

цессе восстановления структуры эластомера. По увеличению  $D$  серы в вальцованным ПИ при хранении можно судить о степени приближения структуры эластомера к равновесию и о характере происходящих при этом процессов.

Б. С. Гришин, И. А. Тугорский,  
И. С. Юровская, Хунь Куанг Хоу

Поступило в редакцию  
14 III 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

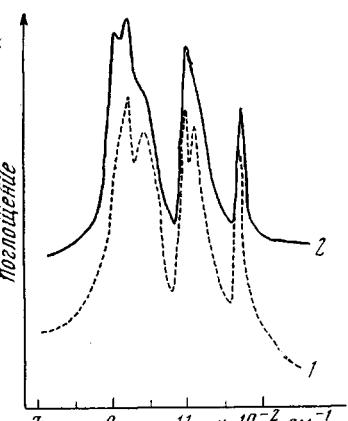
1. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, Е. Э. Потапов, Высокомолек. соед., A16, 130, 1974.

УДК 541.64:539.199:546.32

### ИЗМЕНЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Олейник и Ениколопян [1] установили, что полосы 930, 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре особенно чувствительны к конформационному состоянию ПОМ. Они показали, что, вероятно, существует некоторая критическая длина порядка 7–8 оксиметиленовых звеньев в непрерывном *гош*-конформационном состоянии, выше которой в ИК-спектре появляется полоса  $903 \text{ см}^{-1}$ , и с увеличением длины непрерывных спиральных сегментов ее интенсивность повышается. Полосы 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  были отнесены к валентным колебаниям СОС в *транс*-конформации.

Нами [2], а также и другими авторами [3] ранее было показано, что интенсивность этих полос существенно зависит от условий полимеризации. Мы получили [4] полимер с высокой концентрацией *транс*-конформационных дефектов в спиральных цепях ( $903 \text{ см}^{-1}$  — слабая, 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  — сильные) катионной полимеризацией триоксана в растворе в нитробензоле в условиях последовательной полимеризации и кристаллизации (рисунок, кривая 1) — это спектр, снятый с порошкообразного полимера в виде суспензии в вазелиновом масле или в тонком слое между двумя таблетками КВг. При прессовании того же полимера в таблетках с КВг под давлением  $10\,000 \text{ кГ/см}^2$  сильные полосы 985 и  $1130 \text{ см}^{-1}$  переходят в слабые плечи, и появляется интенсивная полоса



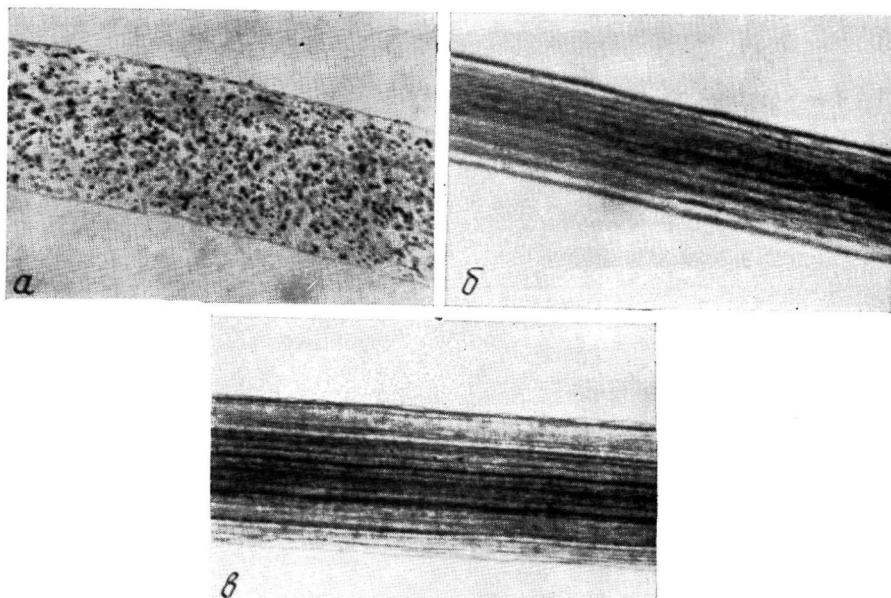
ИК-спектры ПОМ:

1 — в вазелиновом масле или в тонком слое между двумя таблетками из КВг; 2 — таблетки из КВг

$903 \text{ см}^{-1}$  (рисунок, кривая 2). Очевидно, эти изменения в спектре обусловлены реорганизацией полимера в твердой фазе. Согласно перечисленным выше исследованиям [1], эта реорганизация связана с конформационным изменением, при котором *гош*-конформационная упорядоченность ПОМ повышается за счет уменьшения концентрации *транс*-конформационных дефектов в спиральности цепей.

Интересно отметить, что при прессовании образца ПОМ под тем же давлением без КВг и последующем снятии спектров в вазелиновом масле конформационно чувствительные полосы также претерпевают изменения.

