

ентированном образце большой период не появляется уже при 10%-ном содержании хлора, и структуру этого образца можно считать однородной. При увеличении содержания хлора выше 10–15% кристаллическая структура превращается из ромбической в гексагональную [1]. На рентгенограмме образца, содержащего 18% хлора, имеется одна линия $2\theta=20,6^\circ$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) (рис. 1, кривая 2). Для гексагональной решетки это соответствует расстоянию между цепями $a=4,98 \text{ \AA}$. В этом случае $V=54,5 \text{ \AA}^3$. Если снова считать, что хлор распределяется равномерно в образце, то $\rho_k=1,02 \text{ g/cm}^3$. Поскольку $\rho_{\text{эксп}}=1,01 \text{ g/cm}^3$, то, очевидно, что система должна быть однородной без больших периодов и других надмолекулярных образований, как это и наблюдается в эксперименте. При растяжении образца с 18% хлора на рентгенограмме появляется хорошо ориентированный гексагональный экваториальный рефлекс. Это, вероятно, первый случай, когда удалось получить образец ПЭ с ориентированной гексагональной структурой. На рентгенограмме неориентированного образца с 27% хлора имеется лишь одно широкое аморфное гало [1]. Интересно отметить, что при растяжении этого образца происходит как бы кристаллизация и возникает хорошо упорядоченная и хорошо ориентированная гексагональная решетка с $a=5,23 \text{ \AA}$ и $\rho_k=0,986 \text{ g/cm}^3$ (рис. 2). При сокращении образца эта структура исчезает. Приведенные выше результаты представляют собой ряд дополнительных характеристик постепенного перехода кристаллической структуры в аморфную при увеличении содержания хлора в ХПЭ. Они показывают, что в полученных нами образцах атомы хлора должны распределяться примерно равномерно как в кристаллических, так и в аморфных областях полимера. Объем элементарной ячейки при этом растет и постепенно происходит выравнивание плотностей кристаллитов и аморфных участков. При 10–20% хлора плотности выравниваются, исчезает большой период, и структура становится однородной. Полностью аморфизированные образцы по структуре похожи на кристаллизующиеся каучуки. При растяжении этих образцов образуется ориентированная гексагональная структура. (Рис. 2, см. вклейку к стр. 273.)

Поступила в редакцию
19 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. А. Плагэ, В. П. Шибаев, Р. К. Грушина, Высокомолек. соед., 6, 231, 1964.
2. N. A. Platé, Tran Kheu, V. P. Shibaev, J. Polymer Sci., C16, 1133, 1967.
3. P. Swann, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
4. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, 204.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Кренев В. В.,
Баранов В. Г., Френкель С. Я.

В настоящее время можно считать доказанным, что характер надмолекулярной организации в кристаллических полимерах обуславливает особенности наблюдаваемых у них релаксационных переходов [1, 2]. Соответственно следует ожидать, что вариация режимов термомеханической обработки вызовет изменение релаксационного поведения образцов. Даные по ультразвуковой спектроскопии различных образцов полиэтилена низкого давления (ПЭНД) убедительно подтверждают справедливость сделанного предположения.

Таблица 1

Характеристика волокон из ПЭНД

Показатели	Волокна					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Кратность фильерной вытяжки	12	12	2	2	12	12
Предельная кратность вытяжки в зоне отверждения при 95°	—	—	6	6	—	—
Предельная кратность вытяжки (ориентационной) при 100°	—	6	—	24	—	—
Плотность, $\text{кГ}/\text{м}^3$	944	959	943	953	947	952
Степень кристалличности, %	71	35	70	76	73	75
Степень ориентации, %	79	33	73	94	75	90
Прочность при 20°, $\text{кГ}/\text{мм}^2$	10	57	19	116	20	32
Удлинение при 20°, %	150	12	250	3	42	3
Модуль упругости при 20°, $\text{кГ}/\text{мм}^2$	250	360	400	2300	400	1200

Набор волокон ПЭНД (марки П201-0,1, $\bar{M}_w=10^6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=10$, плотностью $950 \text{ кГ}/\text{м}^3$, т. пл. 126°) получали либо по стандартной методике (табл. 1, B1 и B2 — метод I [3]), либо по двум разновидностям метода ориентационного отверждения: B3 и B4 (метод II) — продавливанием через фильеру при давлении около 400 ат [4] и B5 и B6 (метод III) — ориентационной кристаллизацией термостатированного расплава [5]. При этом B2 получали из B1, а B4 из B3 предельно допустимой ориентационной вытяжкой. Образец B5 формовали при температуре фильеры 160°, а B6 — 142°. Во всех опытах диаметр капилляра составлял 0,6 мм, длина 3 мм, температура расплава 210°, температура формовочного блока 290°. Скорость распространения ультразвука в интервале температур $-120^\circ - +60^\circ$ измеряли на модифицированной установке «Модуль 2» при частоте 200 кгц [6].

