

## Выводы

1. Исследованы диффузия и вязкость олигомеров диэтиленгликольадипината в диапазоне  $M$  от 430 до 2000 в ацетоне и этаноле.

2. Для исследованных образцов получены зависимости:  $D = 1,78 \cdot 10^{-4} M^{-0,47}$  (ацетон);  $D = 0,496 \cdot 10^{-4} M^{-0,47}$  (этанол);  $[\eta] = 16,2 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$  (ацетон);  $[\eta] = 14,1 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$  (этанол).

3. Из зависимости характеристической вязкости и диффузии от  $M$  по существующим гидродинамическим теориям определена персистентная длина молекул диэтиленгликольадипината. Полученные значения персистентной длины согласуются между собой и со значениями  $a$  для обычных каучуков.

4. Рассчитаны размеры молекул олигомеров диэтиленгликольадипината. Полученные значения  $(h^2/h_{\text{св}}^2)^{1/2}$  (1,76 и 1,83 для этанола и ацетона соответственно) близки к значениям  $(h^2/h_{\text{св}}^2)^{1/2}$  для высокомолекулярных каучуков.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ziegler, L. Freund, H. Benoit, W. Kern. Makromolek. Chem., **37**, 217, 1960.
2. R. Varoqui, M. Daune, L. Freund, J. chim. Phys., **58**, 394, 1961.
3. R. K. Dewan, K. C. van Hodde, J. Chem. Phys., **39**, 1810, 1963.
4. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnassio, J. Polymer Sci., **30**, 175, 1958; C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Makromolek. Chem., **41**, 31, 1961.
5. С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **8**, 882, 1966.
6. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. А. Станкевич, Высокомолек. соед., **8**, 980, 1966.
7. O. Lamm, Nova Acta Reg. Soc. sci., Uppsaliens, Ser. IV, **10**, 6, 1937.
8. H. Svensson, Nature, **161**, 234, 1948.
9. В. Н. Цветков, Ю. И. Митин, И. Н. Штеникова и др., Высокомолек. соед., **7**, 1098, 1965.
10. Y. Hearst, J. Chem. Phys., **40**, 1506, 1964.
11. Y. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
12. V. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **16**, 365, 1948.
13. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **29**, 1393, 1959.
14. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.

УДК 678(674+746):678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ОЛИГОДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬМАЛЕИНАФТАЛАТА СО СТИРОЛОМ

И. И. Оперчук, А. В. Морозов, С. И. Омельченко,  
Н. Г. Виденина

Работы в области исследования надмолекулярных структур посвящены в основном изучению линейных полимеров [1—5], и имеется лишь ограниченное число публикаций [6] по изучению структуры пространственных сетчатых полимеров.

В то же время большинство конструкционных материалов получают на основе полимеров сетчатой структуры, обладающих свойствами, которые обеспечивают необходимую прочность, теплостойкость, водо- и химстойкость. В связи с этим исследование микро- и макроструктуры спицых пространственных полимеров и их взаимосвязи с механическими свойствами представляет научный интерес.

В настоящей работе рассмотрены некоторые результаты изучения структуры сополимера олигодиэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом (ПН-1) с использованием метода химического травления [7] с последующим микрофотографированием образцов.

Сополимеры олигодиэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом получали радикальной сополимеризацией с использованием в качестве инициаторов смеси перекиси бензоила и гидроперекиси изопропилбензола (1 : 1) в количестве 1,5 вес.%. Содержание гель-фракции в сополимере составляло 91%. Отверженные образцы с помощью алмазного круга при постоянном поливе водой разрезали на диски толщиной 0,5—1,5  $\mu\text{m}$ . Затем поверхность среза дополнительную обрабатывали микрошлифовальной бумагой. При опробовании различных химических реагентов (кислот, щелочей и органических растворителей) было выяснено, что наиболее подходящим агентом для выявления структуры сополимера ПН-1 является концентрированная серная кислота ( $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ), которой и проводили травление, после чего образцы промывали в воде и спирте. Микрофотографирование осуществляли в проходящем свете на приборе ФМН-2 с помощью микроскопов МБИ-1 и МПД-1.

