

с непластифицированным при одной и той же степени вытяжки. Поскольку величина двойного лучепреломления ориентированного полимера в значительной степени обусловлена ориентацией его структурных элементов (в частности, цепных молекул), то наличие вышеуказанной зависимости также свидетельствует об увеличении ориентации структурных элементов полимеров по мере повышения степени вытяжки полимера и о меньшей величине ориентации в пластифицированном полимере по сравнению с непластифицированным при одной и той же степени вытяжки.

Авторы выражают благодарность И. С. Дееву, Н. И. Кондратьевой, Т. Н. Макашовой за большую помощь в проведении экспериментальной части работы.

### Выводы

1. Показано, что одноосная вытяжка полиметилметакрилата сопровождается совершенствованием и укрупнением фибрillлярных структур и их ориентацией в направлении вытяжки.

2. Ориентация структурных элементов приводит к повышению всех физико-механических свойств полимера, из которых наиболее чувствительным является разрывное удлинение при растяжении, максимальное значение которого соответствует не стадии наибольшей степени ориентации, а стадии образования макрофибрill.

3. Степень ориентации структурных элементов в пластифицированном полимере меньше, чем в непластифицированном при одной и той же степени одноосной вытяжки.

Поступила в редакцию  
7 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. Н. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962.

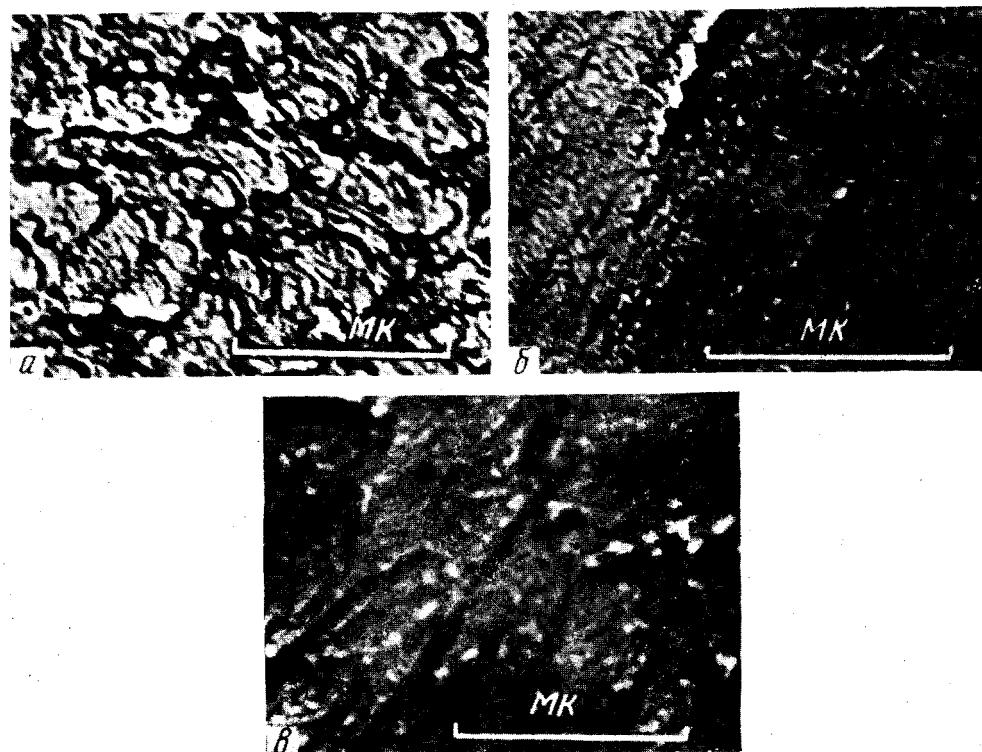
УДК 541.6:537.311

## К ИССЛЕДОВАНИЮ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА СФЕРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

*Н. Г. Подосенова, Г. П. Андрианова,  
Б. И. Сажин, [В. А. Каргин],*

В работе [1] нами установлено, что при увеличении среднего диаметра ( $D$ ) сферолитов электропроводность ( $\sigma$ ) пленок из кристаллических полимеров при постоянной степени кристалличности вначале уменьшается, при  $D \cong h$  ( $h$  — толщина пленки) проходит через минимум, далее возрастает и при  $D > 2h$  остается постоянной. Эти результаты были получены на свежеприготовленных пленках изотактических полипропилена (ПП) и полистирола (ПС), а также кристаллических политрифторхлорэтилена и полиформальдегида, в которых сферолиты были плотно упакованы. В данной работе исследовано влияние плотности упаковки сферолитов, длительного хранения пленок, термической и механической обработки пленок на зависимость  $\sigma$  —  $D$ .

