

видно и являющиеся продуктами гетерогенной графитации и ответственные за появление второго максимума дифракционного пика 002 с  $2\theta = 26^\circ 30'$  (рис. 4). Как видно из фотографий (рис. 5), основная масса таких частичек располагается на границах дефектов материала — пор, где и происходит процесс гетерогенной графитации обуглероженного КП путем конденсации из газовой фазы с образованием сублимированной фазы графита ( $d_{002} = 0,336$  нм).

Из снимков материалов, термообработанных до температур 1200 и 2800° (рис. 5, а и б) видна их практическая беспористость.

На рис. 6 приведены кривые ТГА исходного КП и прошедшего различные стадии термической обработки. Как видно из рисунка, обуглероженные материалы значительно превосходят по термоокислительной стойкости исходный полимер, и эта разница становится все более значительной с повышением температуры обработки.

Приведенные данные свидетельствуют о целесообразности использования КП для получения углеродных материалов, в том числе стеклоуглерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Fitzer E.* Angew. Chemie, 1980, v. 92, № 5, p. 375.
2. *Колликова Е. Ф., Гладкова Л. Г., Гонконогова Т. Г.* Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1984, № 1 (162), с. 21.
3. *Fitzer E., Burger H.* Pat. 2204749 (BRD), 1972.
4. *Burger A., Fitzer E., Neut M., Therwiesch B.* Carbon, 1975, v. 13, № 3, p. 148.
5. *Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьева В. Д., Чуручкина Н. А., Чудина Л. И., Спирина Т. Н., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 3, с. 506.
6. *Kabilov Z. A., Muinov T. M., Shibaev L. A., Sazanov Yu. N., Korzhavin L. N., Prokorchuk N. R.* Thermochim. Acta, 1979, v. 28, № 2, p. 333.
7. *Graievich A. F.* Mat. Res. Bull., 1976, v. 1, p. 1249.
8. *Чеканова В. Д., Фиалков А. С., Юрковский И. М., Рыбак П. М., Дюжиков В. И.* Химия твердого топлива, 1970, № 5, с. 103.
9. *Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н.* В кн.: Тез. докл. XX науч. конф. «Химия и технология высокомолекулярных соединений». Л., 1983, с. 22.
10. *Сазанов Ю. Н., Федорова Г. Н., Некрасова Л. М., Киселева Т. М.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 949.
11. *Котосонов А. С., Тверской В. С., Фролов В. И.* Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 893.
12. *Hearing R. R., Wallace P. K.* J. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 253.
13. *Фиалков А. С.* Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
26.XI.1984

УДК 541.64:539.2

### СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАСПЛАВА ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Костров Ю. А., Мостовая Г. Б., Литовченко Г. Д.,  
Романко О. И., Калашиник А. Т.*

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) является объектом многих исследований благодаря таким своим ценным свойствам, как низкая плотность, высокая тепло- и хемостойкость, высокие диэлектрические характеристики. Кроме того, в последнее время ПМП привлекает к себе внимание как исходный полимер для изготовления газоразделительных мембран.

ПМП — термопласт, поэтому наиболее целесообразно перерабатывать его в изделия из расплава. Исследованию свойств ПМП при повышенных температурах посвящен ряд работ [1–4]. Имеется указание, что ПМП после плавления сохраняет в некотором интервале температур определенную упорядоченность, скачкообразно исчезающую при дальнейшем повышении температуры [3]. В настоящей работе сообщаются результаты изу-

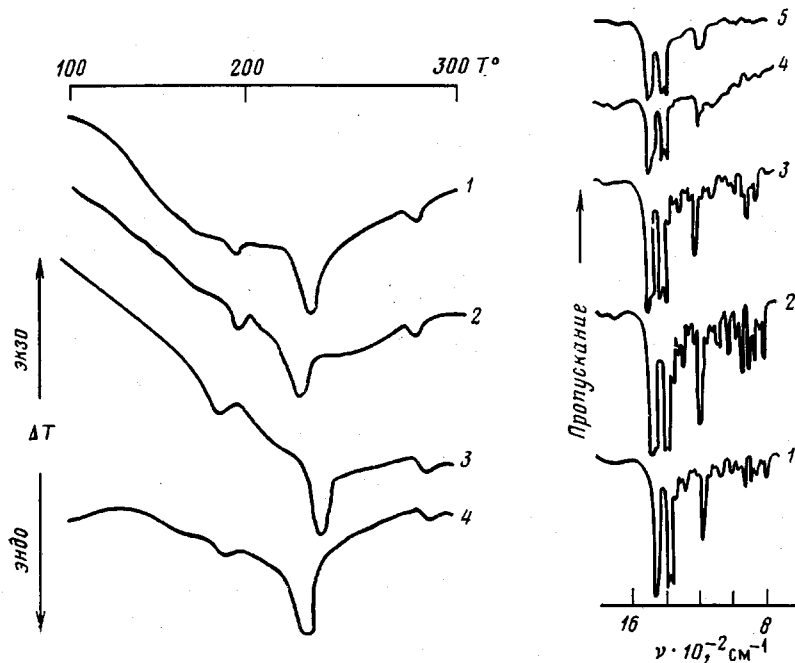


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ДТА нити, сформованной из ПМП марки теплен (1) и ДХ-845 (2), а также исходного ПМП марки темпен (3) и ДХ-845 (4).  
 Рис. 2. ИК-спектры пленки ПМП, выпускаемой ОНПО «Пластполимер», до отжига (1), после отжига при 200° в течение 45 мин (2), после вытяжки в 3 раза при 140° (3), а также расплава ПМП при 240° (4) и 290° (5)

