

Рассмотрение электронно-микроскопических фотографий образцов ПДХП-II, подвергнутых отжигу, позволяет проследить возрастание упорядоченности в его структуре: отдельные гибкие фибриллы (рис. 3, а), образующиеся при комнатной температуре, после отжига выше температуры стеклования образуют сростки (рис. 3, б) и сферолиты (рис. 3, в).

Таким образом, сопоставляя полученные данные, можно считать, что полимеризация 3,3-дихлорпропена в основном приводит к получению регулярного полимера линейного строения.

ПДХП-I, по-видимому, представляет собой нерегулярно построенный продукт полимеризации, возможно, сополимер, содержащий в основном звенья $\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CHCl}$ и незначительное до (5%) количество звеньев $\text{CH}_2-\text{CH}-$, определение которых лежит за пределами чувстви-



тельности использованных нами приборов.

Выводы

Показано, что радикальная полимеризация 3,3-дихлорпропена-І идет с изомеризацией, при этом в основном образуется линейный полимер 1,3-присоединения.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

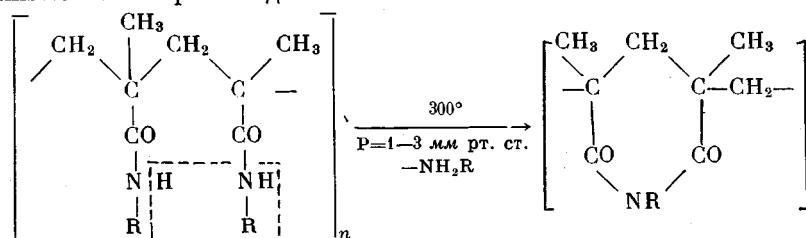
1. Н. В. Климентова, В. В. Коршак, А. П. Супрун, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 12675.
2. А. П. Супрун, А. С. Шашков, Т. А. Соболева, Г. К. Семин, Т. Т. Васильева, Г. П. Лопатина, Т. А. Бабушкина, Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР, 173, 1356, 1967.
3. J. L. Mc Clanahan, S. A. Previtera, J. Polymer Sci., A3, 3919, 1965.
4. R. C. Ferguson, J. Polymer Sci., A2, 5735, 1964.

УДК 678.744:678.01:53

ОРИЕНТИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ДЕЗАМИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕТАКРИЛАМИДА

*Б. М. Гинзбург, Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова,
С. Я. Френкель*

Недавно было показано [1], что при частичном термическом дезаминировании полиметакриламидов



где $R = H, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ и C_6H_5 , получаются полимеры с шестичленными циклами в цепи. Явления, сопровождающие реакции, по-видимому, также представляют интерес.



