

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) IX

1967

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.01:53

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ В ЭЛАСТИЧЕСКОМ ПОЛИМЕРЕ

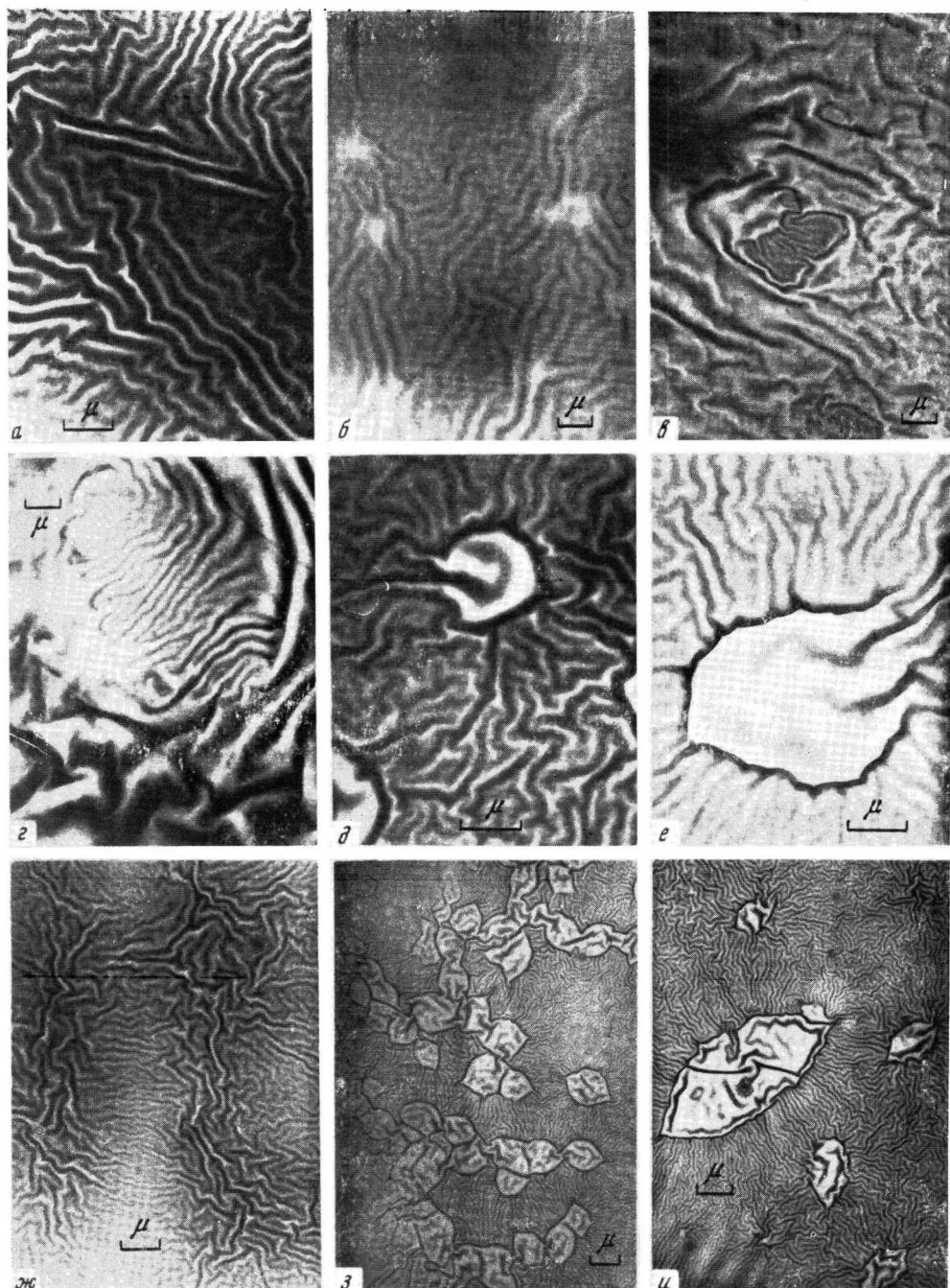
М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин

Всякое фазовое превращение осуществляется скачком в очень узком интервале температур или концентраций. Однако такой процесс не поддается наблюдению, поскольку время, в течение которого он происходит, слишком мало по сравнению с временем, требуемым для его наблюдения. В то же время известно, что при фазовых переходах, например, при разделении жидкости на две фазы, самому скачку предшествует возникновение роев, иногда такого размера, что жидкость становится мутной вблизи критической точки, хотя она еще и представляет собой одну фазу. Время жизни таких роев также очень мало для того, чтобы их можно было наблюдать непосредственно. Но если бы удалось наблюдать за такой жидкостью в течение очень малых времен, меньших чем периоды релаксации ее молекул, то при достаточно больших увеличениях можно было бы заметить всю картину возникновения порядка в жидкости — возникновение роев, их увеличение в размерах и, наконец, образование границы раздела и возникновение новой фазы. Такую картину увидел бы фантастический «демон» Максвелла, если продолжительность его существования была бы достаточно мала.

