

Сопоставление ИК-спектров показывает, что полимеризация осуществляется в положение 1,4-*транс*, что подтверждается исчезновением полос поглощения в области 1630 и 1610  $\text{см}^{-1}$ , характерных для сопряженной двойной связи, и появлением полосы поглощения в области 967  $\text{см}^{-1}$ .

Полоса поглощения 3400  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие группы OH в мономере и полимере ОЭЭСК.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что полимеризация эфиров сорбиновой кислоты под влиянием радикальных инициаторов протекает аналогично полимеризации в присутствии бутиллития, а именно, в положение 1,4- с *транс*-конфигурацией относительно двойной связи [7].

### Экспериментальная часть

Исходные продукты. Синтез эфиров осуществляли взаимодействием соответствующих спиртов с сорбиновой кислотой по общей методике синтеза сложных эфиров [3, 5, 8]. Выход очищенных эфиров составлял 50–70% от теоретич. Для полимеризации применяли эфиры со следующими константами: МЭСК — т. кип. 70°/10  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4982; ЭЭСК — т. кип. 71°/5  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4951; ИПЭСК — т. кип. 85,5°/12  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,4841; ОЭЭСК — т. кип. 77–78° /2·10<sup>-2</sup>  $\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,5251.

Полимеризацию эфира в сорбиновой кислоте проводили в блоке в запаянных ампулах, в атмосфере аргона при 30, 80 и 130° в присутствии инициаторов ПБ, ПТБ, бензоина и ЦПК.

Полимеры очищали переосаждением из раствора в ацетоне в метиловый спирт или петролейный эфир и определяли характеристическую вязкость в вискозиметре Остwald'a.

В заключение приносим благодарность Е. Ф. Федоровой за снятие ИК-спектров.

### Выводы

Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа получены полимеры метилового, этилового, изопропилового и оксиэтилового эфиров сорбиновой кислоты. Методом ИК-спектроскопии показано, что все полимеры имеют 1,4-*транс*-структуру.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
14 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, Р. М. Минкова, С. А. Плоткина, Е. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., **59**, 638, 1967.
2. G. Natta, M. Donati, Австр. пат. 233248, 1964; РЖХим, 1965, № 8.
3. D. H. Wheeler, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3467, 1948.
4. P. Sigwalt, Bull. Soc. Chim. France, 1959, 64.
5. Герм. пат. 389086, 1924; Chem. Zbl., 1, 1717, 1924.
6. R. Fujio, H. Sato, T. Tsuruto, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., **69**, 2315, 1966.
7. G. Natta, M. Faginna, Chimica e industria, **42**, 1361, 1960.
8. Франц. пат. 1332149, 1963, Chem. Abstrs, **60**, 413, 1964.

УДК 541.64:539.124

### ПРИМЕНЕНИЕ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТУДНЕЙ

*C. П. Папков, Ю. Ф. Щетнев, М. М. Иовлева,  
С. И. Бандурян*

В ранее опубликованной работе [1] были приведены сведения об электронно-микроскопической картине студня диацетата целлюлозы (ДАЦ) в бензиловом спирте (БС). Этот студень при электронно-микроскопическом просмотре на УЭМВ-100Б как во «влажном», так и в сухом состоянии

*К статье С. П. Папкова и др.*

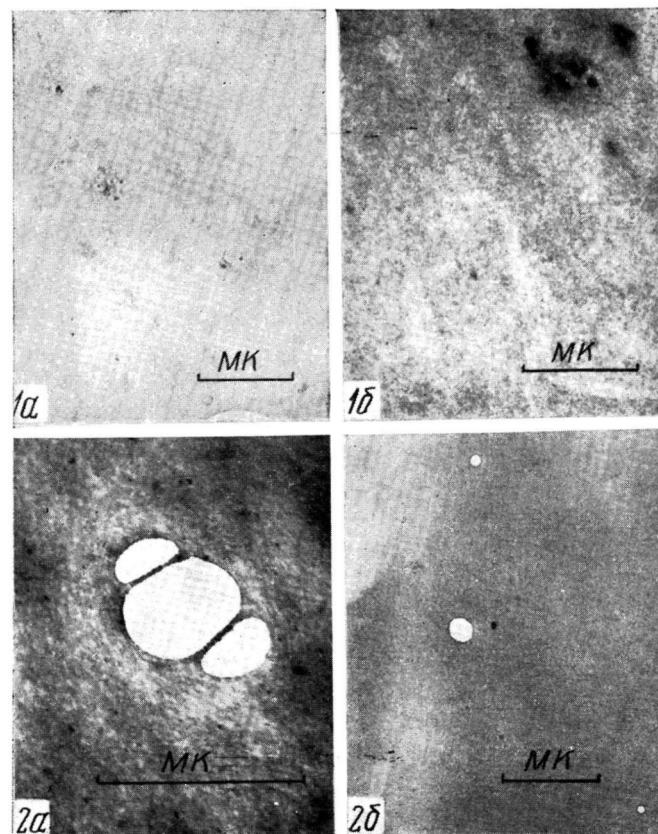


Рис. 1. 10%-ный студень желатины в воде при энергии электронов 75 (а) и 6 кв (б)

Рис. 2. 4%-ный студень диацетата целлюлозы в бензиловом спирте при энергии электронов 6 (а) и 75 кв (б)

представлял собой однородную гомогенную систему и не обнаруживал заметной гетерогенности в структуре. Учитывая, что в указанном студне во времени протекает синерезис и что в видимом свете он опалесцирует, было высказано предположение, что такой студень является псевдогомогенным вследствие малых по размеру элементов фаз, незначительно отличающихся по электронной плотности и имеющих поэтому слабый контраст.