*К статье В. Д. Фихмана, Л. С. Красильникова*



Микрофотографии волокон из смесей ПВХ и СФ составов 97 : 3 (a), 50 : 50 (б, в), подвергнутых травлению циклогексаноном (a, б) и серной кислотой (в)

*К статье Е. М. Готлиб и др., к стр. 793*

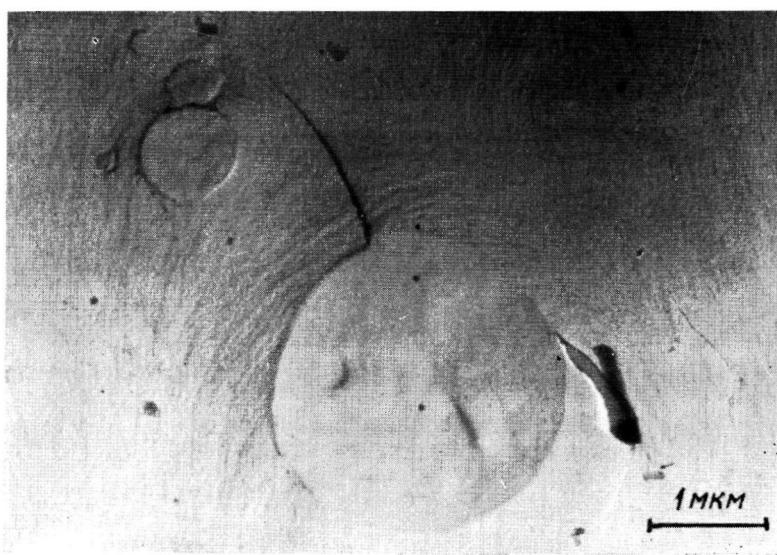


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок поверхности скола эпоксидной композиции, содержащей 20 вес. ч. СКД (увеличение 10 000)

Следовательно, обсуждаемое изменение конформационного состояния ПОМ под давлением не обусловлено присутствием КBr. Подобные явления превращения наблюдались уже раньше, например при измерении ИК-спектров глюкозы в таблетках с КBr [5].

*М. Михайлов, Л. Терлемезян, П. Шмидт*

Поступило в редакцию  
24 III 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Ф. Олейник, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., 8, 583, 1966; J. Polymer Sci., C 16, 3677, 1968.
2. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Изв. Болг. АН, Отд. хим. н., 3, 267, 1970; 7, 61, 1974.
3. В. П. Рошупкин, Н. С. Андреев, Т. К. Гончаров, Высокомолек. соед., A14, 477, 1972; В. П. Рошупкин, Ю. П. Смирнов, Т. К. Гончаров, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 1152, 1974; Л. В. Бабарэ, Т. К. Гончаров, А. Д. Дремин, В. П. Рошупкин, Высокомолек. соед., A16, 969, 1974.
4. М. Михайлов, Л. Терлемезян, Высокомолек. соед., B17, 225, 1975.
5. L. Segal, Appl. Spectroscopy, 18, 107, 1964; S. A. Barker, E. J. Bourne, W. B. Neely, D. H. Whiffen, Chem. and Ind. (London), 1954, 1418; V. C. Farmer, ibid., 1959, 1306.

---

УДК 541.64:539.2

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН ИЗ РАСТВОРОВ НЕСОВМЕЩАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ

Известно [1], что волокна, полученные из расплавов некоторых смесей полимеров, построены из ультратонких волоконец (макрофибрилл) бесконечной длины, находящихся в однородной (оптически) матрице второго полимера.

В данной работе установлено, что фибрillирование может иметь место и при получении волокон из раствора (точнее эмульсии) смеси несовмещающихся полимеров в общем растворителе. Существенное отличие исследованных волокон заключается в том, что при определенном составе смеси не только один, но оба из входящих в смесь полимеров образуют ультратонкие волоконца, которые наблюдаются после растворения какого-либо из компонентов смеси. При этом волоконца не разрушаются под действием напряжений, обусловленных набуханием и растворением второго полимера, и весь образец в целом сохраняет форму волокна.

На рисунке в качестве примера приведены фотографии препаратов волокон из смесей ПВХ с сополимером *m*- и *n*-фениленизофталамида (СФ), обработанных либо растворителем ПВХ (циклогексаноном), либо растворителем СФ (серной кислотой). Волокна сформованы по мокрому способу из 20%-ных растворов смесей полимеров в ДМФ. Для получения контрастных изображений при фотографировании в прядильный раствор введено 1,5% черного пигмента. По мере повышения содержания второго полимера в смеси происходит переход от волокон, в которых этот полимер диспергирован в матрице основного полимера, к волокнам, построенным из макрофибрилл каждого из полимеров. Сопоставление исследований морфологии волокон с результатами реологических исследований прядильных растворов, выполненных в соответствии с работами [2, 3], позволяет сделать заключение, что основной причиной фибрillирования является способность прядильных растворов к образованию при течении послойной эмульсии, т. е. раствор каждого полимера образует непрерывную фазу.