

дикал каучука присоединяет к себе вторую молекулу инициатора. Исследована кинетика процесса в интервале температур 90—130°. Температурная зависимость константы инициирования имеет вид: $K_0 = 6,2 \cdot 10^{-15} \times \exp(-18\,400/RT) \text{ см}^3/\text{сек}$.

3. Статическое напряжение, возникающее в образце при его растяжении на 100%, не влияет на величину элементарной константы скорости расходования инициатора в высоком вакууме.

4. При нагревании перекисных вулканизатов НК на воздухе используемый инициатор генерирует гидроперекись каучука; при этом скорость его расходования в 40—50 раз ниже скорости расходования в вакууме.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Тобольский, А. Мегсигю, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 5535, 5539, 1959.
2. Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедова, М. Б. Нейман, *Изв. АН СССР, Отд. хим. н.*, 1962, 2250.
3. М. С. Хлопянкина, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, А. Г. Васильева, *Кинетика и катализ*, 6, 394, 1965.
4. С. М. Кавун, А. Л. Бучаченко, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1966, 1483.
5. Ю. Г. Мамедова, А. Л. Бучаченко, М. Б. Нейман, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 1965, 911.
6. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 304.

УДК 678.01:53

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О ПЛОТНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРАХ

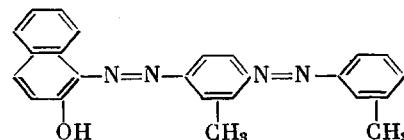
Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин

Известно, что сорбционная способность полимеров определяется в основном двумя факторами: гибкостью цепных молекул и плотностью их упаковки. Исследование сорбционных свойств кристаллических полимеров показало, что эти материалы обладают значительной гибкостью, которая обеспечивает молекулам возможность упорядоченно уложиться с образованием кристаллической решетки. Последняя обладает предельной (наибольшей) плотностью упаковки. Однако всякое реальное кристаллическое тело, особенно полимерное, не является совершенным. Оно обладает определенной дефектностью, связанной с существованием границ раздела между кристаллическими образованиями, и несовершенством, недостаточной упорядоченностью простейших элементов структуры [1]. Наличие упомянутых неоднородностей приводит к тому, что кристаллический полимер является неравнозенным в отношении плотности упаковки, которая в образце представлена набором плотностей от очень большой, соответствующей совершенному кристаллу, до очень малой в местах наибольшей дефектности.

Исследование кристаллических полимеров сорбционным методом позволяет при прочих равных условиях (гибкость цепей, температура, относительное давление паров) получить относительную оценку плотности упаковки элементов структуры, но не дает никаких указаний относительно расположения мест большей или меньшей плотности, иными словами, не отвечает на вопрос, в каких местах сорбента размещается низкомолекулярное вещество.

Данная работа представляет собой попытку ответить на этот вопрос методом прокраски, который позволяет визуально по интенсивности окраски оценить плотность упаковки различных мест надмолекулярных структур

полимеров. Предметом исследования был взят изотактический полипропилен ICI, полученный на катализитической системе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$. Выбор этого объекта объясняется его исключительной способностью к образованию различных как по величине, так и по форме надмолекулярных структур [2]. В 1%-ный раствор полипропилена в о-ксилоле вводили жидорасторимый темно-красный диазокраситель следующего строения



Из этого раствора путем испарения растворителя были получены пленки. Эти пленки расплавляли на предметном стекле при температурах на 20—30° выше температуры плавления. Меняя режим охлаждения расплавленного полимера, можно получить сферолиты полипропилена разного размера, различающиеся также характером надмолекулярной упаковки. Присутствующий в системе краситель должен, по-видимому, заполнять все дефектные или неплотные места сферолитных структур. Полученные образцы просматривали в поляризационном микроскопе МИН-8 и фотографировали на цветную пленку.

На приведенных снимках отчетливо видно, что краситель в первую очередь локализуется по границам раздела структурных образований. Внешняя часть структуры наиболее интенсивно окрашена. Сам сферолит тоже оказывается проницаемым для красителя, окраска видна между фибрillами сферолитов. На рисунке (в) видно, что окраска убывает от периферии к центру, а центр сферолита, как самая плотная упорядоченная часть, практически не окрашен. Мелкие сферолиты, которые получаются при быстром охлаждении расплава, менее упорядочены и более дефектны, чем крупные, получаемые при медленном (1 град/мин) охлаждении расплава. Поэтому при той же концентрации красителя мелкосферолитные структуры более интенсивно окрашены, чем крупносферолитные, что особенно отчетливо выступает при визуальном наблюдении в микроскопе.

Выходы

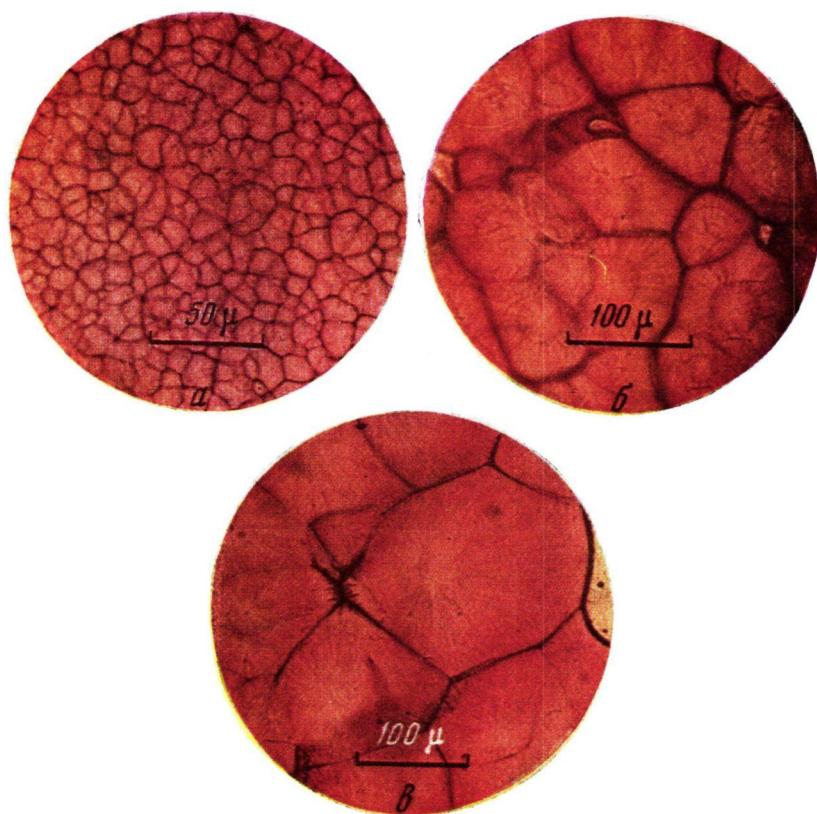
На основании опытов с прокраской объектов исследования можно считать, что надмолекулярные структуры представляют собой образования неоднородные в отношении плотности упаковки. Наиболее сорбционно-способными являются границы раздела между сферолитами и прилежащие к ним области самих сферолитов. Краситель проникает в пространство между отдельными фибрillами, причем интенсивность окраски убывает от периферии к центру. Лучшей окрашиваемостью обладает мелкосферолитный образец в силу меньшего совершенства его структур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1965.
- В. А. Каargin, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 146, 1137, 1962.



Прокраска кристаллических структур полипропилена *a* — мелкосферолитный образец; *б* и *в* — крупносферолитные образцы