

содержаниях воды в гидрофильных полимерах наблюдаются явления дезориентации и связанное с этим понижение плотности упаковки [7].

С целью выявления роли каждого из этих факторов на v измерения проводили в предварительно увлажненных волокнах, которые затем подвергали сушке в изотермических условиях $v_{из}$, а также в условиях, обеспечивающих свободную усадку $v_{св}$. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что v в вискозном волокне, высушенном в разных режимах, различна. Так, $v_{из}$ в волокне, высушенном в изотермических условиях, обеспечивающих дополнительную ориентацию полимерного материала, составляет более 4,5 км/сек (точка 1'), в то время как для волокна, высушенного в условиях, обеспечивающих свободную усадку, $v_{св}$ составляет менее 3,5 км/сек (точка 1''). Учитывая, что плотность указанных образцов отличается весьма незначительно (1,523 г/см³ при 30%-ной вытяжке против 1,525 г/см³ при 70%-ной вытяжке) [8], разница в v может быть отнесена за счет различий в ориентации полимерного материала.

На том же рисунке показана зависимость v в ацетатных ППВ, полученных методом мокрого формования в различных условиях, от продолжительности их сушки (точки 4, 5, 4', 5', 4'', 5''). Для сравнения приведены данные по v в ацетатной текстильной нити, полученной по методу сухого формования (точки 3, 3', 3'', 3''').

Ацетатные ППВ отличаются наиболее низкими значениями v . Это, видимо, указывает на то, что эти волокна менее ориентированы и в значительно большей степени разрыхлены, чем ацетатные текстильные нити.

Исследования v в тех же ППВ, но подвергнутых изометрической и свободной сушке, показали, что, так же как и в ацетатной текстильной нити, основное влияние на v в мокрых волокнах оказывает плотность упаковки полимерного материала. Эти данные подтверждаются различным влагосодержанием мокрых волокон.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
4 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

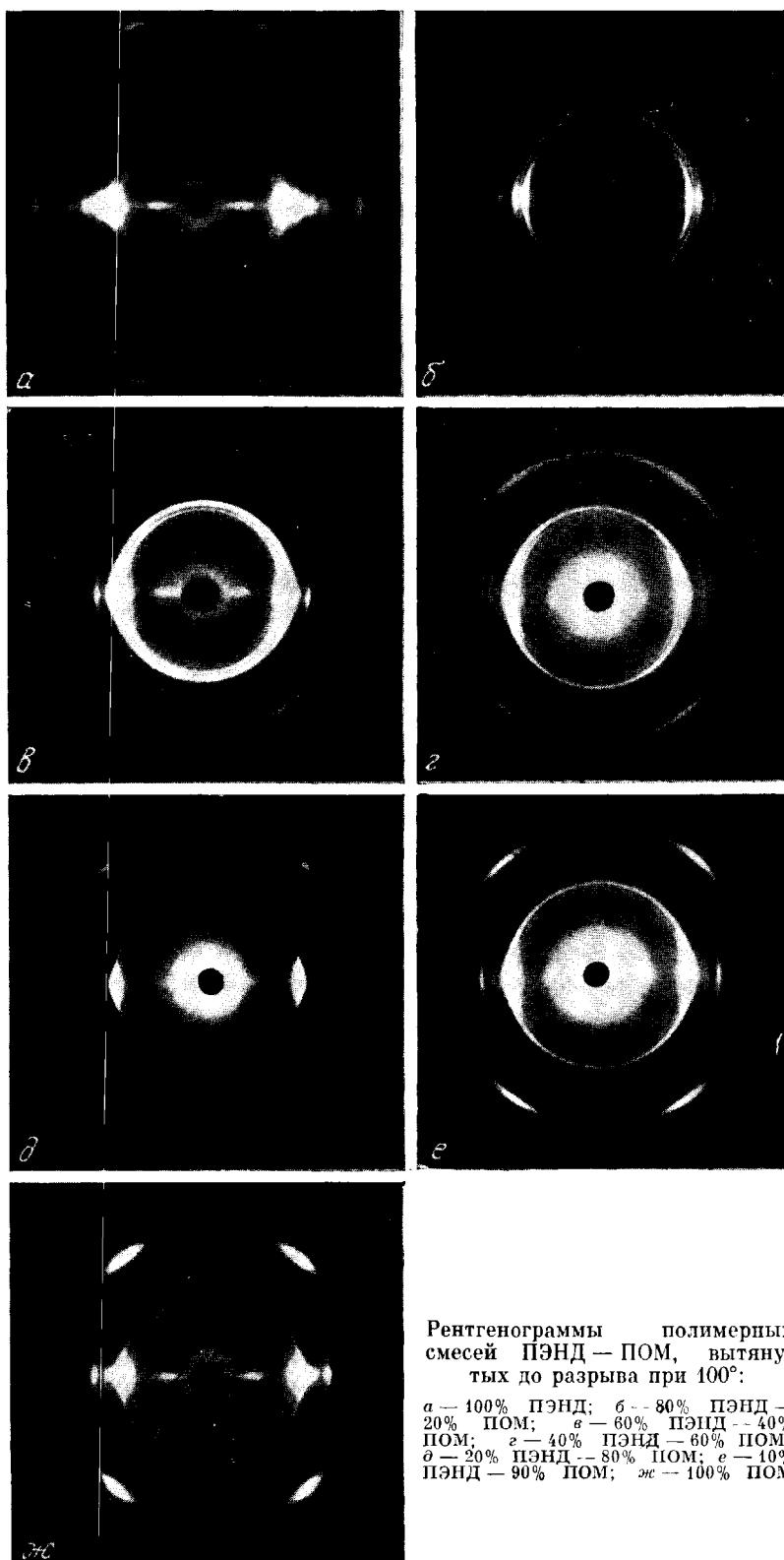
1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 49, 203.
2. Измеритель модуля упругости «Модуль-1». Техническое описание, Воронеж, 1968.
3. М. П. Носов, С. Г. Осинин, Высокомолек. соед., 8, 829, 1966.
4. Н. И. Бражников, Ультразвуковые методы, «Энергия», 1965, стр. 115.
5. Л. Бергман, Ультразвук, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 341, 393.
6. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, «Химия», 1964, стр. 127.
7. Н. И. Никитин, Химия древесины и целлюлозы, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 140.
8. З. А. Роговин, Основы химии и технологии производства химических волокон, т. 1, «Химия», 1964, стр. 125.