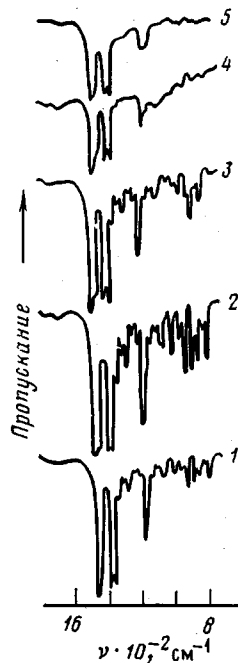


Рис. 2

чения структуры ПМП при термическом воздействии с помощью методов ДТА и ИК-спектроскопии.

Объектами исследований служили гранулированные образцы ПМП производства ОНПО «Пластполимер» (темпен) с индексом расплава 17 г/10 мин и образцы полимера марки ДХ-845 (с индексом расплава 8 г/10 мин) производства фирмы «Мицуи Петрокемикал Индастриз» (Япония). Образцы волокна получали на установке для формования термопластичных полимеров УФТП-2М при подаче расплава со скоростью  $8,1 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/с; скорость формования 1,6 м/с, фильерная вытяжка  $29 \cdot 10^3\%$ . ИК-спектры образцов пленок снимали на приборе UR-20. ДТА проводили в вакууме на образце весом 25 мг при скорости нагревания 10 град/мин на приборе ДТА-500 фирмы «Герус» (ФРГ).

На кривых ДТА (рис. 1) в области 150–300° можно выделить три характерных участка с четко выраженными эндоэффектами; положение максимумов 192–198°, 222–235° и 282–287°. Наиболее велика интенсивность второго пика, который соответствует плавлению полимера, первый и третий пики выражены слабее. Наблюдаемый эндотермический переход в области до 200° (до плавления), по-видимому, относится к переходу из одной кристаллической модификации в другую [5]. Третий пик появляется, когда система находится в расплавленном состоянии. Так как этот пик стабильно воспроизводится в указанной области температур при повторных прогреваниях образца, то его можно связать с разрушением некоторой упорядоченности макромолекул.

О сохранении порядка в полимере после его плавления свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии (рис. 2). Можно проследить за изменением полос 810, 845  $\text{см}^{-1}$ , чувствительных к кристалличности полимера [6]. Интенсивность этих полос, присутствующих в исходном полимере (кривая 1), увеличивается при ориентировании (кривая 2), и особенно при отжиге (кривая 3). При достижении температуры плавления полосы сохраняются, хотя их интенсивность и уменьшается. Указанные полосы присутствуют и в спектре расплава до температуры, на 50–55° превышающей температуру плавления. Лишь при 285–290° поглощение исчезает полностью. Именно в этой области температур наблюдается эндотермический пик на термограмме ПМП. По-видимому, после плавления вплоть до 282–287° в полимере сохраняется упорядоченность молекул, исчезновение которой происходит в узком диапазоне температур и сопровождается тепловым эффектом.

С учетом этих данных, а также скачкообразного изменения реологических свойств расплавов и структуры сформованных из них полых волокон, наблюдаемых в том же диапазоне температур [3], тепловой эффект можно отнести к фазовому переходу первого ряда — из мезоморфного состояния в изотропный расплав.

Возможность существования расплава в мезоморфном состоянии обусловлена спиральной структурой молекул ПМП [7]. Тепловые эффекты переходов при 192–198° и 282–287° близки между собой и составляют 7,0 и 8,4 кДж/кг соответственно, в то время как плавление полимера сопровождается теплопоглощением 63 кДж/кг. Такие абсолютные величины тепловых эффектов свидетельствуют о правильности отнесения их к полиморфному переходу анизотропного расплава в изотропное состояние. Согласно теоретическим представлениям, тепловой эффект перехода мезофазы в изотропный расплав [7], как и полиморфного превращения, должен быть небольшим по сравнению с тепловым эффектом плавления полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Демидова В. М., Вавилова И. И., Гольденберг А. А., Матвеева Е. А. Пластмассы, 1974, № 7, с. 46.
2. Буният-Заде А. А., Авакян Л. Г., Исмаилов Т. М., Гасанов Ф. А., Мелик-Касумов А. А. Пласт. массы, 1972, № 4, с. 33.
3. Магросович М. Н., Кравченко В. Г., Костров Ю. А., Куличизин В. Г., Браверман Л. П. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 5, с. 357.
4. Перепечко И. И., Марьясин Б. Я., Кривонос А. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1275.
5. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 179.
6. Gabau S. M., Skivala S. S. Polymer Sci. and Techn. Polymers and Biopolymers, 1976, v. 17, № 2, p. 121.
7. Папков С. П., Куличизин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977, с. 240.

Научно-производственное объединение  
«Химволокно»

Поступила в редакцию  
19.XII.1984