При исследовании надмолекулярной структуры полимеров методом травления обычно фиксируют конечный результат действия химического реагента на шлиф [1, 3, 4, 7, 8]. Для получения дополнительной информации о структурных элементах нами была предпринята попытка проследить изменение структуры сополимеров в процессе травления во времени (рис. 1). Результаты травления наблюдаются уже через 20—30 мин. Первой стадией процесса можно считать травление по поверхностям структурных образований, форма которых в основном очень близка к шару. Следует отметить, что при небольшом времени травления вытравливаются структурные образования («зерна»), имеющие наиболее правильную геометрическую форму. После вытравливания шарообразных зерен образуются лунки как с очень чистой и правильной поверхностью, так и с «рваными» краями (рис. 1, в). Тот факт, что на первой стадии травление протекает строго по поверхности структурных образований, свидетельствует, очевидно, и о наличии более высоких внутренних напряжений на границе вытравливаемых образований с их окружением.

Структурные образования при травлении поверхностного слоя образца, как видно из рисунков, значительно отличаются по диаметру. Такое различие можно, в первую очередь, объяснить тем, что на поверхности среза могут находиться как полусфера, так и образования меньше или больше полусфер. Это предположение подтверждается промером диаметра и глубины лунок; в случае полусфер глубина лунок соответствует половине диаметра.

При увеличении времени травления (рис. 1, г) видно, что размеры структурных образований одинаковы и находятся в пределах 150—200  $\mu\text{m}$ , хотя и наблюдаются отклонения от этих размеров. Последнее можно, по-видимому, объяснить некоторой неравномерностью протекания процесса структурирования по объему. В пользу этого свидетельствует наличие шарообразных структурных образований.

При исследовании отмечено, что промывка протравленного образца в спирте после предварительной промывки в воде способствует более четкому и быстрому выявлению структур (рис. 1, а, б). Этого не наблюдается при промывке в неполярных растворителях, таких как петролейный эфир, уайт-спирт, бензол, ксилол, толуол. По всей вероятности, спирт диффундирует в протравленные кислотой области, растворяет продукты деструкции и тем самым способствует отделению структурных образований.

На рис. 2 представлены структурные образования, остающиеся на предметном стекле после высыхания спирта, в котором производили промывку протравленных образцов. Кроме зерен, размером 150—200  $\mu\text{m}$ , видны структурные образования меньших размеров, порядка 1—4  $\mu\text{m}$  (рис. 2, в). Дальнейшее травление отдельных крупных зерен (до 20 час.) приводит к распаду последних на частицы, размером 1—4  $\mu\text{m}$ , имеющие глобуляр-

