

Полученные сополимеры ВК с АК и МАК нерастворимы в большинстве органических растворителей, растворимы в воде и спирте. Полученные путем омыления сополимеры винилингликоля с МАК растворимы в спирте и воде.

Выводы

1. Изучалась сополимеризация винилинкарбоната (ВК) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами в водном растворе при рН 1,5—2,0; 3,0; 5,0 и 7,0. С изменением рН от 2 до 7 активность АК и МАК падает и увеличивается содержание ВК в сополимере. Максимальная скорость сополимеризации при рН = 5.

2. Рассчитаны константы сополимеризации, а также значения Q_2 и e_2 для АК и МАК.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
10 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Ж. прикл. химии, 38, 432, 1965.
2. В. Ф. Казанская, О. М. Климова, Изв. высш. учебн. завед., Химия и химич. технология, 9, 641, 1966.
3. K. Hayashi, C. Smets, J. Polymer Sci., 27, 275, 1958.

УДК 678.742:547.584:532.32/36

АНОМАЛЬНОЕ РАССЕЯНИЕ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СВЕТА СФЕРОЛИТАМИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В. Г. Баранов, Т. И. Волков

Относительно высокая температура стеклования ($\sim 70^\circ$) полиэтилентерефталата (ПЭТФ) дает возможность получать пленки и волокна в стеклообразном (аморфном) состоянии. Дальнейший нагрев таких образцов до температур выше 110° , но ниже температуры плавления (265°) приводит к появлению и развитию в них сферолитного надмолекулярного порядка [1, 2]. В работе Келлера [1] было показано, что в зависимости от условий приготовления можно получать пленки ПЭТФ, содержащие либо положительные, либо отрицательные сферолиты. В работе [3] с помощью микролучевой техники рентгеновского рассеяния было обнаружено, что ориентация элементарной ячейки такова, что ось с в случае положительных сферолитов может несколько (до 25°) отклоняться от тангенциального направления. Для отрицательных сферолитов ось с практически всегда нормальна радиусу сферолита. (Во всех случаях сферолиты, исследованные Келлером, имели размер порядка сотен микронов.)

При такой ориентации элементарной ячейки микроскопически (в поляризованном свете при скрещенных поляроидах) должен наблюдаться «мальтийский крест», плечи которого совпадают с направлениями плоскостей пропускания поляризатора и анализатора. Как для положительных, так и для отрицательных сферолитов наблюдались именно такие картины гашения [1, 2], которые в некоторых случаях были усложнены тем, что «крест» имел зигзагообразную форму [1]. Соответствующие таким картинам гашения малоугловые дифрактограммы [4, 5] имеют четыре рефлекса, расположенных под углом 45° относительно плоскостей пропускания поляризатора и анализатора (рис. 1, a).

