

держащих олигомеров из О-аллиловых эфиров новолаков перегруппировка последних в С-аллилноволаки, по-видимому, не имеет места (в ИК-спектрах полученных комплексов (рис. 3) не наблюдается полос поглощения OH-группы).

Следует также отметить, что при синтезе π-ареновых комплексов переходных металлов на основе олигомеров, как и в случае их низкомолекулярных аналогов, наличие донорных заместителей в фенильных ядрах (метильной, ферроценильной групп — опыты 6, 11) способствует большей координации металла, чем, например, присутствие акцепторной карбонильной группы (опыты 7, 11, 12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы элементоорганической химии./ Под ред. Несмеянова А. Н. М.: Наука, 1974, гл. 12; 1976, гл. 2.
2. Pittman C. U., Grabe P. Z. Organometallic polymers.— J. Polymer Sci. A-1, 1972, 10, N 2, c. 379.
3. Pittman C. U., Patterson W. I. Preparation of 3-carbonil complexes phenylsilocsan polymers.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, N 1, p. 13.
4. Ahntio E., Fillipo D. Synthesis of polystyrene containing transition metals.— Macromolc. Chem., 1977, v. 178, N 3, p. 659.
5. Avl R. A., Frankel I. N. Tricarbonil chromium complexes phenylsilocsan polymers-stereoselection digeneration catalysts.—J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1980, v. 18, N 8, p. 26.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1979

УДК 541.64:539.2

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДИКИ УЛЬТРАТОНКИХ СРЕЗОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

*Михелева Г. А., Матросович М. Н., Костров Ю. А.,
Новикова Т. А.*

С помощью методики ультрамикротомирования до сих пор не удавалось наблюдать и изучать на ультратонких срезах сферолитную структуру таких гибкоцепных полимеров, как полиэтилен и полипропилен. Не исключено, что причины этого связаны с возможностью разрушения сферолитной структуры в процессе ультрамикротомирования из-за механических воздействий и особенно разогревания.

Более успешным оказалось применение этой методики для изучения морфологии поли-4-метилпентена-1 (ПМП). На ультратонких срезах пленок и капилляров из ПМП при электронно-микроскопическом просмотре отчетливо обнаруживаются сферолиты (рис. 1, а). Можно предполагать, что сравнительно высокая температура плавления ПМП (240°) является благоприятным фактором для обнаружения сферолитной структуры этого полимера на ультратонких срезах.

Образование сферолитов прослеживается на срезах различных объектов из этого полимера, полученных при разных условиях из расплава без значительного деформирования в процессе отверждения. Даже при очень быстром охлаждении расплава ПМП образуются крупные сферолиты. В гранулах полимера, полученных путем резкого охлаждения расплава от 270 и 320° до температуры жидкого азота, сферолиты достигают микронных размеров (рис. 1, б).