УДК 541.64:539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ

В. В. Шилов, Ю. П. Гомзя, Ю. С. Липатов

Известно, что полимеры в основном термодинамически несовместимы друг с другом [1]. Вследствие этого для полимерных смесей характерна микрогетерогенная структура: один из компонентов является матрицей, в объеме которой распределены включения другого. Как показывают соответствующие электронно-микроскопические исследования, размеры



Рентгенограммы полимерных смесей ПЭНД — ПОМ, вытянутых до разрыва при 100°:

a — 100% ПЭНД; *b* — 80% ПЭНД — 20% ПОМ; *c* — 60% ПЭНД — 40% ПОМ; *d* — 40% ПЭНД — 60% ПОМ; *e* — 20% ПЭНД — 80% ПОМ; *f* — 10% ПЭНД — 90% ПОМ; *g* — 100% ПОМ

включений зависят от соотношения компонентов [2]. Физико-химические свойства смесей полимеров определяются материалом матрицы, составом и адгезионными взаимодействиями на границах фаз. В связи с этим возникают следующие вопросы: каковы границы существования непрерывной фазы одного из компонентов при увеличении содержания другого и насколько интенсивны адгезионные взаимодействия в системе?

В данном сообщении излагаются результаты рентгенографического исследования ориентационных эффектов в деформированных полимерных смесях в связи с особенностями их микрогетерогенной структуры.

В качестве объектов исследования были использованы полимерные смеси полистилен низкого давления (ПЭНД) — полиоксиметилен (ПОМ), приготовленные экструзией.

Характеристики исходных материалов. ПЭНД — индекс расплава 4 г/10 мин; ПОМ — характеристическая вязкость в диметилформамиде 1,06 дЛ/г.

Предварительно образцы растягивали со скоростью 24 мм/час при 100° до разрыва. Рентгеновские исследования выполняли на камере с плоской кассетой, устанавливаемой на столике аппарата УРС-55. При этом использовали излучение медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке.

На рисунках приведены наиболее характерные рентгенограммы исследуемых смесей во всем диапазоне концентраций. Как следует из рисунков *а* и *ж*, чистые ПЭНД и ПОМ в результате вытяжки переходят в высокоориентированное состояние. Это, в частности, видно из экваториального характера отражений 110 и 200 ПЭНД и 100 ПОМ и расщепления рефлекса 105 ПОМ на четыре дуги.

При введении в ПЭНД небольших количеств ПОМ (до 20%) вытяжка приводит к образованию высокоориентированной текстуры ПЭНД. В то же время, включения ПОМ при данных концентрациях сохраняют изотропный характер (рисунок, *б*).