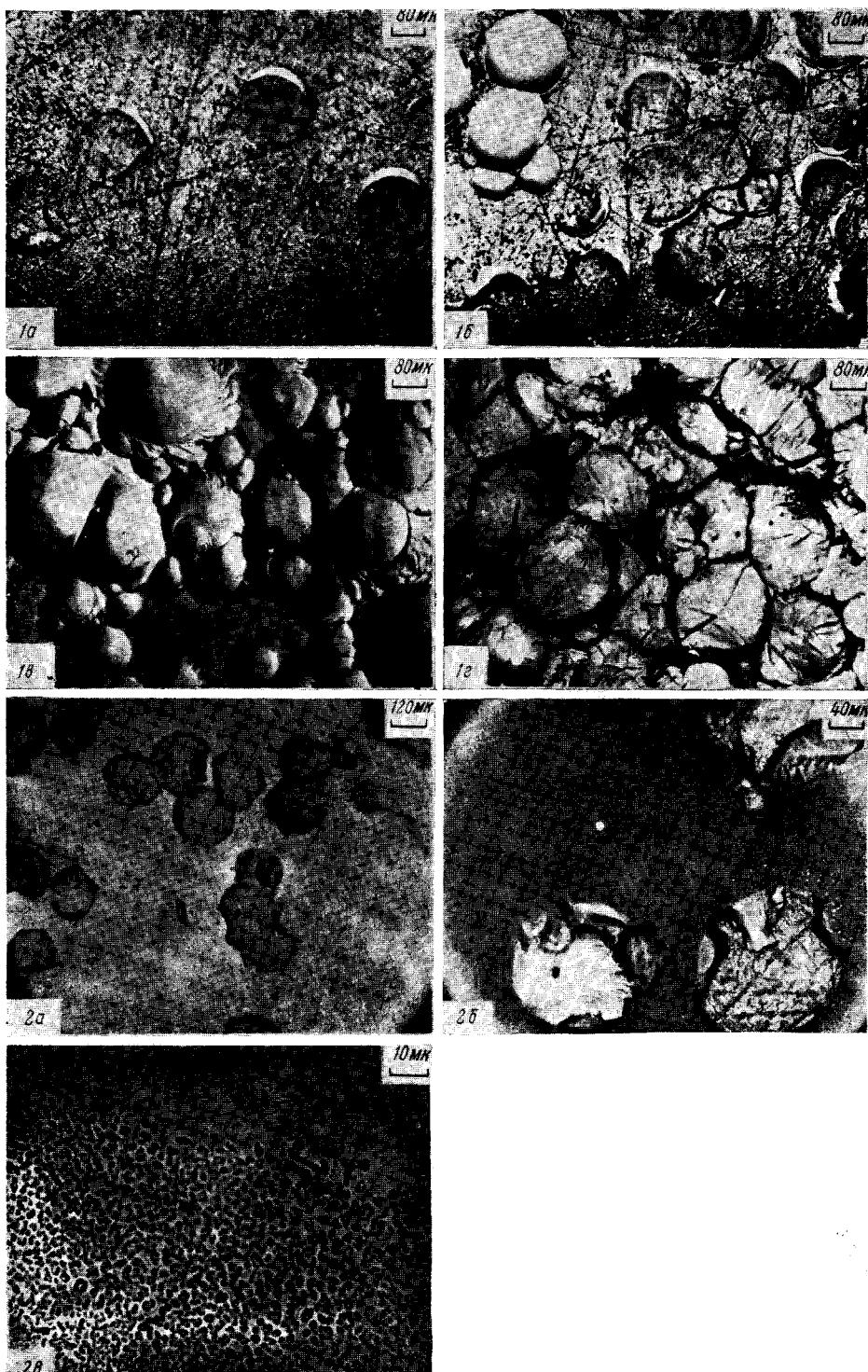


Рис. 1. Микрофотографии образцов сополимера ПИ-1 после травления в течение 50 мин. (а, б); 3 час. (в) и 6 час. (г) и промывки в воде (а); в воде и спирте (б—г)

Рис. 2. Микрофотографии «вытравленных» структурных образований при времени

травления 2–4 часа (а, б), 20 час. (в)

ную форму. При этом в процессе травления наблюдаются образования промежуточных размеров. Таким образом, крупные сферические образования представляют собой агрегаты, состоящие из мелких глобул.

Дифрактограмма сополимера, приведенная на рис. 3, свидетельствует о его аморфной структуре. Следовательно, выявленные структурные образования по своей природе не являются кристаллическими.

Рассмотренное строение надмолекулярной структуры в сополимере хорошо согласуется с недавно открытym [6] типом структуры сетчатых высокоэластичных полимеров, представляющих собой связанные в единую

