

## Выводы

Данные ЯМР по угловой зависимости второго момента растянутых каучуков подтверждают современные представления о строении складчатых структур и ориентацию лент в плоскостях, перпендикулярных оси растяжения эластомера.

Поступила в редакцию  
14 XI 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
2. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
3. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 569, 1966.
4. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Высокомолек. соед., 8, 267, 1966.
5. А. С. Шашков, Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Каучук и резина, 1967, № 4, 5.

УДК 678.743:678.01:53

## ОБНАРУЖЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Д. Н. Борт, В. А. Каргин*

Методы электронной и световой микроскопии позволили к настоящему времени обнаружить морфологические проявления надмолекулярных структур поливинилхлорида в виде глобул [1], фибрill [2] и сферолитов [3]. Нам впервые удалось вырастить монокристаллы поливинилхлорида и доказать их монокристаллическую природу точечной электронной микроДифракцией.

Для исследования использовали наиболее кристаллическую фракцию (степень кристалличности 30%) поливинилхлорида, полученного в среде изопропилового спирта в смеси с четыреххлористым углеродом и хлористым железом [4]\*. Для получения монокристаллов готовили растворы поливинилхлорида в циклогексаноне с различными концентрациями от 0,001 до 0,01% при 100° и охлаждали их до комнатной температуры в течение 2 суток. Полученную суспензию наносили на угольные подложки при комнатной температуре и при той же температуре испаряли растворитель. Контрастированные образцы просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100.

В большинстве случаев монокристаллы представляют собой пластины правильной геометрической формы, наложенные друг на друга (рис. 1, а, см. вклейку к стр. 869). В некоторых случаях четко дифференцировать отдельные пластины удается только на краях образований (рис. 1, б, в), ближе к их центру число пластин оказывается настолько большим, что при помощи электронного микроскопа уже не удается разрешить отдельные пластины. Можно считать, что центральные участки подобных образований (рис. 1, г) состоят из большого числа монокристаллов, наложенных друг на друга и имеющих произвольный азимутальный поворот. Об этом свидетельствует тот факт, что микродифракция с этих участков получается не в виде отдельных точек, а в виде сплошных концентрических колец

\* Авторы выражают благодарность В. И. Зегельману за любезное предоставление образцов поливинилхлорида. Степень полимеризации исследуемого поливинилхлорида соответствовала ~ 15.

(рис. 2, а). В ряде случаев наслойение пластин происходит по принципу винтовых дислокаций (рис. 1, д). Дислокационный характер роста наблюдается и на монокристаллах, которые в отличие от отдельных плоских монокристаллических пластин имеют, по-видимому, пирамидальное строение (рис. 1, е). Встречаются также и такие монокристаллы, в пределах каждого из которых обнаруживается разностороннее закручивание винтовых дислокаций (рис. 1, ж). Часто наблюдаются объемные образования с круглыми контурами, в основе которых также лежат пластинчатые кристаллы (рис. 1, з).

О монокристалличности рассмотренных выше низкомолекулярных структур поливинилхлорида свидетельствует не только их морфология, подобная монокристаллической морфологии других полимеров, но и точечная электронная дифракция с отдельных образований или их фрагментов (рис. 2, б).

Межплоскостные расстояния всех обнаруженных рефлексов соответствуют  $h\bar{k}\bar{o}$  рефлексам структуры, предложенной Натта с сотрудниками [5] для высококристаллического поливинилхлорида и подтвержденной недавно для исследованного полимера [6].

Полученные электронограммы позволяют заключить, что во всех монокристаллических образованиях оси макромолекул расположены перпендикулярно плоскостям пластин.

### Выводы

Обнаружены монокристаллы кристаллического низкомолекулярного поливинилхлорида, представляющие собой преимущественно пластинчатые образования. Показано, что оси макромолекул расположены перпендикулярно большему поверхности пластин.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
17 XI 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Картагин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. Л. И. Видякина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 390, 1966; Л. Бозелиев, М. Г. Михайлов, Докл. Болг. Акад. наук, 13, 439, 1960.
3. R. J. Clark, J. Polymer Sci., 51, 71, 1961; A. Utsuo, R. S. Stein, J. Polymer Sci., B3, 49, 1963.
4. Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, С. В. Святозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН ССРР, 170, 1092, 1966.
5. G. Natta, J. Bassi, P. Corradini, Atti Acad. naz Lincei Rend., Cl. sci. fis., mat. e natur., 31, 17, 1961.
6. В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, 8, 676, 1967.