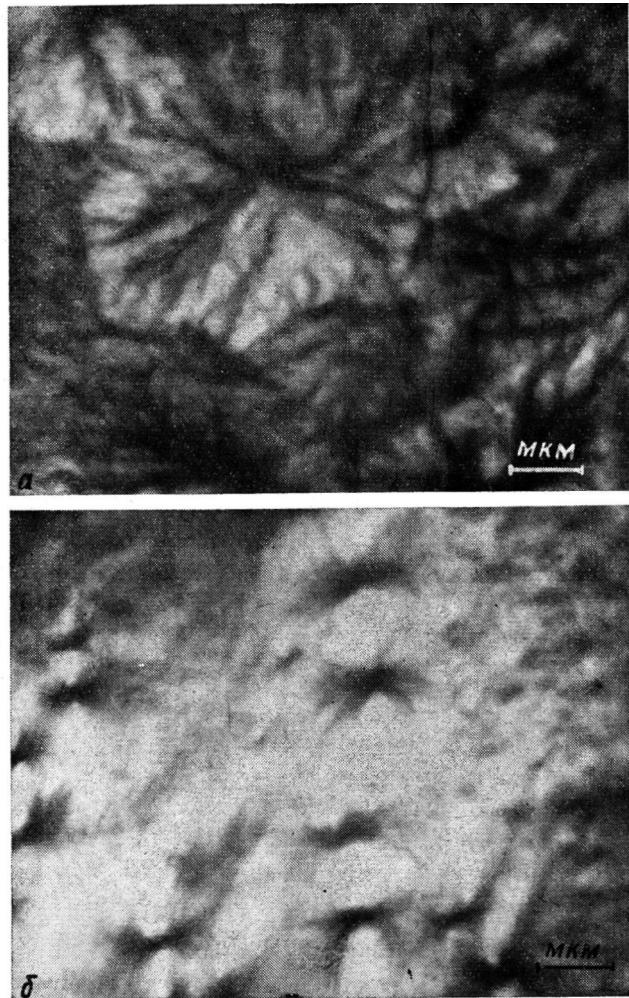


Рис. 1. Ультратонкие срезы капилляра (а) и гранулы ПМП, полученной путем резкого охлаждения расплава полимера от 320° до температуры жидкого азота (б)

Сферолитизация существенно зависит от температуры и деформирования (фильтрной вытяжки) во время отверждения полимера в форме капилляров (таблица).

Данные таблицы показывают, что образованию сферолитов в капиллярах ПМП способствуют повышенная температура расплава и низкие кратности деформирования. Из таблицы также следует, что вероятность образования сферолитов при одной и той же величине деформирования возрастает с увеличением его продолжительности. Согласно полученным данным, можно предполагать, что с увеличением скорости формования, а также с уменьшением температуры расплава развитие сферолитов может не только затормаживаться, но и сопровождаться трансформацией по типу сферолит — фибрилла [1].

Изучено также влияние величины одноосного термического вытягивания при 200° образцов ПМП, имеющих сферолиты, на 100, 400, 900%. В качестве исходного использован образец ПМП, полученный из расплава с температурой 310°, с 25-кратным деформированием при отверждении в течение 3 с. При дополнительном ориентационном термовытягивании на 100% сферолиты сохраняются, а более высокая степень вытягивания при-

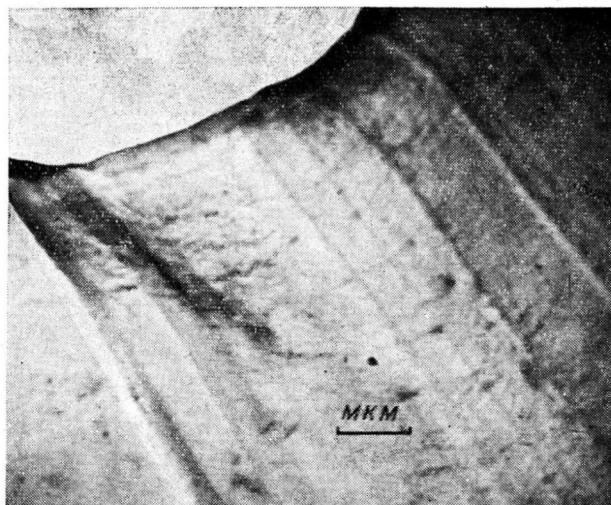


Рис. 2. Ультратонкий срез капилляра ПМП, полученного из расплава (310°) с 25-кратным деформированием при отверждении в течение 3 с и дополнительном ориентационном термовытягивании на 500% при 200°

водит, очевидно, к их разрушению, вследствие чего срез имеет однородную, достаточно плотную структуру (рис. 2).

Таким образом, впервые на ультратонких срезах капилляров и пленок без дополнительного контрастирования выявлена сферолитная структура кристаллизующегося гибкоцепного полиолефина поли-4-метилпентена-1.

Образование сферолитов в зависимости от температуры и величины одноосного деформирования расплава при отверждении

Кратность деформирования	Образование сферолитов		
	Температура расплава, °С		
	290	310	
Продолжительность деформирования, с	3	3	0,7
1,2	Образуются	Образуются	Образуются
2,5	Не образуются	»	»
25	»	»	»
100	»	»	Не образуются
250	»	»	»
1000	»	Не образуются	»

При этом показано, что температура расплава полимера и условия его деформирования при отверждении оказывают существенное влияние на образование сферолитов.

ЛИТЕРАТУРА

- Keith H. D., Padden F. J. Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers.— J. Polymer Sci., 1959, v. 41, p. 525.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
30.I.1980