

ванного мономера, что дает основание предполагать, что процесс эмульсионной полимеризации происходит в дискретных частицах, образовавшихся при эмульгировании мономера.

Поступило в редакцию
11 XII 1972

С. С. Мнацаканов, С. Г. Рогова,
В. Т. Ширинян, С. С. Иванчев,
М. Э. Розенберг

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 5.
2. F. W. Billmeyer, Physical properties of polymers, New York — London, 1962.

УДК 541.64 : 539.2

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ НАДМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

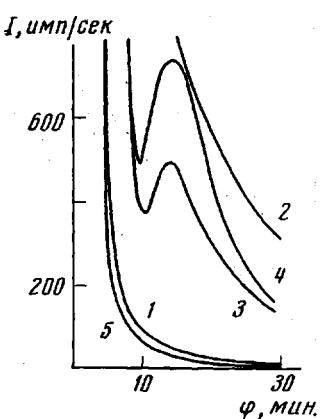
Нами обнаружено существование регулярной надмолекулярной структуры у аморфного полимера — атактического поливинилацетата, полученного полимеризацией в блоке. Концентрацию инициатора (перекись бензоила) варьировали в пределах от 0,05 до 3,0%; молекулярные веса полимеров были $3 \cdot 10^5$; $6 \cdot 10^5$; $1,5 \cdot 10^6$ и $2 \cdot 10^6$. После переосаждения полимера водой из раствора в ацетоне выпариванием готовили пленки толщиной $\sim 0,1$ мм. Остатки растворителя удаляли длительным вакуумированием.

На приборе КРМ-1, снабженном специально изготовленной термокамерой, изучали температурную зависимость малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Исследовали как исходные изотропные пленки, так и предварительно подвергнутые небольшой (до 10—30%) одноосной вытяжке при температурах ниже стеклования (36°). Для этого пленки растягивали со скоростью 3—5% /мин. в специальном устройстве. Угловое распределение малоуглового рассеяния рентгеновых лучей определяли как в плоскости, содержащей направление вытяжки, так и в плоскости, перпендикулярной ему.

У изотропных пленок наблюдало слабое диффузное рассеяние, симметричное по отношению к нормали плоскости пленки.

В растянутых пленках интенсивность рассеяния в плоскости, содержащей направление вытяжки, заметно возрастила, но сохраняла свой диффузный характер, монотонно падая с увеличением угла $\phi = 2\theta$ (рисунок, кривая 2).

Совершенно иной ход имело малоугловое рассеяние рентгеновых лучей в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения. Начиная с весьма небольших степеней вытяжки 3—5% (кривая 3), на диаграмме появляется малоугловая рефлекс, интенсивность которого при дальнейшем деформировании пленок значительно увеличивалась (кривая 4). Большой период, соответствующий этому дискретному рассеянию, лежал в пределах 150—250 Å.



Кривые зависимости малоуглового рассеяния рентгеновых лучей от угла $\phi = 2\theta$:

1—изотропный образец; 2—рассечение в плоскости, параллельной направлению растяжения, у пленки, растянутой на 15% при 18° ; 3—рассечение в плоскости, перпендикулярной направлению растяжения, у пленки, растянутой на 5 и 4—15% при 18° ; 5— тот же образец после отжига при 35° .

На диаграмме появляется малоугловая рефлекс, интенсивность которой при дальнейшем деформировании пленок значительно увеличивалась (кривая 4). Большой период, соответствующий этому дискретному рассеянию, лежал в пределах 150—250 Å.

При повышении температуры съемки кривых рассеяния большой период сохранялся вплоть до достижения 32–35°. При переходе полимера в высокоэластическое состояние рефлекс исчезал, рассеяние приобретало диффузный характер и значительно уменьшалось в интенсивности (кривая 5).

Обнаруженная нами картина малоуглового рассеяния рентгеновых лучей существенно отличается от полученной на ориентированных кристаллических полимерах [1, 2]. В нашем случае большой период характеризует регулярность структуры полимера не в направлении растяжения, как у кристаллических полимеров, но в направлении, перпендикулярном ему. Это, видимо, обусловлено проявлением регулярной фибриллярности поливинилацетата, подобной той, которая была обнаружена в отдельных случаях у сильно вытянутых вискозных волокон [3].

Поступило в редакцию
18 V 1973

Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович,
Е. В. Кувшинский

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hess, H. Mahl, E. Gütter, *Kolloid-Z.*, **155**, 1, 1957.
2. М. А. Гезалов, В. С. Куксенко, А. И. Слуцкер, *Физика твердого тела*, **12**, 100, 1970.
3. D. Heikens, P. H. Hermans, A. Weidinger, *Nature*, **170**, 369, 1952;
A. N. I. Heyn, *Nature*, **172**, 1000, 1953.

УДК 541.64 : 539.211

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ РАСПЛАВОВ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ПОЛИОКСИЭТИЛЕНА

Нами исследовано методом Вильгельми [1] поверхностное натяжение γ при 80° узких фракций * полиоксиэтилена (ПОЭ) со среднечисленными молекулярными весами 400, 830, 1000, 2000 и 6000. Точность определения γ была ~0,3%.

Полученные результаты приведены на рисунке, из которого видно, что в отличие от постулируемого [2] монотонного повышания γ с ростом молекулярного веса полимера экспериментальная кривая проходит через широкий минимум вблизи $M_n=3000$, после которого γ проявляет тенденцию к дальнейшему возрастанию. Сходные результаты были получены нами ранее [3] при исследовании олигомеров диэтилэнгликольадипината (ОДА).

Обнаруженная аномалия свидетельствует о резком понижении плотности упаковки макромолекул в поверхностном слое при достижении некоторой характерной для данного полимера области молекулярных весов, после которой плотность упаковки снова начинает возрастать. Легко видеть, что это явление не может быть удовлетворительно объяснено межмолекулярными эффектами типа агрегации соседних молекул в «пачки» [4], поскольку в этом случае следовало бы ожидать монотонного повы-

* Образцы для исследований были любезно предоставлены Ю. К. Годовским.