Рис. 2. Дебаеграммы образцов ПДХП-І (а), ПДХП-ІІ (б) после длительного отжига

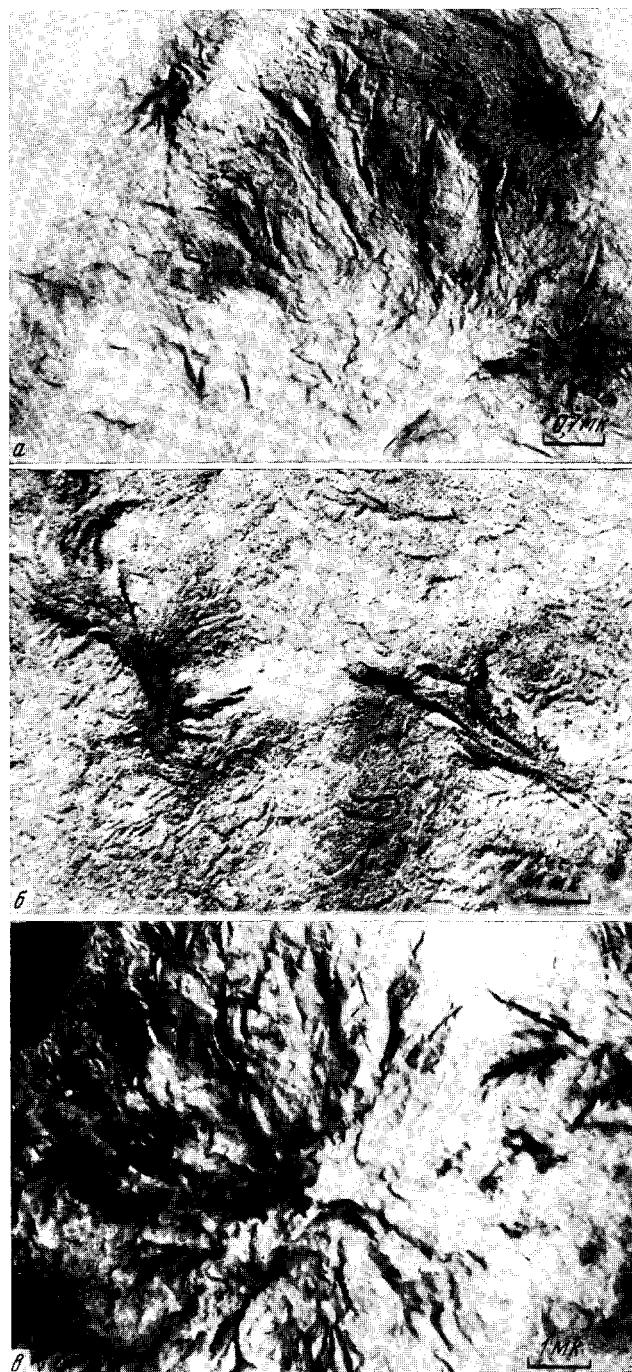


Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии надмолекулярных структур полигалоидпропенов:

а — исходные пленки ПДХП-ІІ; б — пленки ПДХП-ІІ после отжига при 120° в течение 15 мин.;

в — то же после отжига при 150° в течение 15 мин.

К статье Б. М. Гинзбурга и др., к стр. 658

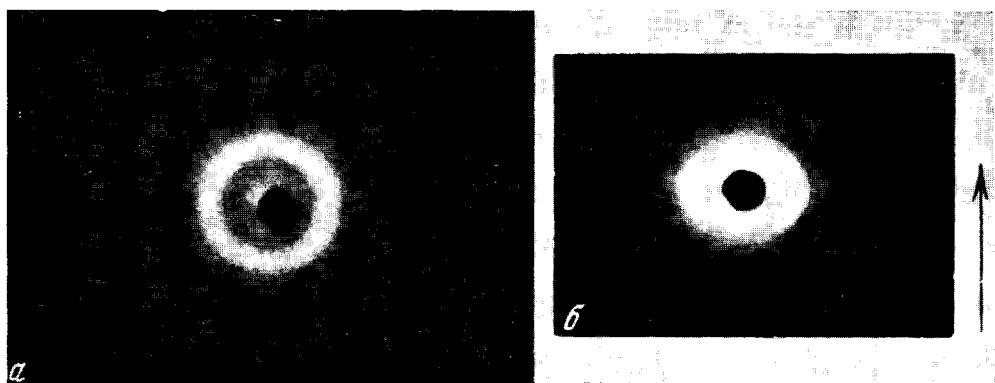


Рис. 1. Рентгенограмма исходного ПМА (а) и споника игольчатых кристаллов дезаминированного ПМА (б). Ось игл вертикальна

В случае полиметакриламида (ПМА), где $R = H$, исходный полимер — порошок белого цвета, аморфной структуры (рис. 1, а, см. вклейку к стр. 657). Дезаминированный полиметакриламид (ДПМА) получается в виде игольчатых кристаллов, причем образуются домены макроскопических размеров (до 10 мм длиной), в которых все «иглы» ориентированы одинаково; отдельные иглы (их можно назвать макрофибрillами) и их ориентация видны невооруженным глазом. Рентгенограмма сноска игольчатых кристаллов демонстрирует их высокую ориентацию и кристалличность (рис. 1, б).

В литературе известны процессы ориентированной кристаллизации (эпитетаксии) синтетических полимеров на подложках [2], на ориентированных волокнах (при одновременном протекании реакции полимеризации) [3] и т. д. В случае ПМА ориентированная кристаллизация происходит одновременно с реакцией дезаминирования и вызывается, видимо, резким ожесточением цепей, которое в свою очередь обусловлено образованием циклов при дезаминировании основной цепи.

Небольшая длина макромолекул (т. е. весьма ограниченный конформационный набор) также благоприятствует ориентированной кристаллизации. Последнее обстоятельство (малая длина) следует из данных по седиментации: молекулярный вес равен $\sim 12\,000$, что соответствует степени полимеризации 80 (для отдельных образцов молекулярный вес достигал $\sim 20\,000$, что соответствует степени полимеризации ~ 130).

Соответственно получали низкие значения характеристической вязкости раствора полимера в диметилформамиде — 0,19 дл/г.

