

аморфизующих полимер в твердом состоянии (рисунок). Таким образом, соли, которые по-разному модифицируют структуру твердого полиамида, оказывают существенное влияние на свойства расплава полимера.

ИК-спектроскопические исследования показали [1], что соли, в присутствии которых возрастает текучесть расплава полимера, взаимодействуют с амидной группой путем образования соединений типа «хелатных». Соли, повышающие вязкость расплава полиамида, взаимодействуют с амидной группой полимера путем образования водородной связи между амидной группой и π-электронным облаком группы CN.

Из изложенного становится ясным, что изменение вязкости расплава полиамида в присутствии исследуемых солей обусловлено сложными химическими и структурными физическими процессами, протекающими на молекулярном и надмолекулярном уровнях, т. е. обусловлено как образованием комплексов соли с амидной группой полиамида, так и изменением в их присутствии надмолекулярной структуры полимера.

Полученные результаты являются первой попыткой оценить влияние малых количеств структурообразователей на свойства расплава полиамида, которые не только физически, но и химически взаимодействуют с полимером.

Т. И. Соголова, В. А. Воротникова, Г. В. Виноградов

Поступило в редакцию
30 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт, В. А. Воротникова, Н. А. Словохотова, Высокомолек. соед., А13, 1779, 1971.

УДК 541.64 : 539.107

ГЕНЕРИРОВАНИЕ И ДИАГНОСТИКА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы обнаружили, что осаждение некристаллизующихся полиметакрилатов из растворов и полимеризатов сопровождается формированием ближнего порядка, зависящего от условий и структуры полимера и проявляющегося в ИК-спектре в расщеплении и ширине полосы валентного колебания C = O.

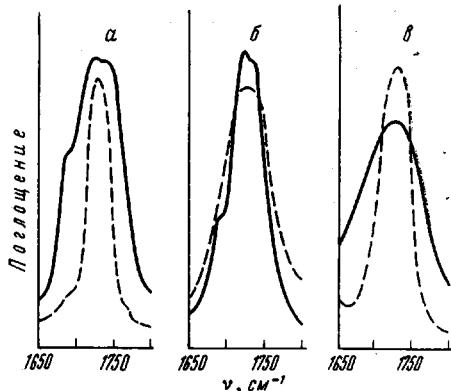
Расщепление полос на отдельные компоненты передко наблюдается в кристаллических полимерах, где оно обусловлено строго определенной величиной взаимодействия атомных групп вследствие жесткой фиксации их в решетке. Спектры же аморфных полимеров обычно имеют широкие бесструктурные полосы, обусловленные широким набором ориентаций и взаимодействий атомных групп.

Исследование спектров атактического полиметилметакрилата, высаженного из бензольных растворов выпариванием бензола и осаждением этанолом или гептаном, показало, что в последних случаях полоса колебания C=O состоит из трех компонент (рисунок, а). Центральная компонента совпадает с одиночной полосой, наблюдавшейся в полимере, осажденном выпариванием бензола и, очевидно, обусловлена колебаниями групп C=O в изотропных силовых полях. Наличие двух других компонент указывает, что наряду с такими группами при осаждении полимера в этаноле и гептане возникает вполне определенный тип преимущественной взаимной ориентации карбонильных групп.

Сильное взаимодействие таких ассоциированных групп приводит к расщеплению колебания $\text{C}=\text{O}$ на симметричное (1680 см^{-1}) и антисимметричное (1740 см^{-1}). Прямыми подтверждением того, что это расщепление обусловлено близким порядком групп $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$, служит сходство

ИК-спектры полимеров в области валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ (спектрофотометр Перкин — Элмер 325; спектральная ширина щели 1 см^{-1} ; образцы в виде суспензии в вазелиновом масле):

a — полиметилметакрилат, осажденный из бензольных растворов этанолом и гептаном (сплошная линия) и выпариванием бензола (пунктир); *b* — поли- ϵ -капролактон в кристаллическом (сплошная линия) и расплавленном (пунктир) состояниях; *c* — сетчатый полимер диметакрилата триэтиленгликоля, синтезированный в 50%-ных растворах в этаноле (сплошная линия) и бензоле (пунктир)



спектров полиметилметакрилата и высококристаллического поли- ϵ -капро-

лактона ($-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)_n, в котором расщепление однозначно связано с взаимодействием этих групп в решетке (ср. рисунок, *a* и *b*).

В случае сетчатого полимера диметакрилата триэтиленгликоля, синтезированного в среде этанола, расщепления полосы $\text{C}=\text{O}$ не обнаружено, однако она заметно уширена по сравнению с полимером, синтезированным в среде бензола (рисунок, *c*). По-видимому, густая сетка химических связей препятствует образованию преимущественного типа ориентации карбонильных групп, и полимер, синтезированный в этаноле, отличается лишь большей неоднородностью локальных силовых полей.

*B. П. Рощупкин, Т. К. Гончаров, З. А. Карапетян,
Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Г. В. Королев*

Поступило в редакцию
21 I 1972

УДК 541.64 : 542.65

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОДЛОЖКИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно [1—5], что особенности процессов, происходящих в граничных (приповерхностных) слоях полимеров, определяются двумя факторами: чисто геометрическим ограничением пространства, доступного для перемещения структурных единиц полимера, и межмолекулярным взаимодействием подложки с макромолекулами полимера.

С целью выяснения, какой из этих факторов превалирует при кристаллизации в пристенных слоях полимеров, нами изучена кристаллизация