

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Reich, S. S. Stivala, Rev. Macromolec. Chem., 1, 244, 1966.
2. L. Dolog, E. Radlman, W. Kern, Macromolec. Chem., 97, 272, 1966.
3. H. H. Jellinek, Macromolecules, 4, 113, 1949.
4. H. C. Beachel, L. K. Sniley, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1635, 1967.
5. L. A. Wall, M. Tyron, J. Phys. Chem., 62, 697, 1958.
6. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
7. G. G. Cameron, N. Grassie, Makromolec. Chem., 53, 72, 1962.
8. А. В. Амелин, Ю. А. Глаголева, О. Ф. Поздняков, В. Р. Регель, Высокомолек. соед., A11, 1926, 1969.
9. J. B. Lawrence, N. A. Weir, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 11, 105, 1973.
10. G. G. Cameron, G. P. Kerr, Europ. Polymer J., 6, 423, 1970.
11. G. G. Cameron, G. P. Kerr, Europ. Polymer J., 4, 709, 1968.
12. И. М. Бельговский, В. М. Гольдберг, И. А. Красоткина, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A13, 666, 1976.
13. А. К. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, Практическое руководство по определению МВ и МВЕ, «Химия», 1964.
14. А. Я. Малкин, С. А. Вольфсон, В. И. Кулезнеев, Г. И. Файдель, Полистирол, Физико-химические основы получения и переработки, «Химия», 1975, стр. 18.
15. Н. В. Михайлов, В. Я. Ефремов, А. П. Лисицын, Высокомолек. соед., B11, 586, 1969.
16. А. Д. Емельянова, В. А. Минин, Г. И. Файдель, С. А. Вольфсон, Пласт. массы, 1976, № 4, 47.
17. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
18. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических реакций, «Наука», 1971.
19. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов, 1965. Наука.
20. В. С. Пудов, Б. А. Громов, Е. Г. Склярова, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 743, 1963.
21. В. М. Гольдберг, В. Н. Есенин, И. А. Красоткина, Высокомолек. соед., A19, 1720, 1977.
22. Н. Г. Павермен, В. М. Гольдберг, Г. Н. Кашина, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., B19, 808, 1977.

УДК 541.64:542.943

О СТРУКТУРНОМ ПЕРЕХОДЕ В РАСПЛАВЕ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Матросович М. Н., Кравченко В. Г., Костров Ю. А.,
Куличихин В. Г., Браверман Л. П.*

В литературе опубликованы сообщения, в которых на основании изучения температурных зависимостей сорбционной способности [1], удельного объема [2], вязкости [3–6], удельной теплоемкости [7], а также кривых радиального распределения [8] расплавов ряда кристаллизующихся полимеров делаются заключения о сохранении упорядоченности этих расплавов в некотором интервале выше температуры плавления кристаллитов полимера и протекании резких структурных переходов при дальнейшем повышении температуры.

Нами установлено, что структурная перестройка расплава поли-4-метилпентена-1 (ПМП) сопровождается существенным изменением надмолекулярной организации получаемых из него волокон. Это обстоятельство может оказаться полезным для выяснения природы изменений, происходящих в структуре ПМП при его плавлении и последующем нагревании расплава.

В работе использовали изотактический поли-4-метилпентен-1, выпускаемый Охтинским научно-производственным объединением «Пластполимер» в виде термостабилизированных гранул. Характеристики полимера: температура плавления 240°, индекс расплава 3,85 г/10 мин, содержание низкомолекулярных и атактических фракций 0,5%.

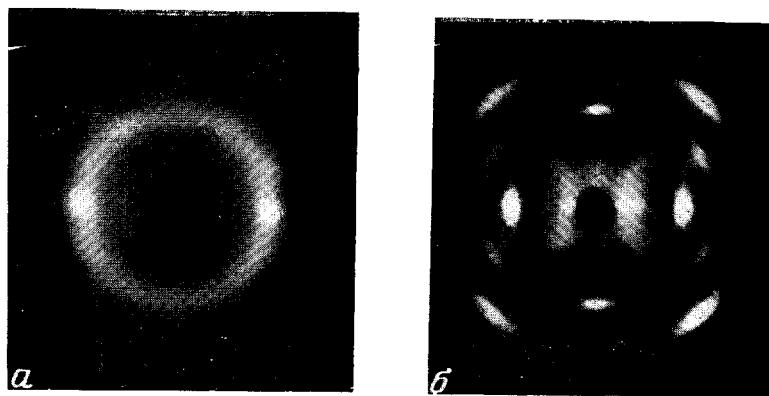


Рис. 1. Рентгенограммы ориентированной аморфной пленки ПФСД (а) и ориентированной кристаллической пленки ПФСН (б)