К возникшему кристаллическому зародышу, состоящему из жестких цепей, другие молекулы, по-видимому, подстраиваются, ориентируясь в том же направлении, что и молекулы зародыша. Это явление может быть названо автоэпитетаксией. Возможно, именно в автоэпитетаксии коротких, жестких молекул дезаминированного ПМА наиболее ярко реализуется случай кристаллизации жестких палочек, рассмотренный Флори [4].

Следует отметить, что в образовании ориентированных кристаллических структур в данном случае, по-видимому, играет роль и сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями. Стоит ослабить это взаимодействие, и уже при дезаминировании других поли-N-R-метакриламидов (где R отлично от H) образования игольчатых кристаллов не происходит; более того, поскольку кристаллическая структура не получилась при дезаминировании, то при обычных условиях эти полимеры вообще трудно закристаллизовать. Для проведения кристаллизации таких жестких полимеров требуется, очевидно, очень разбавленные растворы (около 0,01%); известно, что таким путем получены кристаллические структуры из полифенилдиметакриламида [5].

Ранее было показано [6], что в результате реакции полимеризации (в твердой фазе) из монокристаллов триоксана получаются монокристаллы полиоксиметилена (ПОМ), причем монокристаллы полимера имеют вид игл. Иглы обладают повышенной прочностью, а вдоль их оси отсутствует «большепериодная» структура. По-видимому, в случае игл ДПМА должны наблюдаваться аналогичные явления. Во всяком случае на кривой рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, снятой вдоль осей игольчатых кристаллов ДПМА (рис. 2), максимум интенсивности не обнаруживается, т. е. «большепериодная» структура также отсутствует.

В отличие от ПОМ «прямое генерирование» ориентированного состояния ДПМА осуществляется, по всей вероятности, путем принудительного

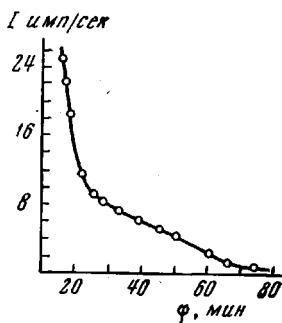


Рис. 2. Кривая рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (вдоль направления игл) для дезаминированного ПМА

распрямления цепей в процессе химической реакции (дезаминирования). Детальное изучение подобных явлений может иметь важное значение для понимания механизмов фиброллогенеза и волокнообразования.

Выводы

1. Рентгенографически исследованы продукты частичного термического дезаминирования полиметакриламида. В результате дезаминирования из исходного порошка аморфной структуры образуются игольчатые кристаллы (длиной до 10 мкм), в которых все «иглы» ориентированы в одном направлении.

2. При дезаминировании других поли-N-R-метакриламидов (где R отлично от H) образования игольчатых кристаллов не происходит, что, по-видимому, связано с ослаблением межмолекулярного взаимодействия, осуществляемого в полиметакриламиде через водородные связи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 164, 1069, 1965.
- Л. С. Палатник, И. И. Папиров, Ориентированная кристаллизация, изд-во «Металлургия», 1964, стр. 408.
- А. В. Власов, Л. Г. Токарева, Д. Я. Цванкин, Б. Л. Цетлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 161, 857, 1965.
- R. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857, 1962.
- М. Азори, Н. А. Платэ, Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 759, 1966.
- А. И. Слудкер, А. Е. Громов, В. Е. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Н. В. Козлова, К. В. Нельсон, Д. Сайдов,
Г. Т. Ткаченко*

В последнее время предлагаются методы регулирования надмолекулярной структуры кристаллизующихся полимеров введением различных добавок [1—3]. Наличие некоторого оптимального количества добавок, являющихся искусственными зародышебразователями, способствует быстрой и однородной кристаллизации полимера, вследствие этого повышается его прочность, увеличивается разрывная деформируемость при растяжении и уменьшается деформируемость при сжатии. Наиболее эффективными добавками являются соли органических кислот. Электронно-микроскопические исследования показали [2], что при введении добавок происходит уменьшение размеров сферолитов и более равномерное распределение их в полимере. Для более полного изучения влияния зародышебразователей на свойства и кристаллическую структуру полимера необходимо знать происходит ли изменение степени кристалличности полимера при введении добавок. Вопрос о влиянии зародышебразователей на соотношение кристаллической и аморфной областей полимера до настоящего времени не изучался.

В данной работе определение степени кристалличности проводили методом ИК-спектроскопии. Объектами исследования служили кристаллические полимеры: полихлоропрен (ПХП), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭ). В качестве зародышебразователя использовали ацетат кадмия, рекомендованный в работе [3].