивает вязкость, но зависимость ее от температуры растворения ПЭНД сохраняется.

2. Введение стабилизатора замедляет процесс растворения. Например, при 132° в декане образец растворяется 3 часа, а со стабилизатором (5 $\text{мг}/\text{мл}$ иргонокса 1010) — 7 час; в α -бромнафталине 11 и 18; в декалине 8 и 12 час. соответственно.

3. Систематическое падение значений относительной вязкости со временем демонстрирует следующий опыт. В нескольких сосудах готовили равное количество раствора ПЭ в α -бромнафталине строго заданной концентрации. В различные моменты времени со дна каждого сосуда (ПЭ легче, чем α -бромнафталин) поочередно брали пробу раствора. Определяли относительное время течения пробы через капилляр вискозиметра τ . На рисунке представлена экспериментальная зависимость τ от времени растворения в α -бромнафталине при 160° . Наличие максимума свидетельствует о двух конкурирующих процессах: увеличение концентрации мак-

ромолекул в растворе и их набухание (рост τ) и деструкция макромолекул (уменьшение τ). В контрольном опыте со стабилизатором (кривая 2) значения τ выше, но и в этом случае деструкция ПЭ имеет место. Аналогичные данные получены для раствора ПЭНД в декане. При уменьшении молекулярной массы величина области максимума уменьшается. Чтобы приблизить ММР ПЭНД в растворе к его исходному значению в блоке, растворение в горячем растворителе следует проводить медленно.

В противоположность этим фактам растворение наиболее высокомолекулярного промышленного ПЭ высокого давления (низкой плотности) в тех же горячих растворителях не сопровождается деструкцией. Введение стабилизатора в него не изменяет длительность растворения и относительную вязкость раствора.

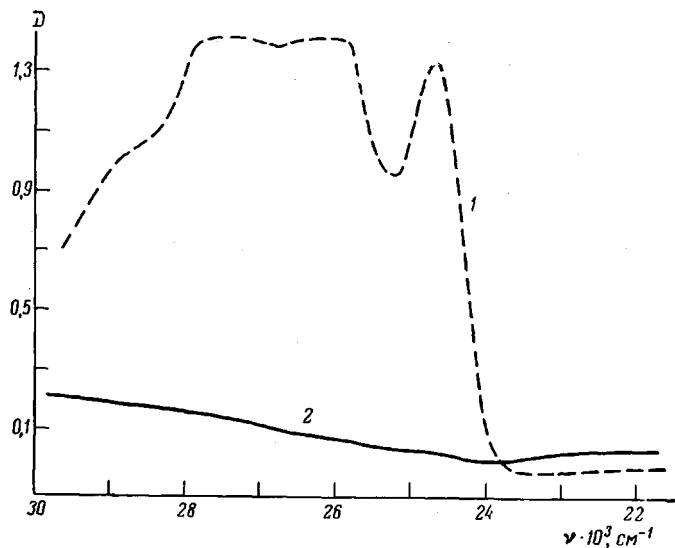
Поступило в редакцию
22 III 1976

М. П. Платонов

УДК 541.64 : 539.3 : 535.37

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОРИЕНТАЦИИ ПОЛИМЕРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Одним из основных условий применимости метода поляризованной люминесценции [1, 2] при исследовании деформации твердых полимеров является синхронность ориентации сегментов макромолекул и введенных в полимерную матрицу молекул люминофора. Однако известно, что способность к ориентации люминесцирующих меток, введенных в полимер, зави-



Электронный спектр пленки ПЭВД с люминофором PSN (концентрация люминофора 1%, толщина пленки 60 мкм, степень вытяжки 400%) в поляризованном свете; плоскость поляризации света параллельна (1) и перпендикулярна направлению вытяжки (2); D — оптическая плотность

сит от формы и жесткости молекул [3]. Вместе с тем до настоящего времени отсутствовали прямые доказательства того факта, что молекулы люминофора, используемые в методе поляризованной люминесценции, ориентированы своей длинной осью так же, как и смежные с ними участки