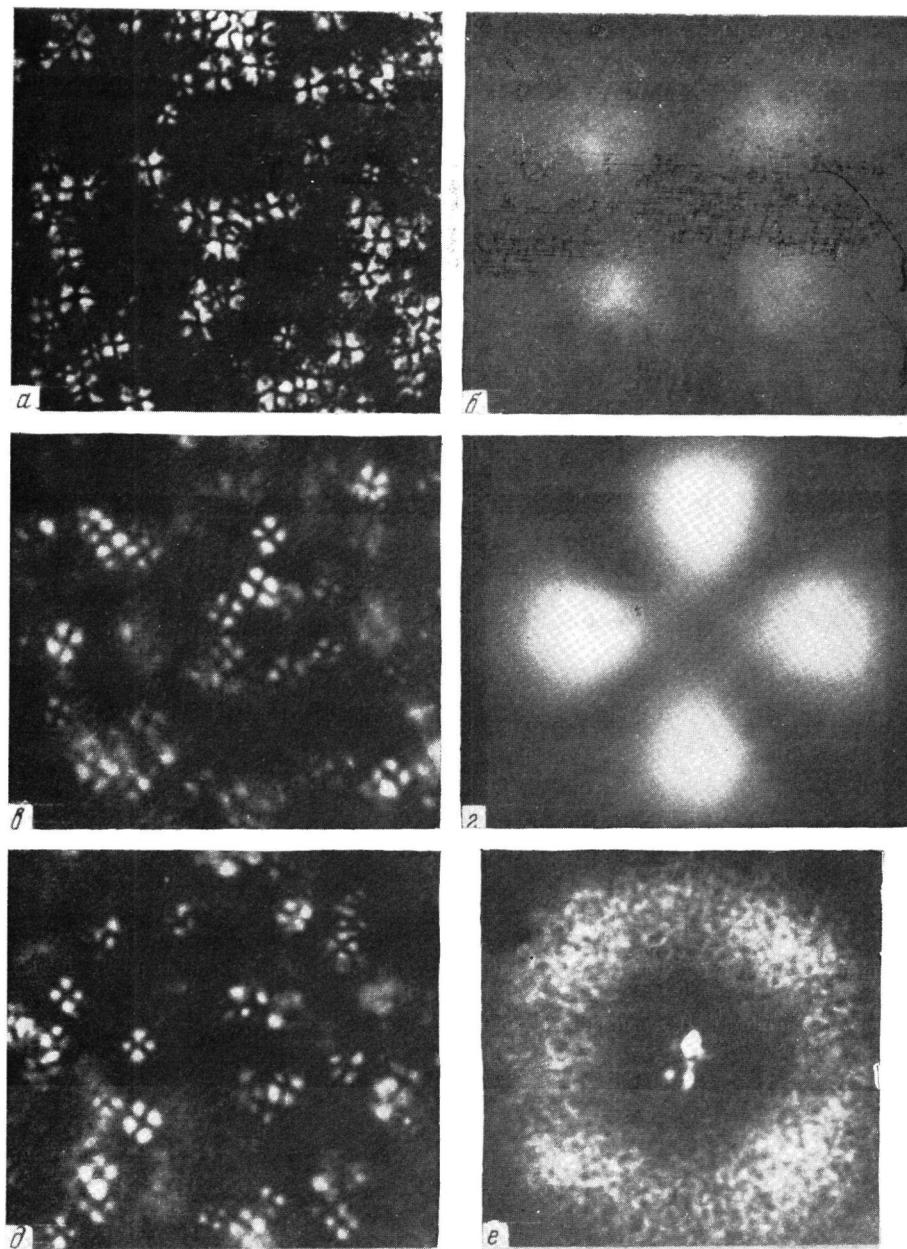


Рис. 1. Дифрактограммы и микрофотографии пленок ПЭТФ, стожженных при различных температурах:

a, б — 180; *в, г* — 140; *д, е* — 165°; во всех случаях поляризация H_V (поляризатор горизонтен, анализатор — вертикален)

В настоящей работе проведены исследования процессов кристаллизации предварительно аморфизованных пленок (толщина 50—100 мк) ПЭТФ с молекулярным весом порядка 13 000.

Пленки приготавливали следующим образом: полимер в виде технической крошки плавили между покровными стеклами при температуре от 290 до 320° в течение двух минут под давлением 5—10 ат и затем резко охлаждали до 0° либо в смеси воды и льда, либо в ацетоне; во всех случаях получали застеклованные, оптически бесструктурные пленки.

При помощи методики, предложенной ранее одним из авторов [6], проводили параллельные наблюдения за изменениями микроскопических картин и картин малоуглового рассеяния в поляризационном микроскопе МИН-8 в процессе образования сферолитного надмолекулярного порядка при отжиге пленок в интервале температур от 125 до 215°. Кроме того, производили контрольные измерения картин рассеяния на поляризационном дифрактометре [5].

Было показано, что во всех случаях при температурах отжига ниже 160—170° возникают сферолиты с необычной ориентацией эллипсоидов поляризумостей относительно радиуса сферолита. На рис. 1, *в* приведены микрофотографии, а на рисунке 1, *г* — H_v -дифрактограммы пленок, содержащих такие необычные сферолиты. Видно, что картины гашения имеют вид «мальтийского креста», темные участки которого составляют угол 45° относительно направлений колебаний падающего и пропускаемого световых лучей. Соответственно H_v -дифрактограмма также ориентирована необычно, т. е. азимутальное направление максимального рассеяния совпадает с направлением пропускания поляроидов. Удается наблюдать возникновение сферолитов такого типа, начиная с радиусов порядка нескольких десятых микрона; затем происходит увеличение радиуса до нескольких микрон со скоростью, зависящей от температуры отжига.

