

Обработка данных в логарифмических координатах показала, что отклонения вязкости между кривыми течения полимерных систем, определяющими предельные значения молекулярной неоднородности (кривые I и III), являются линейной функцией приведенной скорости деформации

$$\lg \frac{\eta_{\text{пр}}}{\eta'_{\text{пр}}} = 0,14 \lg D_{\text{пр}} - 0,28,$$

где $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость, вычисленная для данного приведенного градиента скорости сдвига $D_{\text{пр}}$ по универсальной характеристике; $\eta'_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость, вычисленная для данного приведенного градиента скорости сдвига $D_{\text{пр}}$ по обобщенной кривой для растворов СКТ в ньютоновских ПМС-жидкостях.

Последняя зависимость, справедливая в области псевдопластического течения рассматриваемых систем, позволяет оценивать вязкости растворов диметилсиликсанового каучука в любой низкомолекулярной ПМС-жидкости в широком диапазоне скоростей деформации, исходя из обобщенной температурно-инвариантной зависимости и номинального значения вязкости раствора.

Поступила в редакцию
25 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Иванова, А. М. Прибытко, И. И. Скороходов, Высокомолек. соед., **Б11**, 1012, 1969.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Н. В. Прозоровская, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, **154**, 890, 1964.
3. А. Й. Ваггу, J. Appl. Phys., **17**, 1020, 1946.

УДК 541.64 : 539.2 : 547.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА

В. В. Миromанов, Д. Н. Борт, В. П. Лебедев

Характерной особенностью гетерогенной свободно-радикальной полимеризации является выделение во время полимеризации частиц новой полимерной фазы, структура которых может определять дальнейшие свойства полимерного материала.

Одним из возможных путей направленного изменения структуры полимера, возникающей в процессе полимеризации, является введение в реакционную среду кристаллов низкомолекулярных веществ, поверхность которых способна вызывать эпитаксиальное развитие полимерных структур.

В качестве объектов исследования были выбраны поливинилиденхлорид (ПВДХ), структура полимеризатов которого при отсутствии низкомолекулярных добавок была изучена ранее [1], и монокристаллы NaCl, способные вызывать на своей поверхности ориентированную кристаллизацию ПВДХ из разбавленных растворов [2].

Экспериментальная часть

Полимеризацию винилиденхлорида (ВДХ) проводили при 80° в специальной стеклянной ампуле, позволяющей получать свежесколотые плоскости кристаллов NaCl непосредственно в резионной среде на различных стадиях превращения. Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты. Кислород из реакционной системы удаляли на вакуумной установке обычным способом. Первый кристалл NaCl разламывали после появления видимой опалесценции полимеризата, а последующие — через 2–10 мин. после начала полимеризации. Затем ампулу, охлажденную до -75° , вскрывали, кристаллы NaCl промывали в чистом ВДХ от осевшего полимера, образованного вдали от их поверхности, и высушивали. На места сколов под углом 45° напыляли платиново-угольный слой. Приготовленные таким способом образцы просматривали в электронном микроскопе УМВ-100В. Ускоряющее напряжение в режимах микроскопии и дифракции 75 кв . Часть электронограмм была снята в горизонтальном электронографе ЭГ-1 при напряжении 40 кв .

Результаты и их обсуждение

Полимер, образовавшийся на кристаллах NaCl в течение 0,5 мин. от начала полимеризации (рис. 1, *a*), сформировался в виде палочкообразных структур, длиной $0,1$ – $0,3$ и шириной $0,05$ – $0,1 \text{ мкм}$ и расположенных преимущественно в двух взаимно перпендикулярных направлениях под углом 45° к плоскостям спайности кристалла NaCl. Кроме палочкообразных структур, на электронной микрофотографии видны мелкие бесформенные образования, их размеры в направлении, перпендикулярном плоскости снимка, значительно меньше размеров палочкообразных структур в том же направлении.

На снимках препаратов, соответствующих временам полимеризации от 0,5 до 10 мин. (рис. 1, *b*–*г*), хорошо прослеживаются контрастные полосы, образующие местами сплошную темную сетку с прямоугольными ячейками. Ширина полос достигает $0,3$, длина — более 1 мкм , высота часто пре- восходит ширину в два — три раза. (Для определения высоты наблюдавшихся структур точное значение угла напыления оттеняющего металла устанавливали по длине тени от сферических частиц — см. фрагмент 1 на рис. 1, *в*.) Полосы сетки имеют такую же ориентацию, что и палочкообразные структуры. На рис. 1, *в* отчетливо видны пластинчатые структуры. Их размеры в плоскости снимка достигают 1 мкм , толщина 200 – 300 \AA .