Мы не можем осуществить таких наблюдений (которые дали бы нам всю морфологию фазовых переходов), потому, что обычные молекулы слишком малы, а скорость их перемещений слишком велика по сравнению с возможностями наших методов. Но если увеличить размеры молекул на несколько порядков с соответственным уменьшением скоростей их перемещения, то оказывается возможным непосредственно наблюдать молекулы и их агрегаты при помощи электронного микроскопа. Вместе с тем большие времена релаксации дают возможность зафиксировать практически любое промежуточное, неравновесное состояние наблюдавшейся системы, включая и все стадии фазового превращения. Используя полимерные вещества, можно создать как бы укрупненную модель жидкости с чрезвычайно замедленным движением молекул и наблюдать ее при помощи электронного микроскопа.

В качестве объекта исследования были в первую очередь выбраны эластомеры, аналогичные простым жидкостям по своему физическому состоянию. Исследовали вулканизованный хлоропреновый каучук, подвергнутый затем вальцеванию вплоть до его перехода в растворимое состояние. При этом легко подобрать такие значения растворимости каучука, чтобы он ограниченно растворялся в летучих растворителях, нужных для приготовления электронномикроскопических препаратов.

Вулканизованный и развалцованный до нужной растворимости хлоропреновый каучук растворяли в CCl_4 , и раствор с концентрацией 0,1—1% наносили на коллоксилиновую подложку. По мере испарения капли раствора концентрация каучука возрасала, и при достижении критического



Пленка неопрена W , полученная из раствора в CCl_4 :

$a - e$ — растворитель испаряли при комнатной температуре; пленку хранили на воздухе от трех до пяти суток; $\varkappa - u$ — растворитель испаряли в эксикаторе при комнатной температуре над CCl_4 ; пленку хранили от трех до шести суток.

Концентрации исходного раствора: $a, \delta, e, \varkappa = 0,1\%$; $b, v, \vartheta = 1\%$; $\zeta, u = 0,25\%$.

значения происходило расслоение раствора на две фазы, ибо исследуемые препараты каучука лишь ограниченно растворялись в данном растворителе. Регулируя скорость испарения растворителя можно было фиксировать различные стадии возникновения новой фазы в растворе каучука.

На рисунке приведены электронномикроскопические фотографии, соответствующие двум сериям опытов. На рисунке, *a* и *ж* показаны структуры исходного еще гомогенного каучука с характерной полосатостью. Далее возникают рои без резких границ раздела (рисунок, *б*). Наконец, начинает формироваться и граница раздела, которая замыкается не сразу (рисунок, *в*—*е*). И лишь в заключительной стадии можно наблюдать частицы другой фазы с хорошо выраженным границами раздела, т. е. типичные коллоидные частицы (рисунок, *з*, *и*) (см. вклейку к стр. 569).

Таким образом, удается наблюдать промежуточные стадии процесса расслоения и выделения новой фазы в каучуке. Мы убедились в возможности длительного существования промежуточных и неравновесных состояний даже в эластических полимерах, обладающих среди полимерных веществ наибольшей молекулярной подвижностью, и в возможности наблюдения в полимерах тех процессов, которые недоступны для этого в низкомолекулярных соединениях.

УДК 66.095.26 : 678-13 : 678.(743 + 745)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АКТИВНОСТЕЙ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАЛЛИЛХЛОРИДА ПРИ ИХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

A. И. Агеев, А. И. Езриелев, Е. С. Роскин

В последние годы в СССР и за рубежом были проведены многочисленные исследования сополимеризации акрилонитрила с различными мономерами, в основном, винилового ряда. Гораздо меньше внимания было уделено исследованию сополимеризации акрилонитрила с аллильными производными, хотя последние также представляют значительный интерес. Данные о сополимеризации акрилонитрила с металлизированным приведены лишь в патентах [1, 2].

В табл. 1 представлены известные константы сополимеризации метилметакрилата и акрилонитрила (АН) с некоторыми аллильными и металлизированными производными.

Таблица 1

Относительные активности аллильных производных с мономерами винилового ряда

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	Температура, °C	Ссылка
Метилметакрилат	Аллилацетат	23	0	60	[3]
	Металлацетат	10	0	60	[3]
	Аллилхлорид	50	0	60	[3]
	Металлизированный аллилхлорид	7,7	0	60	[3]
Акрилонитрил	Аллилсульфонат натрия	4,1 ± 0,1	0,07 ± 0,02	70	[4]
	Металлизированный аллилсульфонат натрия	0,93 ± 0,05	0,12 ± 0,02	70	[4]
	Аллилхлорид	5,5	0	60	[3]

Из табл. 1 видно, что константы r₂ (относящиеся к растущим радикалам, содержащим на конце аллильные или металлизированные звенья) равны нулю или очень близки к нулю. Второй важный вывод, который следует из