При температурах отжига выше 160° начинают появляться положительные сферолиты с обычной ориентацией эллипсоидов поляризумостей. Однако в довольно широком интервале температур содержатся сферолиты обоих типов; на рисунках 1, *е* и *д* показаны H_v -дифрактограмма и микрофотография смешанных сферолитов. Интересно отметить, что в ряде случаев удается наблюдать ориентации темных участков «мальтийских крестов» гашения, промежуточные между описываемыми крайними случаями (на рис. 1, *е* большинство сферолитов имеют именно промежуточную ориентацию «крестов»). Вероятно, именно по этой причине соответствующая H_v -дифрактограмма имеет вид кольца (рис. 1, *д*). Однако, в основном, при температурах отжига выше 170° наблюдаются обычные картины рассеяния и картины гашения (рис. 1, *а* и *б*). Можно также наблюдать рост этих сферолитов, но во всех случаях удавалось регистрировать их появление, начиная лишь с радиусов выше одного микрона; в дальнейшем они могут достигать значительно больших размеров (~ 10 мк) по сравнению с необычными сферолитами.

Как было отмечено выше, в работах [1, 3] исследовались сферолиты очень большого (по сравнению с наблюдаемыми нами) размера, возможно, именно поэтому необычные сферолиты не наблюдались и не были ранее описаны.

Впервые H_v -дифрактограммы с совпадающими с плоскостями гашения поляроидов направлениями максимального азимутального рассеяния были получены Штейном с сотр. [7] при особых обработках порошкообразного политетрафторэтилена. В оригинальной работе, списывающей это явление, было сделано предположение о необычайной ориентации эллипсоидов поляризумостей относительно радиуса сферолита. Однако позднее [8] авторы отказались от этого предположения, так как структурообразование происходило не из раствора или расплава, а уже из кристаллического полимера, и авторы предположили, что рассеяние, дающее такие H_v -дифрактограммы, происходит на агрегатах монокристаллов политетрафторэтилена. Тот факт, что нам удалось получить необычные сфероли-

ты и аномальные картины рассеяния от них при кристаллизации ПЭТФ из аморфного состояния позволяет вернуться к исходным предположениям Штейна о причинах появления H_v -дифрактограмм необычного типа (рис. 1, в). На рис. 2 показаны ориентации эллипсоидов поляризумостей относительно радиуса сферолита при обычном и необычном их расположении. В первом случае максимальное азимутальное рассеяние будет со-

ставлять 45° с плоскостями пропускания поляроидов, а во втором — совпадать с ними.

В заключение рассмотрим некоторые другие особенности рассеяния поляризованного света под малыми углами от отожженных пленок ПЭТФ. Во-первых, примечательным является очень сильное диффузное рассеяние, на фоне которого и наблюдается характерная сферолитная дифрактограмма. Особенно интенсивно диффузное рассеяние от пленок, отожженных при высоких температурах; более того при температурах отжига

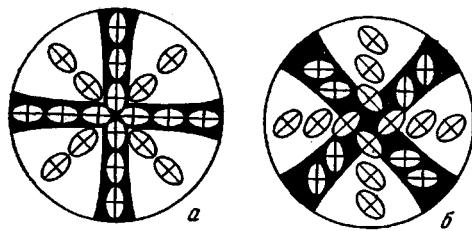


Рис. 2. Схемы расположения эллипсоидов поляризумостей в положительном обычном (а) и в необычном (б) сферолитах. Области гашения соответствуют H_v поляризации

выше 200° в некоторых случаях оно настолько велико, что не удается наблюдать азимутальной зависимости распределения интенсивности рассеяния. Микроскопические пленки, дающие такие картины рассеяния, имеют вид беспорядочно двоящих агрегатов или сферических частиц, не дающих «мальтийского креста». Во-вторых, даже при температурах отжига выше 170° некоторая часть (обычно края) пленки содержит сферолиты необычного типа и дает H_v -дифрактограммы, соответствующие радиусам сферолитов порядка $0,2 + 0,4 \text{ мк}$ (из-за слабой интенсивности рефлексов и больших углов рассеяния эти дифрактограммы удается наблюдать только на микроскопе МИН-8 с введенной линзой Бергтрана [6]). Так как отжиг производился на нагревательном столике микроскопа и поэтому нагревание происходило не мгновенно, можно предполагать, что в процессе нагревания некоторые участки пленки быстро и полностью за-сферолитизовывались и далее сохраняли свою структуру неизменной. Для проверки последнего предположения пленки, закристаллизованные при температуре порядка 130° , выдерживали в течение нескольких часов при температуре $\sim 200^\circ$; микроскопическая картина пленки и ее картина рассеяния оставались при этом неизменными.

