

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].

Ацетат кадмия вводили на вальцах при температуре, близкой к температуре плавления полимера, или в раствор полимера. Пленки получали либо методом горячего прессования с постепенным медленным охлаждением, или испарением растворителя из раствора полимера, нанесенного на поверхность стекла.

Пленки, полученные из раствора, нагревали до плавления и в течение трех часов охлаждали до комнатной температуры. Пленки исходного полимера и с добавкой ацетата кадмия приготавливали одновременно в одинаковых условиях.

В работе [3] было показано, что оптимальное количество ацетата кадмия составляет 0,016—0,5 вес.-% по отношению к весу полимера; мы вводили —0,5 вес.-%. Спектры получены на спектрометрах UR-10 и Хильгер Н-800 с призмами из KBr, NaCl, CaF<sub>2</sub>.

Поскольку нас интересовало лишь относительное изменение кристалличности полимера при введении ацетата кадмия по сравнению с образцом без добавки, то абсолютное значение степени кристалличности образцов не определяли. Для каждого полимера в ИК-спектрах выбрали «кристаллические» или «аморфные» полосы, интенсивность которых менялась в соответствии с изменением содержания кристаллической и аморфной областей полимера. Поэтому для сравнения кристалличности образцов достаточно сравнить интенсивность соответствующих полос поглощения до и после введения добавки. Существенное различие коэффициентов поглощения выбранных аналитических полос заставляет применять пленки разной толщины. При использовании очень тонких пленок применяли относительное определение интенсивности полос (по отношению к полосе спектра, интенсивность которой не меняется с изменением степени кристалличности образца, так называемой опорной полосе). Оптическую плотность отсчитывали для всех полос от базовой линии, которую проводили как касательную к основанию полосы.

Для ПХП (рис. 1, а) использовали кристаллические полосы 955 и 778 см<sup>-1</sup> [4]. Интенсивность их определяли по отношению к интенсивности полосы 1002 см<sup>-1</sup>. Пленки ПХП готовили из его раствора в хлороформе, ацетат кадмия вводили в раствор.

В спектре ПВХ (рис. 1, б) полосы 635 и 615 см<sup>-1</sup> относятся соответственно к валентным колебаниям кристаллической и аморфной частей полимера [5—6]. В качестве «опорной» использовали полосу 693 см<sup>-1</sup>. Пленки ПВХ получили из раствора в тетрагидрофуране, ацетат кадмия вводили в раствор. Оценку кристалличности ПЭ проводили по величине интенсивности «кристаллических» полос 730 и 1890 см<sup>-1</sup> и «аморфной» 1305 см<sup>-1</sup> [7—9] (рис. 1, в). Для определения кристалличности по полосам 1890 и 1305 см<sup>-1</sup> пленки получали горячим прессованием, ацетат кадмия вводили на вальцах.

Тонкие пленки для снятия ИК-спектров в области 750—700 см<sup>-1</sup> получали из растворов полимеров в кипящем ксиоле, ацетат кадмия вводили в раствор (или на вальцах). Приготовление пленок двумя способами обусловлено, во-первых, необходимостью иметь образцы с существенно разной толщиной в зависимости от коэффициента поглощения исследуемой полосы, во-вторых, необходимостью сравнения методов введения ацетата кадмия в полимер.

Полученные результаты для интенсивности полос поглощения и ИК-спектрах полимеров до и после введения в них ацетата кадмия приведены в таблице. Как видно из таблицы, относительная интенсивность кристаллических и аморфных полос практически не изменяется при введении в полимер ацетата кадмия, т. е. при введении добавки степень кристалличности полимера остается неизменной.

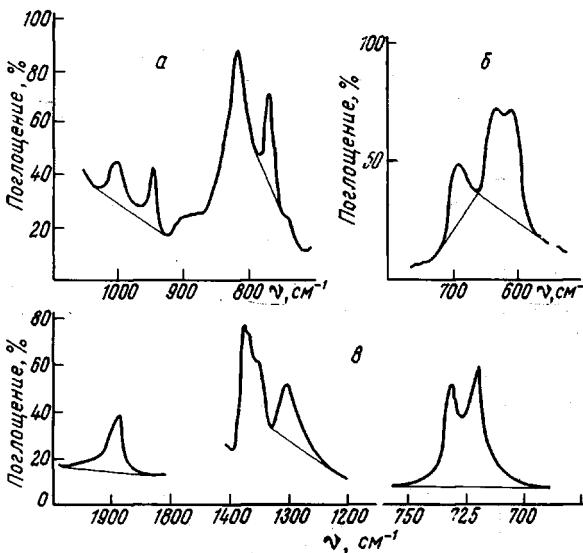


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полихлоропрена (а), поливинилхлорида (б), полиэтилена (в)

### Влияние ацетата кадмия на кристалличность полимеров

Поли- мер	Частота аналити- ческой полосы, $\text{см}^{-1}$	Частота «опорной» полосы, $\text{см}^{-1}$	Образец без добавки ацетата кадмия		Образец с до- бавкой ацетата кадмия		Способ полу- чения пленки полимера	Способ вве- дения ацета- та кадмия в полимер
			$D_1/D_2$ ***	$K, \text{ см}^{-1}$	$D_1/D_2$ ***	$K, \text{ см}^{-1}$		
ПВХ	635 *	693	$1,73 \pm 0,06$	—	$1,61 \pm 0,06$	—	Из раствора в тетрагидрофуране	В растворе
	615 **	693	$1,76 \pm 0,09$	—	$1,71 \pm 0,09$	—	То же	То же
	955 *	1002	$1,34 \pm 0,04$	—	$1,33 \pm 0,04$	—	Из раствора в хлорофор- ме	» »
ПХП	778 *	1002	$3,02 \pm 0,05$	—	$3,10 \pm 0,05$	—	То же	» »
	1890 *	—	—	$6,8 \pm 0,2$	—	$6,0 \pm 0,2$	Прессование	На валь- цах
	1305 **	—	—	$23,6 \pm 0,9$	—	$24,8 \pm 0,9$	То же	То же
	730 *	720	$0,77 \pm 0,3$	—	$0,76 \pm 0,3$	—	Из раствора в ксиоле	В растворе

\* Кристаллическая полоса. \*\* Аморфная полоса. \*\*\*  $D_1$  — оптическая плотность аналитической полосы.  $D_2$  — оптическая плотность «опорной» полосы.