В диапазоне концентраций 40–80% ПОМ на соответствующих рентгенограммах (рисунок, *в–д*) наблюдаются ориентационные эффекты для обоих компонентов. При содержании ПОМ, большем 60%, его текстура выражена сильнее, а меньшем 60% — слабее. Для ПЭНД наблюдается обратная картина.

При увеличении содержания ПОМ до 90% и выше (рисунок, *е*) на рентгенограммах наблюдается высокоориентационная текстура последнего. Однако включения ПЭНД в данном случае остаются изотропными.

Таким образом, приведенные данные показывают, что текстурные эффекты, проявляющиеся в результате предельного растяжения исследуемых смесей, в значительной степени определяются соотношением компонентов в них. Кажется вполне естественным связывать степень деформируемости материала компонентов полимерной смеси с адгезионными взаимодействиями между компонентами. В этом случае при наличии более или менее интенсивных взаимодействий в смесях, содержащих до 20% ПОМ, следует ожидать ориентации его включений в результате вытяжки. Тем не менее, в действительности этого не происходит. Очевидно, адгезия между данными полимерами является недостаточной для деформации включений ПОМ. Отсутствие ориентации ПЭНД при вытяжке образцов, содержащих 90% ПОМ и больше, подтверждает факт слабости адгезионных взаимодействий в смесях системы ПЭНД — ПОМ.

Заметные ориентационные эффекты в материале обоих компонентов в диапазоне концентраций 40–80% ПОМ в этом случае оказываются несовместимыми с представлениями о существовании точки обращения фаз, поскольку ориентация, как следует из приведенного выше, возможна только для компонента, входящего в состав матрицы. Вследствие этого, можно предположить, что для данной области концентраций характерно отсутствие традиционного для коллоидных систем разделения на дисперсную фазу и дисперсионную среду. Очевидно, микрогетерогенная струк-

тура смесей ПЭНД – ПОМ при 40–80% ПОМ характеризуется наличием двух взаимопроникающих матриц: матрицы ПЭНД и матрицы ПОМ.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
4 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнёв, в сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
2. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A17, 148, 1975.

УДК 541.64:547.1'28

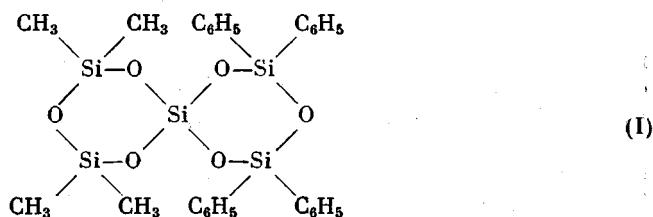
О СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ С ОРГАНОСПИРОЦИКЛОСИЛОКСАНАМИ

К. А. Андрианов, Е. А. Бурлова, А. Б. Зачернюк

Известно, что полимеризация органоциклоксилоксанов в присутствии кислот и оснований сопровождается размыканием цикла и образованием линейных полиоргансилоксанов. В случае диметилциклоксилоксанов равновесие цикл – полимер смещено в сторону образования полимера и мало зависит от температуры, а в растворе также и от природы растворителя [1, 2].

Катализическая полимеризация органополициклоксилоксанов приводит, как правило, к разветвленным и спищим полимерам, но может быть направлена в сторону образования как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений циклонефтяной или циклоцепной структуры [3]. Полимеризацией полициклических соединений, содержащих трифункциональные звенья, были синтезированы полиоргансилоксаны лестничного строения; в случае органоспироциклоксилоксанов, содержащих ди- и тетрафункциональные звенья, получены либо пространственно-спищие [4], либо полиспироциклические полимерные продукты [5, 6]. Существенную роль при этом играет размер органических групп, обрамляющих силоксановую цепь.

В задачу настоящей работы входило исследование особенности совместной полимеризации спиранных и циклических силоксанов на примере гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦС) и 2,2,4,4-тетраметил-8,8,10,10-тетрафенилспиро-5,5-пентасилоксана (I) в бензольном растворе в присутствии силоксанолята тетраметиламмония



Можно было ожидать, что процесс сополимеризации начинается с одновременной нуклеофильной атаки как ГМЦС, так и одного из силоксановых колец спироцикла I, поскольку вероятность одновременного размыкания обоих колец спироцикла невелика. При этом должен образоваться линейный полиоргансилоксан с циклическими фрагментами, включенными в силоксановую цепь. По мере исчерпания свободного