Выводы

1. В широком температурном интервале проведено микроскопическое и поляризационно-дифрактометрическое исследование процесса структурообразования в отжигаемых пленках ПЭТФ с молекулярным весом 13 000. При отжиге при температурах $125 - 170^\circ$ наблюдается образование сферолитов необычного, по сравнению с многочисленным классом полимеров (полиэтилен, полипропилен, найлон 6, найлон 66, полистирол, полибутилен-1, полиоксиметилен и поливиниловый спирт), типа и соответствующего им аномального рассеяния света. До сих пор сходные картины рассеяния наблюдались лишь для специально обработанного порошкообразного политетрафторэтилена.

2. Отжиг при температурах выше 170° приводит к появлению сферолитов и соответствующих им картин рассеяния обычного типа. В обоих случаях процесс структурообразования необратим, т. е. ни при каких обработках не удается без плавления системы перейти от одного типа сферолитов к другому.

3. В соответствии с предположениями Штейна различие между обычными и необычными сферолитами может быть объяснено неодинаковой ориентацией эллипсоидов поляризумостей относительно радиуса сферолита.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
2. H. A. Stuart, Kolloid-Z., 165, 3, 1958.
3. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 351, 1955.
4. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Appl. Phys., 31, 1873, 1960.
5. С. Я. Френкель, Т. И. Волков, В. Г. Баранов, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 7, 854, 1965.
6. Т. И. Волков, Высокомолек. соед., А9, 2751, 1967.
7. M. B. Rhodes, R. S. Stein, J. Polymer Sci., 62, 584, 1962.
8. Р. Стейн, Новейшие методы исследования полимеров, под ред. Б. Ки, изд-во «Мир», 1966, стр. 1967.

УДК 66.095.18:678.7:535.32/36

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПОД МАЛЫМИ УГЛАМИ ОТ ПЛЕНОК УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА СКУ-8

Ю. И. Котов, А. А. Сердан, Н. М. Павлова

С целью выяснения характера надмолекулярной структуры в пленках уретанового каучука СКУ-8 нами было исследовано рассеяние поляризованного света от невулканических пленок каучука на установке, оптическая схема которой аналогична описанной в литературе [1]. В качестве источника света использовали ртутную лампу ДРШ-250, из спектра которой выделяли синюю область с $\lambda = 4358 \text{ \AA}$.

Пленки готовили следующим образом: каучук предварительно подвергали вальцеванию на подогретых лабораторных вальцах, а затем в прессе при 80° и давлении $\sim 120 \text{ кГ/см}^2$ получали пленки толщиной $0,1-0,2 \text{ мм}$; пленки охлаждали в течение 20 мин. в прессе под давлением и хранили при комнатной температуре. От приготовленных таким образом пленок были получены снимки рассеянного света при параллельных (V_v) и скрещенных (V_h) поляризациях сразу после охлаждения пленок и после выдержки в течение 7 суток при комнатной температуре. Из рисунка видно, что в исходных пленках отсутствуют какие-либо характерные надмолекулярные структуры с размерами, лежащими в пределах разрешения метода светорассеяния под малыми углами (a , b , см. вклейку к стр. 223), а с течением времени в ходе кристаллизации в пленках образуются надмолекулярные структуры в виде кольцевых сферолитов, о чем свидетельствуют снимки рассеянного света (v и z), типичные для кольцевых сферолитов [2, 3]. Приближенные значения радиуса сферолитов и расстояния между кольцами в сферолитах ($1/2d$), определенные из полученных снимков, оказываются равными $7,5$ и $2,7 \text{ мк}$ соответственно.

Для исследованных нами невулканизированных пленок были определены также твердость по Шору, эластичность по Шобу и разрывная прочность сразу после изготовления пленок и по истечении 7 суток. Оказалось, что твердость повышается от 34 до 88, эластичность падает от 44 до 28, а разрывная прочность пленок возрастает от ~ 3 до 107 кГ/см^2 .