УДК 678.76:678.01:54

## ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ КАУЧУКОВ ПРИ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Е. В. Резцова, К. П. Маслиховак, Н. А. Словохотова,  
Е. Г. Вострокнутов*

При механической обработке каучуков в процессах изготовления и формования резиновых смесей длинные молекулярные цепи, находящиеся в поле переменных растягивающих напряжений, подвергаются своеобразному механокрекингу. Возникающие при этом активные полимерные радикалы могут инициировать различные химические реакции, приводящие

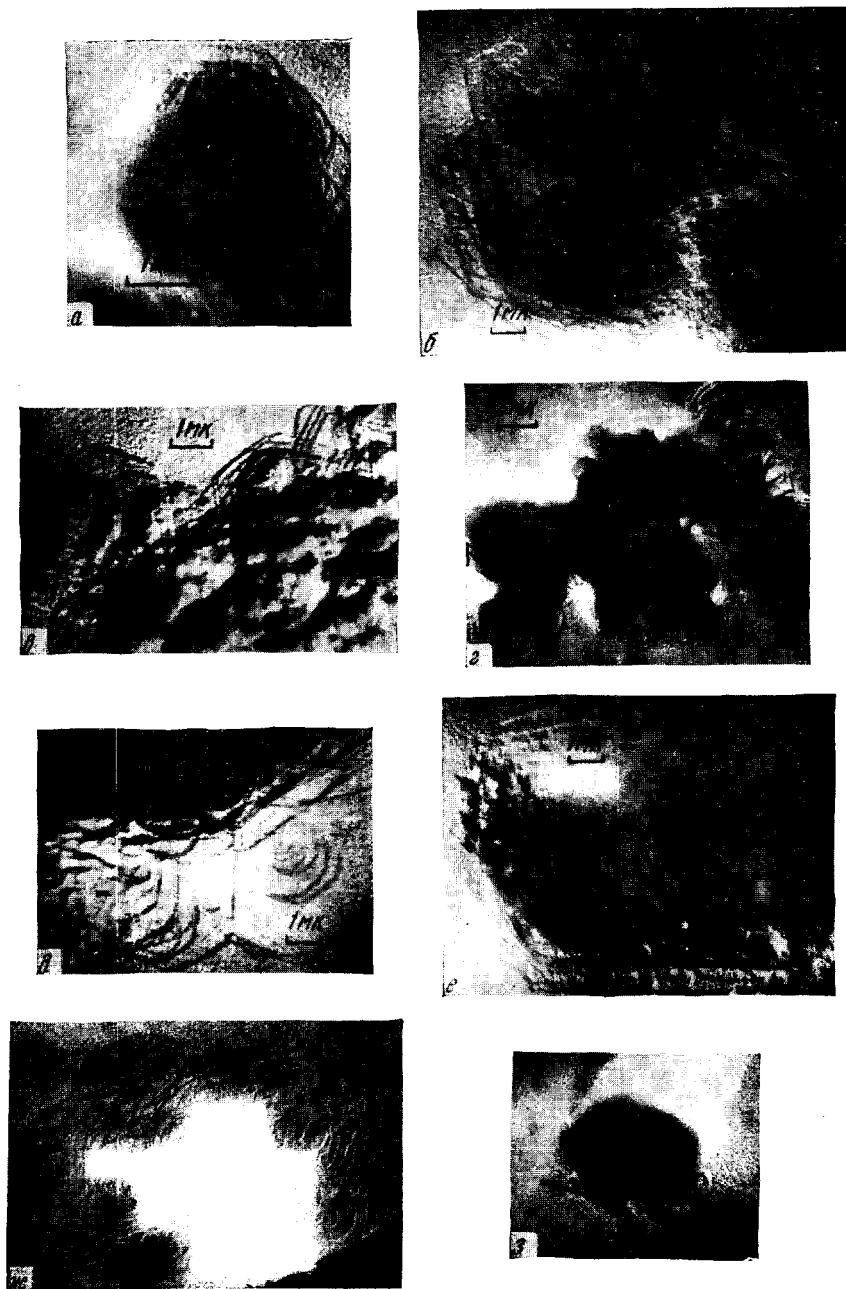


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии монокристаллов поливинилхлорида:

*a* — пластинчатые кристаллы с правильной геометрической огранкой; *b*, *c*, *e* — агрегаты монокристаллов; *d*, *e*, *ж* — монокристаллы с винтовыми дислокациями; *з* — объемный монокристалл

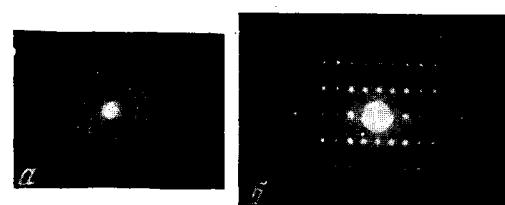


Рис. 2. Электронограммы монокристаллов:

*a* — с центрального участка образования, изображенного на рис. 1, *ж*; *б* — отдельного монокристалла