Это предположение, как нам представляется, можно проверить экспериментально, используя медленные электроны, т. е. низковольтную микроскопию [2], позволяющую просматривать структуру малоконтрастных объектов.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве объектов исследования были выбраны студни ДАЦ в БС и желатины в воде. Студень желатины взят как однотипный со студнем ДАЦ—БС. Оба студня возникают в результате изменения температуры раствора без изменения состава растворителя.

Приготовление объектов для электронно-микроскопического исследования осуществляли по методике, использованной в работе [1]. Эта методика сводится к получению тонкого слоя студня из капли раствора, растекшейся на поверхности жидкости, которая не смешивается с раствором и, имея температуру более низкую, чем раствор, вызывает температурное застудневание указанного слоя. Подробности относительно приготовления объектов ДАЦ—БС были приведены в [1], здесь необходимо лишь указать условия получения студней из желатины. Каплю 5- или 10%-ного раствора желатины в дистиллированной воде, нагретого до 40 или 90° (в соответствии с указанными концентрациями), наносили на поверхность дистиллированной воды, имеющей температуру 5—6°. Капля растекается, и тонкий слой застудневает. Студень вылавливали на опорные сетки без пленки-подложки, и серия таких объектов была просмотрена в электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 75 кэ как в газовой микрокамере, так и без нее.

Желатиновый студень аналогично ДАЦ—БС в указанных условиях представлял псевдогомогенную систему (рис. 1, а). Таким образом, сходство студней ДАЦ—БС и желатина — вода не ограничивается внешними условиями их образования, о чем упоминалось выше, а проявляется в однотипном псевдогомогенном характере электронно-микроскопической картины этих объектов в отличие от гетерогенной картины многочисленных студнеобразных систем, возникающих при изменении состава растворителя.

Тонкие слои студней ДАЦ—БС и желатина — вода были подробно просмотрены на микроскопе ЭМ-7, имеющем объектив с промежуточным замедлением электронов и позволяющим изменять энергию электронов в области расположения объекта от 2 до 15 кэ.

Из рис. 2, а отчетливо видно, что студень ДАЦ—БС является структурно-гетерогенным, т. е. в нем чередуются участки, имеющие большую и меньшую электронную плотность. Отличие плотностей незначительное, но достаточное, чтобы оно проявилось при электронно-микроскопическом наблюдении в низковольтном микроскопе. После наблюдения в низковольтном микроскопе объекты снова были просмотрены при ускоряющем напряжении 80 кэ, при этом воспроизводилась картина псевдогомогенной структуры, и никаких структурных изменений в объекте в результате действия медленных электронов замечено не было.

На рис. 1, б приведена микрофотография студня желатины в воде при энергии электронов 6 кэ. В этих условиях студень желатины в воде, как и студень ДАЦ—БС, просматривается как гетерогенный, и оба студня имеют принципиально одинаковый характер. Обращает на себя внимание тот факт, что гетерогенность обусловлена участками малых размеров — порядка 100—150 Å, которые достаточно равномерно распределены и имеют слабый контраст даже на изображении, которое формируют медленные электроны. Поэтому в случае обычно применяемых напряжений такие объекты должны просматриваться как гомогенные.

Просмотр объекта с помощью медленных электронов происходит после предварительного удаления растворителя в колонне микроскопа. Процесс сушки вызывает определенные изменения в структуре. Однако, учитывая данные работы [3], можно предположить, что удаление растворителя из студня в условиях нормальной температуры должно приводить не к появлению структурной гетерогенности, а к ее исчезновению. Кроме того, эксперименты, в которых была использована газовая микрокамера [1], показали, что если удаление растворителя происходит из студня, строение которого жестко фиксировано опорной сеткой, то заметных структурных изменений, в частности переходов от гомогенной к гетерогенной системе или наоборот, не происходит.

Принимая во внимание указанные моменты, можно считать, что гетерогенность в студнях ДАЦ—БС, желатина—вода отражает реальную картину их строения.

Полученные данные являются дополнительным подтверждением представлений о студнях, как о системах с незавершенным фазовым разделением, которое в различных студнях в соответствии с различным характером фазовых диаграмм может иметь разную «степень завершенности» и, следовательно, может приводить к образованию элементов фаз, размеры которых изменяются в широком диапазоне. В предельном случае эти размеры, по-видимому, близки к размерам флуктуационных образований и поэтому в таких студнях трудно обнаружить гетерогенность, если не обеспечить необходимые условия для ее проявления.

Авторы выражают благодарность Г. А. Михелевой за интерес, проявленный к данной работе.

## Выводы

1. Для электронно-микроскопического наблюдения структуры студней диацетата целлюлозы в бензиловом спирте и желатины в воде применены медленные электроны.

2. Показано, что студни, которые можно считать псевдогомогенными, по данным электронной микроскопии с обычно применяемым ускоряющим напряжением 50—75 кв, при энергии электронов 6—15 кв обнаруживают отчетливую гетерогенность в структуре.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut искусственного волокна

Поступила в редакцию  
2 IV 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. И о в л е в а, С. И. Б а н д у р я н, С. П. П а п к о в, Высокомолек. соед., Б10, 166, 1968.
2. В. Н. В е р ц н е р, Ю. Ф. Щ е т н е в, VI Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, изд-во «Наука», 1969; Изв. АН СССР, Отд. физ. н., 1968, 923.
3. A. G r ö b e, H. G e n s r i c h, Faserforsch. und Textiltechn., 20, 118, 1969.