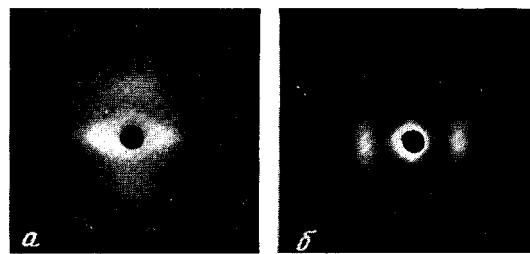


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы ориентированных кристаллических пленок ПФСН (а) и ПФСД (б)

К статье Матросович и др., к стр. 357

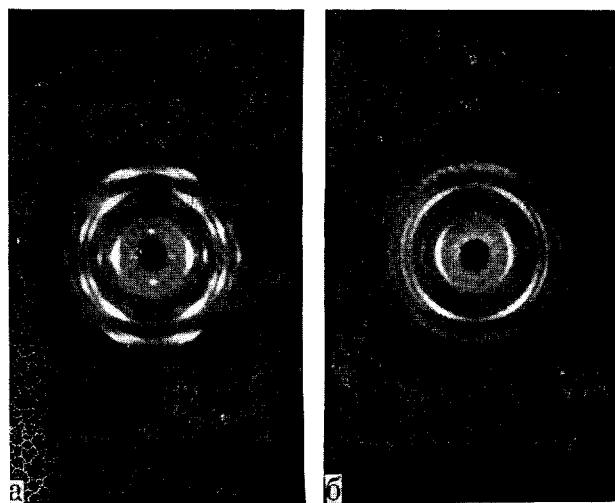


Рис. 4. Текстуррентгенограммы волокон ПМП, полученных из расплава, имеющего температуру 291 (а) и 298° (б)

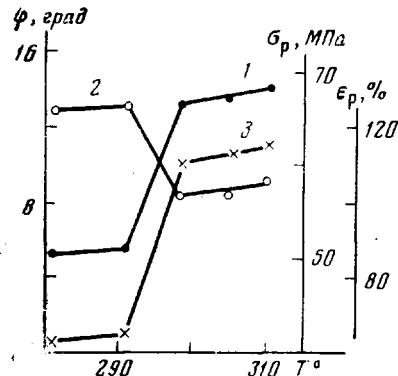


Рис. 2

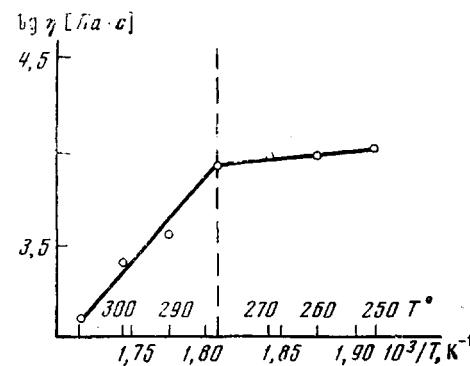


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость свойств волокон ПМП от температуры исходного расплава:
1 — азимутальная полуширина рефлекса 300 на рентгенограмме волокна ϕ , 2 — разрушающее напряжение σ_p , 3 — относительное удлинение при разрыве ϵ_p

Рис. 3. Температурная зависимость вязкости расплава ПМП (скорость сдвига 10^{-2} с^{-1})

Волокна получали на установке для формования термопластичных полимеров УФТП-2М при подаче расплава $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{с}$, скорости формования $4,1 \text{ м/с}$ и кратности фильтрной вытяжки 150. Температуру фильтры изменяли в пределах от 270 до 310° .

Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-60 с регистрацией на плоской фотопленке, используя излучение CuK_α , фильтрованное никелем. Ориентацию кристаллитов полимера относительно оси волокна оценивали по азимутальной полуширине рефлексов, которую определяли на микрофотометре МФ-4.

Кривые течения расплава ПМП снимали на реогониометре ПИРСП-1 в интервале температур 250 — 310° и скоростей сдвига $3,2 \cdot 10^{-2}$ — 10 с^{-1} .

В ходе изучения процесса формования волокон из ПМП обнаружено, что при нагревании расплава этого полимера выше 290° происходит скачкообразное ухудшение ориентации кристаллитов ПМП в получаемых волокнах, сопровождающееся соответствующим изменением механических свойств последних (рис. 1, 2). Наблюдаемая необычная зависимость ориентации ПМП в волокне от температуры формования позволяет сделать предположение о резком изменении структуры исходного расплава, происходящем в интервале нескольких градусов температуры. (Рис. 1, 2 — см. вкл. стр. 366).