Препарирование образцов проводили методом одноступенчатых угольных реплик. В качестве оттеняющего металла использовали хром. Напыление проводили в вакуумной установке ВУП-1 на скол закристаллизованного блока ПЭ. Реплику отделяли с помощью желатина, который затем растворяли в 10%-ном растворе роганистого аммония и просматривали в электронном микроскопе типа ЛЕМ-6А.

Для выяснения влияния ацетата кадмия на надмолекулярную структуру полимера было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры одного из образцов ПЭ.

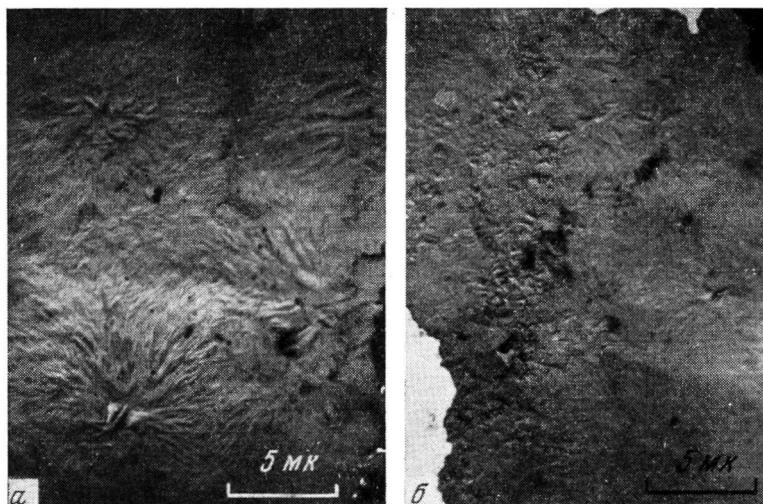


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии образцов исходного ПЭ (а) и содержащего 0,5% ацетата кадмия (б)

Электронно-микроскопические результаты для чистого ПЭ и содержащего ацетат кадмия показали, что добавка ацетата кадмия действительно приводит к уменьшению величины сферолитов (рис. 2).

Таким образом, введение в исследованные кристаллизующиеся полимеры ацетата кадмия, уменьшая размеры сферолитов, не изменяет общего содержания кристаллической части полимера.

Этот факт является, по-видимому, универсальным как в отношении природы полимера, так и метода воздействия на размеры сферолитов. Под-

тверждением первого заключения может служить произвольность выбора структурных разновидностей исследованных полимеров. Универсальность постоянства кристалличности при различных средствах воздействия на размер сферолитов подтверждается данными работы [10], в которой изменение размеров сферолитов проводили изменением скорости тепловой обработки полимеров. При этом кристалличность также оставалась неизменной.

### Выводы

1. Проведено относительное измерение пиковых интенсивностей ряда «аморфных» и «кристаллических» инфракрасных полос поглощения полимеров с различной структурой цепей до и после введения в образец зародышеобразователя кристаллов — ацетата кадмия.

2. Показано, что введение в кристаллизующиеся полимеры зародышеобразователя, уменьшая размеры сферолитов, не изменяет общего содержания кристаллической части полимера.

Ленинградский научно-исследовательский  
институт синтетического каучука

Поступила в редакцию  
11 IX 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
3. И. И. Курбанова, Диссертация, 1966.
4. К. В. Нельсон, А. Б. Кулькова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 43.
5. Ю. В. Глазковский, В. Э. Згаевский, С. П. Ручинский, Н. М. Бакарджиев, Высокомолек. соед., 8, 1472, 1966.
6. S. Krimm, C. Liang, J. Polymer Sci, 22, 95, 1956.
7. F. M. Rugg, J. Polymer Sci, 11, 1, 1953.
8. К. В. Нельсон, Н. В. Козлова, Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 53.
9. В. Н. Никитин, Е. П. Покровский, Докл. АН СССР, 95, 109, 1954.
10. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 146, 653, 1962.

УДК 66.095.26-13:661.728.85:678.746:678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЦЕТОНЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИСТИРОЛОМ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. П. Путинев, Г. Н. Зинина

В последние годы в литературе появилось большое число работ по получению привитых сополимеров целлюлозы и ее производных различными способами [1]. Однако систематические исследования продуктов привитой сополимеризации начались сравнительно недавно [2, 3]. Одним из наиболее перспективных методов исследования указанных продуктов является ИК-спектроскопия [4–6].

Целью настоящей работы является изучение методом ИК-спектроскопии продуктов привитой сополимеризации ацетосорбата (АЦС), ацетометакрилата (АМЦ) и ацетоолеата (АОЦ) целлюлозы [7–9] с полистиролом (ПС).

Синтез привитых сополимеров осуществляли путем разложения солями двухвалентного железа в присутствии стирола перекисных групп, полу-