При внимательном рассмотрении рис. 1, *в* можно заметить преимущественную ориентацию, проявляющуюся в примерно параллельном расположении краев пластин (для сравнения — фрагменты 2 и 3 на рис. 1, *в*).

Анализ электронограмм с тех же препаратов, с которых получены снимки, приведенные на рис. 1, подтвердил, что все рассмотренные выше морфологические образования являются структурами ПВДХ, а не случайными примесями. Было обнаружено, что двум типам морфологических структур соответствуют два типа текстур. На рис. 2, *а* приведена электронограмма субстрата, изображенного на рис. 1, *а*. Наблюдаемые рефлексы соответствуют *okl*-проекции моноклинной ячейки ПВДХ с параметрами (\AA) $a = 22,54$, $b = 4,68$ (ось цепи), $c = 12,53$; $\beta = 84^\circ 10'$ [2, 3], причем оси *b* и *c* решетки ПВДХ ориентированы вдоль направлений (110) NaCl. Так как вдоль нормали базисной плоскости располагается ось a^* обратной решетки, такая текстура может быть названа мозаичной a^* -текстурой [2]. Этот тип текстуры характеризуется высокой степенью ориентации — угол дисперсии кристаллов в базисной плоскости $\sim 5^\circ$.

Дифракционная картина от полимерного слоя с преобладанием образований пластинчатой формы приведена на рис. 1, *б*. Наблюдаемые дугообразные рефлексы индицируются как *hol*-рефлексы ПВДХ. При этом выявляется преимущественная ориентация осей *a* и *c* (с дисперсией 30 – 50°) также вдоль направлений (110) кристалла NaCl. Третья ось решетки, совпадающая с осью цепи, направлена перпендикулярно поверхности NaCl, поэтому такая текстура может быть названа мозаичной *b*-текстурой.

Чаще наблюдаются электронограммы с наложением дифракционных картин от кристаллов обеих текстур (рис. 1, б). Кроме того, на всех электронограммах присутствуют кольцеобразные *hol*-рефлексы аксиальной *b*-текстуры ПВДХ. Этот вид текстуры не обусловлен эпитаксией и имеет место в тонких слоях ПВДХ любого происхождения [1, 2].

Таким образом, совместный анализ снимков и электронограмм эпитаксиальных структур, возникающих при полимеризации ВДХ, показал, что палочкообразные и пластинчатые образования имеют одинаковое строение.

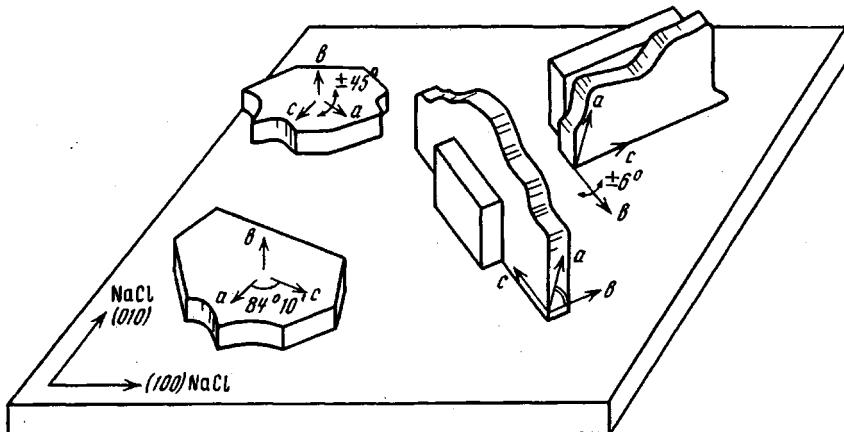


Рис. 3. Схематическое изображение кристаллов ПВДХ, образованных на субстрате NaCl в виде двух типов текстур

ние. И те и другие представляют собой пластинчатые кристаллы ПВДХ, различным образом ориентированные относительно поверхности кристалла подложки. В мозаичной *b*-текстуре ламелли кристаллов ПВДХ ориентированы своей плоскостью параллельно плоскости кристалла-подложки. По мере роста кристаллов при увеличении времени полимеризации более отчетливо начинает проявляться огранка ламелей, характеризующаяся обычно прямоугольной формой. Тот факт, что эти грани обнаруживают преимущественную ориентацию в том же направлении, что и оси *a* и *b*, показывают, что гранями роста, по-видимому, являются плоскости (100) и (010).