Известно [7], что у стандартных образцов ПЭНД наблюдается четыре релаксационных перехода, три из которых лежат в области отрицательных температур (табл. 2) и обнаруживаются в наших опытах. Низкотемпературные γ_c -переходы связываются с дефектностью в кристаллических образованиях. Их смещение в область более высоких температур свидетельствует о повышении степени упорядоченности в кристаллитах [8]. β -Релаксационный переход обусловливается появлением движений в аморфной области или стеклованием [9]. Наконец α -релаксационный переход при 79°, наблюдать который нам не удалось из-за недостаточной чувствительности установки, связан с возникновением кооперативных движений в кристаллитах типа вращения петель.

Варьирование условий термообработки позволяет повысить прочность волокон ПЭНД до $116 \text{ кГ}/\text{мм}^2$, а модуль упругости — до $2300 \text{ кГ}/\text{мм}^2$.

Таблица 2

Температурное положение релаксационных переходов ПЭНД

Обозначение	B1	B2	B3	B4	B5	B6	по [5]
γ_{1c}	-115	-90	-105	-100	-113	-109	-114
γ_{2c}	-30	-50	-70	-50	-33	-76	-76
γ_{3c}	—	—	—	-39	-70	-59	—
γ_{4c}	—	—	-30	-19	—	-31	—
β_1	-25	-26	-4 + 20	23	-25	-11	-26

(табл. 1). Эффект упрочнения волокон объясняется повышением упорядоченности надмолекулярной организации и появлением нового типа надмолекулярного порядка [10–12]. Можно предположить [10], что при формировании волокон по методам II и III в фибрillах волокон возникает непрерывный каркас из кристаллов с выпрямленными цепями. Объемная доля каркаса составляет приблизительно 10–20%. Основная же часть

кристаллитов образуется из сложенных цепей и группируется вокруг кристаллов с выпрямленными цепями [13]. Представления о каркасе из таких кристаллов хорошо согласуются с данными по ультразвуковой спектроскопии (табл. 2). У образцов, полученных по методу II и III, наблюдается смещение ранее существовавших релаксационных переходов в сторону более высоких температур, указывающее на повышение упорядоченности в структурах, а также и в аморфных областях ПЭНД. Наиболее резко смещается γ_{ac} -релаксационный переход, который, по-видимому, связан с движением короткоцепных ветвлений (γ_{ac} -переход связан с движением концов цепей). Появление кристаллов с выпрямленными цепями, естественно, сильнее ограничивает движение боковых ветвлений, чем концов цепей.

Одновременно возникают и новые γ -релаксационные переходы, которые следует отнести к появлению кристаллов с выпрямленными цепями (γ_{ac} -переход у В3, В4 и В6 и γ_{sc} -переход у В4, В5 и В6). Смещение переходов в сторону высоких температур и в этом случае согласуется с резким упрочнением материала (ср. табл. 1 и табл. 2).

Итак, полученные данные об изменении температурного положения релаксационных переходов в ПЭНД согласуются с представлениями о возникновении кристаллов с выпрямленными цепями, которые успешно объясняют эффект упрочнения материала при термообработке.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, «Мир», 1968, стр. 334.
2. R. F. Boyer, Rubber Chem. Technol., 36, 1303, 1963.
3. А. А. Конкин, М. П. Зверев, Полиолефиновые волокна, «Химия», 1966, стр. 230.
4. J. H. Southern, R. S. Porter, J. Macromolec. Sci., B4, 541, 1970.
5. В. И. Громов, В. Г. Баранов, В. И. Березняк, К. А. Гаспарян, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1974, 522.
6. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б17, 98, 1975.
7. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 340.
8. K. H. Illers, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 231, 622, 1969.
9. Дж. Гофман, Г. Вильямс, Е. Пассаглиа, Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Бойера, «Мир», 1968, стр. 193.
10. В. Г. Баранов, Диссертация, 1973.
11. В. Г. Баранов, В. В. Кренев, С. Я. Френкель, Физика твердого тела, 5, 1551, 1975.
12. A. Peterlin, Polymer Preprints, 16, 315, 324, 1975.
13. T. Nagasawa, T. Matsumura, S. Hoshino, Appl. Polymer Symp., 1973, № 20, 295.

УДК 541.64:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛБЕНЗИЛБРОМИДА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Рахматуллаев Х., Салиджанова Н. С., Джалилов А. Т.,
Аскаров М. А.*

Полимеризация и сополимеризация винильных мономеров, содержащих реакционноспособные атомы галоида, является перспективным методом получения полимеров, способных к дальнейшим химическим превращениям [1, 2]. Определенный интерес представляет исследование полимеризации и сополимеризации винилбензилбромида (ВББ), являющегося реакционноспособным мономером и позволяющего получить полимеры с разнообразными функциональными группами.