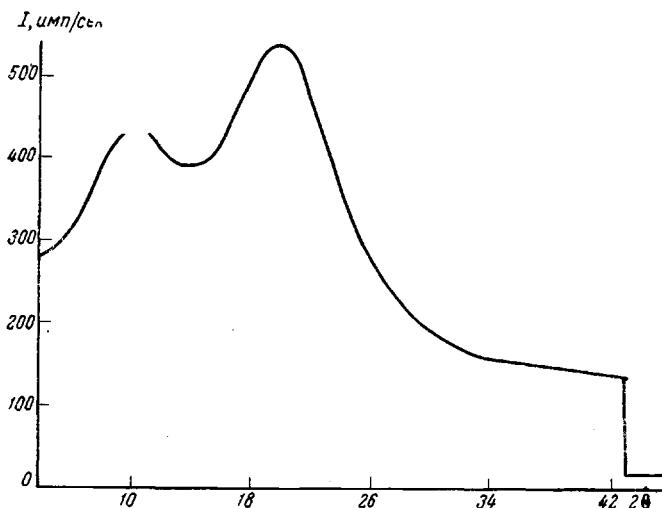


Рис. 3. Дифрактограмма сополимера ПН-1

пространственную систему глобулярные образования, состоящие, в свою очередь, из более мелких глобул. По-видимому, этот тип характерен не только для некоторых высокоэластичных полимеров, но и более жестких, к которым относится сополимер ПН-1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что полимеры трехмерной структуры представляют собой не беспорядочное пространственное соединение большого числа макромолекул, а конгломерат, состоящий из отдельных четко сформированных структурных образований. Очевидно, что характер структурных элементов, их упаковка и связь между ними зависят от строения исходных составляющих, механизма реакции структурирования и в значительной мере определяют свойства сетчатых полимеров.

### Выводы

Приведены результаты исследований надмолекулярной структуры сополимера олигодиэтиленгликольмалеинатфталата со стиролом методом травления. Показано, что блок сополимера состоит из крупных структурных образований, размером 150–200  $\mu\text{m}$ , представляющих собой агрегаты из более мелких глобулярных образований, размером 1–4  $\mu\text{m}$ .

Институт химии  
высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
31 V 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 1380, 1962.
2. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.

3. Е. Л. Виноградская, Г. А. Молчанова, Б. Л. Тарасова, Механика полимеров, 1965, № 2, 9.
  4. А. В. Ермолина, И. М. Абрамов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1346, 1966.
  5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, Докл. АН СССР, 166, 593, 1966.
  6. Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. Ю. Левин, Е. М. Белавцева, Высокомолек. соед., 8, 1312, 1966.
  7. Г. Л. Миронович, В. Г. Савкин, Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 4, 3.
  8. В. П. Соломко, Г. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
- 

УДК 678.01:53

## О ВОССТАНОВЛЕНИИ СТРУКТУРНЫХ ФОРМ В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ ПОСЛЕ ИХ ПЕРЕПЛАВА

*М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева,  
В. А. Каргин*

В ряде работ по исследованию структурообразования кристаллизующихся полимеров электронографическим, оптическим и сорбционным методами показано наличие упорядоченных структур в расплавах кристаллических полимеров и восстановление исходных структур при охлаждении расплава, существующих еще до плавления [1—5]. Однако до настоящего времени отсутствуют данные по исследованию надмолекулярных структур в расплавах аморфных полимеров и их связи со структурой в твердом состоянии.

Поэтому представляло интерес рассмотреть поведение аморфных полимеров в процессе плавления с последующим охлаждением расплава.

В качестве объектов исследования были выбраны две композиции на основе аморфного линейного сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой БМК-5 ( $T_{пл}$  20°), модифицированного крезолоформальдегидным продуктом К-212-01 резольного типа ( $T_{пл}$  56°) и бутанолизированного меламиноформальдегидным соединением К-421-02 ( $T_{пл}$  70°).

Пленки, толщиной 50  $\mu$ , получали из растворов на стеклянных подложках. Структуру полимерной системы изучали в поляризационном микроскопе МИН-8 при нагревании пленки под микроскопом выше температуры плавления и последующем охлаждении расплава. Нагрев пленок проводили до 250°, т. е. на 50° выше температуры плавления БМК-5.

На рис. 1, а (см. вклейку к стр. 283) приведена микрофотография исходной пленки БМК-5 с крезолоформальдегидным компонентом, на которой отчетливо видна гетерогенность: сферолитоподобная надмолекулярная структура распределена среди бесструктурной области. По мере нагревания пленки уже при 160° наблюдается заметное плавление имеющихся структурных областей (рис. 1, б). При 190° видна перестройка структур: частично еще имеются мелкие структурные образования, наблюдавшиеся в исходном образце, и одновременно возникают уже более крупные структуры (рис. 1, в). При 250° (рис. 1, г) появляются бесструктурная область расплава и хорошо выраженные надмолекулярные образования более крупных размеров по сравнению с исходной структурой.

При охлаждении пленок формируются только крупные структуры: сначала не очень ясно выраженные (рис. 1, д), а при дальнейшем охлаждении до комнатной температуры вновь отчетливо наблюдаются сферолитоподобные структуры с резкими границами раздела.