При образовании мозаичной *a**-текстуры ПВДХ ламелли ориентированы торцами к поверхности кристалла-подложки и поэтому обнаруживаются на снимках в виде палочкообразных структур. Такая ориентация кристаллов приводит к тому, что с увеличением времени полимеризации рост их происходит относительно равномерно во всех трех измерениях, а не преимущественно в двух, как это обычно имеет место в случае пластинчатых кристаллов. На снимках это выражается в увеличении ширины, длины и контрастности первоначальных палочкообразных структур. Схематически оба типа текстур изображены на рис. 3.

В настоящее время не представляется возможности указать механизм возникновения двух типов эпитаксиальных текстур при полимеризации ВДХ. Во всяком случае геометрическое подобие кристаллографических параметров полимера и субстрата в направлении осей ориентации не наблюдается.

$\text{NaCl } d(110) = 3,988 \text{ \AA}$ [4]; ПВДХ, мозаичная *a**-текстура $d(010) = 4,68 \text{ \AA}$, $d(001) = 12,47 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, мозаичная *b*-текстура — $d(100) = 22,43 \text{ \AA}$, $d(001) = 12,47 \text{ \AA}$, $\beta = 84^\circ 10'$.

Возникновение двух типов эпитаксиальных текстур ПВДХ во время полимеризации вблизи свежих сколов NaCl вместо одного для случая кристаллизации из раствора [2] указывает на специфичность условий

кристаллизации во время протекания процесса полимеризации. Эта специфичность может заключаться, например, в возможности построения кристаллов из растущих цепей во время полимеризации.

Поступила в редакцию:
26 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

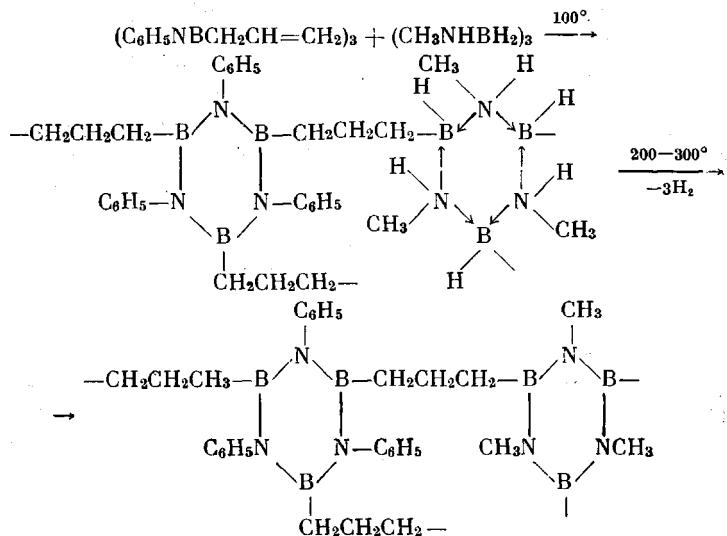
1. Д. Н. Борт, И. В. Вишневская, Высокомолек. соед., А13, 1950, 1971.
2. В. П. Лебедев, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., А15, 2314, 1973.
3. S. Nagita, Kobunsi Kagaku, 16, 757, 1959.
4. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Физматгиз, 1961.

УДК 541.64 : 547.344

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ПОЛИБОРАЗОЛОВ

В. А. Замятина, В. В. Коршак, Н. М. Гнутова

Продолжая наши исследования в области синтеза полиборазолов методом полиприсоединения 1,3,5-trimетилциклотриборазана к олефинам и диенам с последующим дегидрированием [1, 2], в данной работе мы выбрали объектом гидроборирования 1,3,5-трифенил-2,4,6-триаллилборазол.



Последовательность ступеней синтеза обязательна, так как преждевременное превращение 1,3,5-trimетилциклотриборазана в боразол исключает его взаимодействие с двойными связями N-трифенил-B-триаллилборазола.

Макромолекулы синтезированного полимера построены из чередующихся N-фенил- и N-метилзамещенных боразольных циклов, соединенных trimetilenовыми звеньями.

Полученный при соблюдении указанных условий полимер по элементному составу соответствовал приведенной формуле. Он имел температуру