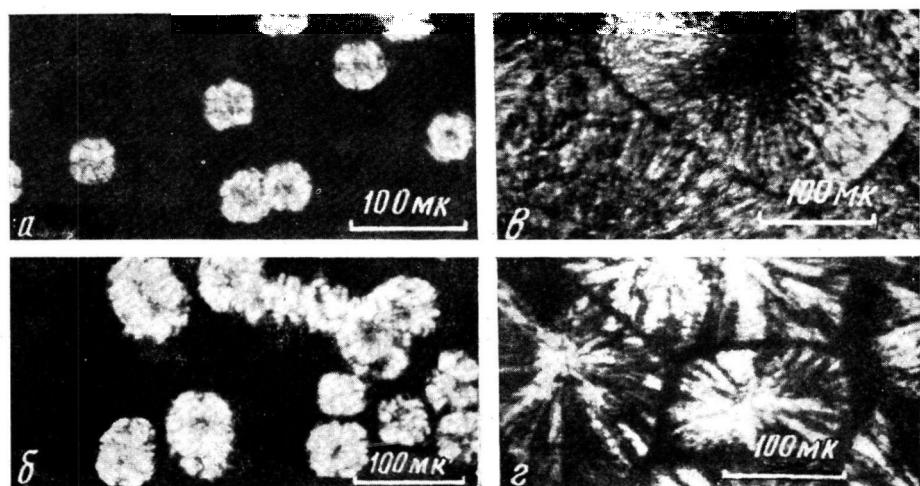
*К статье А. Н. Неверова и др.*



**Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности скола пластифицированного ПММА:**

*α — неориентированный; одноосноориентированные, λ: β — 1,53; γ — 1,96*

*К статье Н. Г. Подосеновой и др., к стр. 457*



**Рис. 1. Микрофотографии сферулитной структуры образцов ПС и ПП:**

*α, β — сферулитные структуры частично засферулитированных образцов ПС, δ, γ — сферулитные структуры образцов ПП и ПС с содержанием 3% соответствующего атактического полимера*

Использовались образцы ПП и ПС, подвергавшиеся очистке согласно [2, 3]. Пленки толщиной  $h = 50-200 \text{ мк}$  изготавливали путем прессования. Для получения образцов с различным диаметром сферолитов использовали выдержку пленки после охлаждения из расплава при фиксированной температуре. Режимы изготовления были аналогичны описанным ранее [1]. Путем вариации режимов удалось получить образцы с изолированными сферолитами, образцы с лентами сферолитов или плотно упакованными сферолитами (рис. 1, а, б, см. вкл. к стр. 455). Путем введения через раствор в ПП 3% атактического полипропилена и в ПС — 2% атактического полистирола были получены при вариации режимов изготовления пленки с разобщенными сферолитами разного диаметра (рис. 1, в, г). Величину  $\sigma$  определяли по остаточному току с среднеквадратичной погрешностью  $\pm 6 \cdot 10^{-18} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Аппаратура для измерений описана ранее [1, 4].

Из рис. 2, а следует, что в пленках с разобщенными сферолитами величина  $\sigma$  для ПП и ПС не зависит от  $D$  и при  $100^\circ$  составляет примерно  $3 \cdot 10^{-15}$  и  $3 \cdot 10^{-16} \text{ ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  соответственно.

На рис. 2, б приведены зависимости электропроводности ПП от  $D$  для свежеприготовленных образцов (кривая 1); этих же образцов после хранения в экскаторе над осушителем в течение года (кривая 4); образцов,

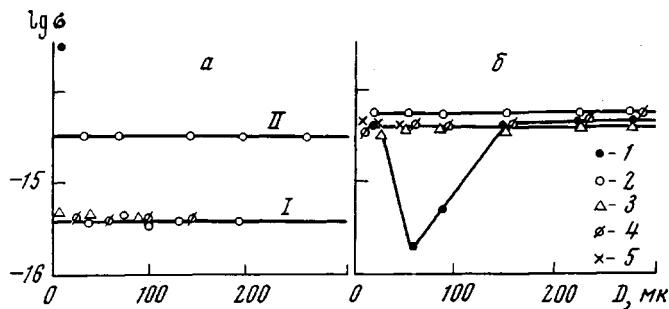


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности от диаметра сферолитов:

α — для структур с пространственно разобщенными сферолитами: I — ПС, II — ПП,  $100^\circ$ ; б — для структур ПП, подвергнутых внешним механическим и тепловым воздействиям. Образцы: 1 — исходные; 2 — измеренные под давлением  $200 \text{ кГ/см}^2$ ; 3 — подвергнутые механическому вальцеванию; 4 — прогретые при  $150^\circ$  в течение 3 час.; 5 — хранящиеся в экскаторе над осушителем 1 год

подвергавшихся нагреванию при  $150^\circ$  в течение 3 час. (кривая 5), а также образцов пленок, подвергавшихся перед измерением перегибанию (холодное вальцевание) (кривая 3) и измеренных под давлением  $200 \text{ кГ/см}^2$  (кривая 2).

Видно, что в четырех последних случаях величина  $\sigma$  не зависит от диаметра сферолитов. Следует отметить, что термообработка и механические напряжения приводят к росту дефектности пленок со сферолитной структурой [5, 6]. Минимум на кривой зависимости электропроводности пленок кристаллических полимеров от диаметра сферолитов наблюдается лишь при использовании свежеприготовленных пленок со сферолитами, примыкающими друг к другу, со сравнительно мало дефектной структурой. Недоизначность измерения  $\sigma$  при сферолитизации структуры пленок следует также из работы [7], в которой наблюдали увеличение электропроводности полипропилена при образовании сферолитов.

Таким образом, минимум электропроводности на зависимости  $\sigma — D$  наблюдается лишь в случае свежеприготовленных пленок со сферолитами сравнительно малодефектной структуры, но тесно примыкающими друг к другу.

### Выводы

Исследовано влияние межсферолитных прослоек на электропроводность пленок. Для этого были получены образцы с расстояниями между сферолитами в пределах  $0,5-300 \text{ мк}$  и средними диаметрами сферолитов

15—200 мк. Величина электропроводности, рассчитанная по остаточному току, при 100° не зависит от диаметра сферолитов изотактического полипропилена и полистирола при наличии прослоек между сферолитами.

Научно-исследовательский  
институт полимеризационных  
пластмасс

Поступила в редакцию  
12 V 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Н. Г. Подосенова, Г. П. Андрианова, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., А9, 295, 1967.
2. V. Desgeux, M. C. Spiegeleis, Bull. Soc. chim. Belg., 59, 476, 1950.
3. O. Fuchs, Z. Electrochem., 60, 229, 1956.
4. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
5. В. А. Карагин, Н. П. Павлюченко, Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, 147, 407, 1962.
6. З. П. Колосова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
7. С. Ида, Кобунси Караку, 23, 865, 1966.

УДК 541.64:678(546+86)

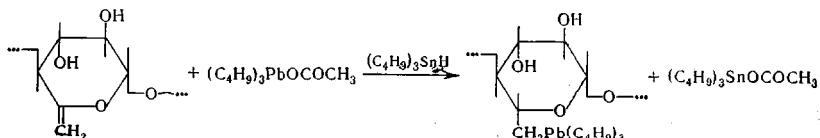
## СИНТЕЗ СВИНЕЦОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Л. А. Назарынина, О. Ю. Охлобыстин, З. А. Роговин

В последнее время уделяется большое внимание элементоорганическим производным целлюлозы [1—4]. Для синтеза элементоорганических производных целлюлозы применяются в той или иной мере все основные методы элементоорганической химии. Одним из таких методов является присоединение неорганических и элементоорганических гидридов к кратным связям. Последний метод широко использовался для синтеза полимерных элементоорганических соединений [5, 6]. Для полимерных соединений этот метод нашел применение в последнее время. Производные целлюлозы, содержащие свинецорганические группировки, до настоящего времени неизвестны. Поэтому нам казалось интересным изучить взаимодействие элементоорганических гидридов свинца с целлюлозой, содержащей кратные связи.

Синтез модифицированной целлюлозы, содержащей в элементарном звене в положении 6 триалкилсвинцовую группу, был осуществлен присоединением трибутилсвинецгидрида к 5,6-целлюзееену.

Поскольку соединения, содержащие связи Pb—H, термически нестойки, реакцию проводили по методике Ван дер Керка и сотр. [7], т. е. присоединением к двойной связи гидрида в момент его образования. Реакция проходит по схеме:



Исходный целлюзееен содержал ~22 двойных связей на 100 элементарных звеньев. При проведении реакции в абсолютном тетрагидрофуране при —20° в течение 2 час. были получены продукты, не содержащие определимых количеств олова (после сжигания с азотной кислотой). Содержа-