Действительно, литературные данные [6] и наши собственные исследования (рис. 3) свидетельствуют о том, что в области 280 — 290° происходит скачкообразный переход от одного режима течения расплава ПМП к другому, причем в интервале от температуры плавления полимера до температуры, при которой осуществляется структурная перестройка деформируемого расплава, энергия активации вязкого течения ПМП E имеет аномально низкое значение (7 кдж/моль).

Картина, аналогичная изображенной на рис. 3, наблюдалась ранее при изучении расплавов поливинилхлорида [3, 4] и изотактического полипропилена [5]. Предполагают [3—5], что в области, характеризующейся низкой энергией активации течения, расплавы упорядочены, а увеличение E (до 170 кдж/моль) связано с исчезновением или ухудшением порядка. Имеются и другие данные, свидетельствующие о протекании переходов в расплавах кристаллизующихся полимеров [1, 2, 7, 8], однако из-за экспериментальных трудностей, возникающих при прямых структурных исследованиях таких расплавов, природа наблюдаемых переходов до сих пор однозначно не установлена.

Выдвинуто предположение [9], основанное на рентгенографическом исследовании ПМП при температуре 260° , о том, что после плавления кристаллитов полимера в расплаве сохраняются регулярные ассоциаты

спирализованных макромолекул, взаимная упаковка которых аналогична их упаковке в кристалле ПМП. Возможно, что наблюдаемое скачкообразное изменение свойств расплава ПМП (рис. 3) и получаемых из него волокон (рис. 1, 2) связано с разрушением таких ассоциатов, протекающим подобно фазовому переходу в узком интервале температур. Этот вопрос может, по-видимому, быть решен при дальнейшем более детальном изучении структуры волокон, сформованных при различных температурах.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
30 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Павлюченко, Г. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1966.
2. D. L. Beck, A. A. Hiltz, SPE Trans., 5, 15, 1965.
3. E. A. Collins, C. A. Crier, Trans. Soc. Rheol., 11, 225, 1967.
4. C. L. Sieglaff, Polymer Engng Sci., 9, 81, 1969.
5. C. L. Sieglaff, K. J. O'Leary, Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 10, 57, 1969.
6. А. А. Буният-заде, Л. Г. Авакян, Т. М. Исмайлова, Р. А. Гасанов, А. А. Мелик-Касумов, Пласт. массы, 1972, № 4, 33.
7. Р. Р. А. Smit, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 250, 27, 1972.
8. Э. Б. Бозян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A16, 376, 1974.
9. C. E. Wilkes, M. H. Lehr, J. Macromolec. Sci., B7, 225, 1973.

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕЖФИБРИЛЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ ОБЛАСТЕЙ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Зубов Ю.А.,
Годовский Ю.К., Бакеев Н.Ф., Баулин А.А., Иванчев С.С.

В работе [1] было показано, что тепловые эффекты при упругом нагружении одноосно ориентированных образцов ПЭ вдоль оси ориентации могут определяться соотношением между внутрифибрillярными и межфибрillярными аморфными областями.

Цель данной работы — попытка количественного определения содержания межфибрillярных аморфных областей в одноосно ориентированных пленках линейного ПЭ. В работе использовали метод деформационной калориметрии и метод малоугловой рентгеновской дифракции.

Исследовали одноосно ориентированные образцы различных типов ПЭ, которые получали растяжением на воздухе при 108 и 25° изотропных лопаточек с размерами рабочей части 20×5×2 мм. Скорость перемещения зажима составляла 8 мм/мин. Образцы характеризовали кратностью вытяжки λ . Молекулярные характеристики образцов приведены в табл. 1.

Теплофизические исследования проводили на деформационном микрокалориметре [2]. Чувствительность прибора составляла $4 \cdot 10^{-7}$ ег/мм шкалы потенциометра. Образцы подвергали серии последовательных растяжений и сокращений в направлении оси ориентации со скоростью деформации 0,0278 мм/с, причем последующие растяжения были больше предыдущих. Измеряли тепловой эффект (относительная ошибка измерения $\pm 3\%$), величину растягивающего усилия ($\pm 2\%$), величину деформации ($\pm 0,1\%$).

Малоугловые рентгенографические измерения в процессе упругого нагружения исследуемых образцов проводили на установке КРМ-1 с щелевой коллимацией пучка на CuK_{α} -излучения. Нагружение образцов осуществляли в приспособлении рамочного типа. Макродеформацию образцов ε определяли по меткам при помощи оптического микроскопа. Микродеформацию образцов ε_L измеряли по смещению положения максимума малоуглового меридионального рефлекса, т. е. определяли из деформации большого периода L .

Известно, что ориентированные образцы ПЭ имеют гетерогенное строение. Они построены из чередующихся аморфных и кристаллических об-