

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

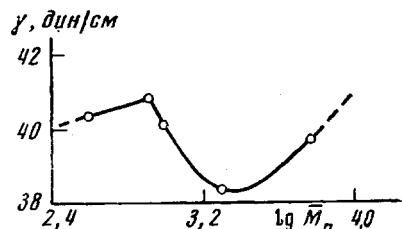
Нами исследовано методом Вильгельми [1] поверхностное натяжение γ при 80° узких фракций * полиоксиэтилена (ПОЭ) со среднечисленными молекулярными весами 400, 830, 1000, 2000 и 6000. Точность определения γ была ~0,3%.

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.

шения поверхностного натяжения (т. е. плотности упаковки макромолекул) с увеличением длины цепи. Более реальным является, по нашему мнению, предположение о внутримолекулярном конформационном эффекте, связанном с переходом макромолекул из вытянутой в складчатую конформацию. Тогда аномально низкие значения плотности молекулярной упаковки можно объяснить появлением в системе большого числа перегибов цепей (петель), играющих роль локальных дефектов упаковки. Повышение плотности упаковки при дальнейшем увеличении молекулярного веса, очевидно, свидетельствует о возрастании размеров областей ближнего порядка в складчатых образованиях. Эти представления хорошо согласуются с данными



Зависимость поверхностного натяжения при 80° от молекулярного веса фракций ПОЭ

работы [5], согласно которым складывание макромолекул ПОЭ при кристаллизации из расплава также происходит в области молекулярных весов 2000–4000. Принимая во внимание, что подобный характер зависимости γ от \bar{M}_n имеет место и для некристаллизующихся образцов ОДА [3], можно сделать вывод о том, что складывание цепей является характерной особенностью как кристаллизующихся, так и некристаллизующихся линейных полимеров в аморфном состоянии [6].

Поступило в редакцию
28 V 1973

Ю. С. Липатов, А. П. Лободина,
В. К. Майструк, В. П. Привалко,
А. Е. Файнерман

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. М. Кулик, Л. Н. Вологина, Коллодн. ж., 32, 620, 1970.
2. G. L. Gaines, Jr., Polymer Engng and Sci., 12, 1, 1972.
3. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. К. Майструк, Докл. АН ССР, 178, 1129, 1968.
4. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», 1967.
5. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., Б13, 637, 1971.
6. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б15, 381, 1973.

УДК 541.64 : 547.322

ОБРАЩЕНИЕ ЛАТЕКСА В ПРОЦЕССЕ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

Обычно при изучении процесса полимеризации винильных мономеров в эмульсии закономерно образование жидкого латекса. В этом случае латекс представляет собой коллоидную систему типа полимер – вода, где полимер – дисперсная фаза, вода – дисперсионная среда. Нами при изучении радиационно-инициированной эмульсионной полимеризации винилхлорида при концентрациях анионогенного поверхностно-активного вещества (например, эмульгатора К-30) значительно ниже критической концентрации мицелообразования (0,01 вес. %) при подпитке реакционной смеси мономером из газовой фазы и скорости перемешивания более