на поверхности слюды, так и являющихся ультратонкими срезами, принципиально не отличаются от приведенных на рисунке.

Мы полагаем, что наблюдаемые картины отражают структурную неоднородность исследуемых аморфных полимеров. Возможное проявление одного из самых неблагоприятных для предлагаемой интерпретации артефакта, а именно проявление ложного контраста из-за перефокусировки или недофокусировки изображения [1], мы исключали получением с одного и того же участка препарата серии фотографий, состоящей из 10—12 снимков, соответствующих различной степени фокусировки. При плавном изменении степени фокусировки от положения «недофокусировка» в положение «перефокусировка» мы наблюдали наиболее четкую картину неоднородности в середине изменяемого интервала. В случае ложного контраста этого не должно было бы наблюдаться.

Статистический обсчет наблюдаемых неоднородностей показал, что их средний размер колеблется в области 30—40 Å, а распределение по размерам достаточно узкое.

В работах [2, 3] приводятся электронно-микроскопические картины, отражающие структурную неоднородность аморфных полимеров, с примерно такими же размерами элементов. Однако в этих случаях использованы специальные приемы по усилению контраста. Нам же удалось увидеть структурную неоднородность прямым светлопольным методом без привлечения каких-либо контрастирующих средств и обнаружить тенденцию к цепочечному расположению элементов (доменов) этой неоднородности. По нашему мнению, наблюдаемые картины структурной неоднородности могут служить подтверждением достоверности доменно-фибриллярной модели структуры аморфных полимеров, предложенной ранее [4].

Поступило в редакцию
30 VII 1973

Д. Н. Борт, В. Д. Романов, С. А. Аржаков

ЛИТЕРАТУРА

1. *З. Лейзеганг*, Электронная микроскопия, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 171.
2. *G. S. J. Ieh*, J. Macromolec. Sci., *B6*, 451, 1972.
3. *T. G. F. Schoon, O. Teichmann*. Kolloid-Z., *197*, 35, 1964.
4. *С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов*, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.

УДК 541.64:532.65

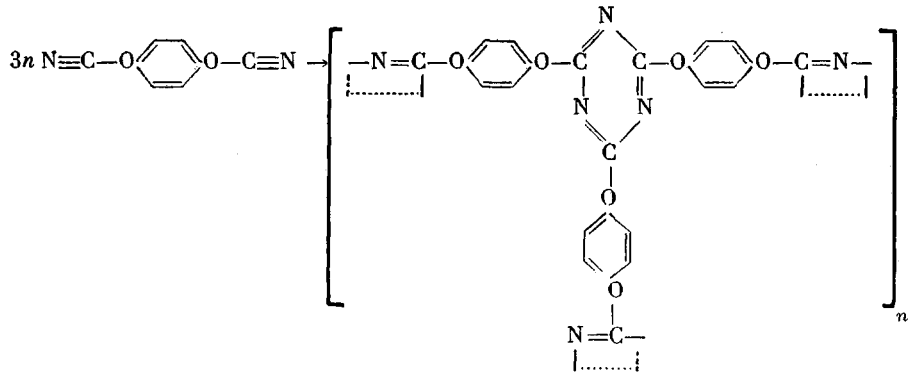
К ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧАСТОСЕТЧАТЫХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ — ПОЛИЦИАНАТОВ

Известны [1—4] кристаллические сетчатые полимеры, межузловыми сегментами которых служили гибкие алифатические и силоксановые фрагменты с M_c не ниже ~2100.

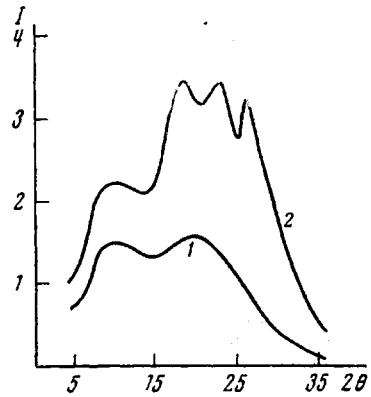
Полицианаты, полученные полициклотримеризацией арилдицианатов, представляют собой частосетчатые полимеры с жесткими ароматическими фрагментами типа — OArO — между узлами сетки (*S*-триазиновыми циклами).

У ряда полицианатов нами были обнаружены признаки кристаллической структуры, что отличает эти полимеры от известных частосетчатых жесткоцепных полимеров, обладающих полностью аморфной структурой.

Наиболее подробно нами был использован полицианат на основе 1,4-дицианатобензола (ДЦБ), полученный по следующей схеме:



Оказалось, что, изменяя условия синтеза, можно получать полимеры одинакового химического строения, но различной структуры. В качестве иллюстрации на рисунке приведены дифрактограммы двух образцов полицианата, полученного полимеризацией ДЦБ в массе и в растворе дитолилметана.



Дифрактограммы полицианата на основе ДЦБ, синтезированного в растворе дитолилметана (*1*) и в массе (*2*). Рентгеновская длина волны λ=1,54 Å. Интенсивность по оси ординат – в произвольных единицах

Из рисунка (кривая *1*) видно, что образец, полученный в растворителе, обладает полностью аморфной структурой: на его дифрактограмме имеются лишь два аморфных гало в диапазоне углов 2θ=8–12 и 17–23°. На дифрактограмме образца, синтезированного в массе (рисунок, кривая *2*), наряду с этими двумя гало выделяются уже довольно четкие рефлексы d=4,8; 3,95 и 3,43 Å.

Можно предположить, что при полимеризации в массе макромолекулы полицианатов накладываются друг на друга в виде параллельных рифленых слоев. В отличие от этого при полимеризации в растворе растворитель, по-видимому, препятствует подобной упаковке участков макромолекул, и их хаотическое расположение способствует образованию полимера аморфной структуры.

Дальнейшее исследование структуры модельных соединений, а также других полимеров этого класса, должно помочь выяснению характера упаковки макромолекул в подобных частосетчатых полимерах с регулярной сеткой.

Поступило в редакцию
27 IX 1973

В. В. Коршак, В. А. Панкратов, Д. Я. Цванкин, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчиницер

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. П. Апухтина, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Б. Е. Мюллер*, Высокомолек. соед., *7*, 1117, 1965.
2. *А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев*, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 193.
3. *Н. Г. Матвеева, Э. С. Панкова, О. Г. Сельская*, Докл. АН СССР, *173*, 364, 1967.
4. *В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Е. А. Любавская, А. П. Малыхин*, Высокомолек. соед., *А16*, 88, 1974.