

4. Е. Л. Гальперин, Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1977.
5. Бельг. пат. 635081, 1963; Chem. Abstrs, 62, 663c, 1965.
6. G. Natta, G. Allerga, I. W. Bassi, D. Sianesi, G. Caporiccio, E. Torti, J. Polymer Sci., A3, 4263, 1965.
7. C. W. Wilson, E. R. Sancet, J. Polymer Sci., C8, 97, 1965.
8. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 13 Ed. H. F. Mark. N. Y., 1970, p. 523, 654.
9. Р. А. Набережных, А. Д. Сорокин, Е. В. Волкова, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 232.
10. Л. Манделкерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1965.
11. Е. Л. Гальперин, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., А18, № 12, 1976.
12. Е. Л. Гальперин, Высокомолек. соед., Б17, 903, 1975.
13. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971, стр. 30.

УДК 541.64:539.2

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ОБЫЧНЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

**Г. Т. Ткаченко, А. В. Подалинский, И. В. Баранец,
Ю. Н. Федоров**

В настоящее время имеется лишь ограниченная информация о том, отражается ли молекулярная структура бутадиен-нитрильных эластомеров на их надмолекулярной структуре, а если отражается, то в какой степени. Между тем получение такой информации имеет важное значение как для интерпретации наблюдаемых в электронный микроскоп надмолекулярных образований в полимерах, так и для оценки их влияния на свойства последних.

В связи с этим нами было выполнено электронно-микроскопическое исследование двух разновидностей бутадиен-нитрильного сополимера, резко различающихся по молекулярному строению — обычного каучука СКН-40М и структурированного в процессе полимеризации каучука СКН-40СШ. В то время как первый из них состоит из обычных линейных и слабо разветвленных макромолекул, основными структурными единицами второго являются преимущественно сильно сплитые частицы микрогеля [1, 2].

Молекулярные характеристики исследованных образцов, определенные по данным вискозиметрических измерений и седиментации в ультрацентрифуге их растворов или дисперсий, представлены в таблице. Посредст-

Молекулярное строение сравниваемых эластомеров

Характеристика основных структурных единиц полимера	СКН-40М	СКН-40СШ
Тип	Макромолекула	Частица микрогеля
Содержание в полимере, %	100	84
Средняя молекулярная масса	$140 \cdot 10^3$	$30 \cdot 10^6$
Среднее число узлов, приходящихся на одну структурную единицу	0,2	$5 \cdot 10^2$
Средние размеры в конденсированном состоянии, Å	—	450

вом электронного микроскопа типа JEM-6 были изучены оттененные платиной пленки каучуков, полученные из растворов в метилэтилкетоне (МЭК), этилацетате и хлороформе, а также одноступенчатые угольно-платиновые реплики со сколов блоков полимеров.

На рис. 1 приведены микрофотографии пленок неструктурированного каучука СКН-40М, приготовленных из разных растворов. Можно видеть, что все они имеют глобулярное строение. Причем размеры глобул зависят от типа растворителя и возрастают в ряду: этилацетат (порядка 150 Å, рис. 1, а), хлороформ (порядка 500 Å, рис. 1, б) и МЭК (порядка 1000 Å, рис. 1, в). Соответственно увеличивается и число макромолекул, из которых построена каждая глобула. В отличие от обычного каучука СКН-40М в пленках структурированного каучука СКН-40СШ, полученных из

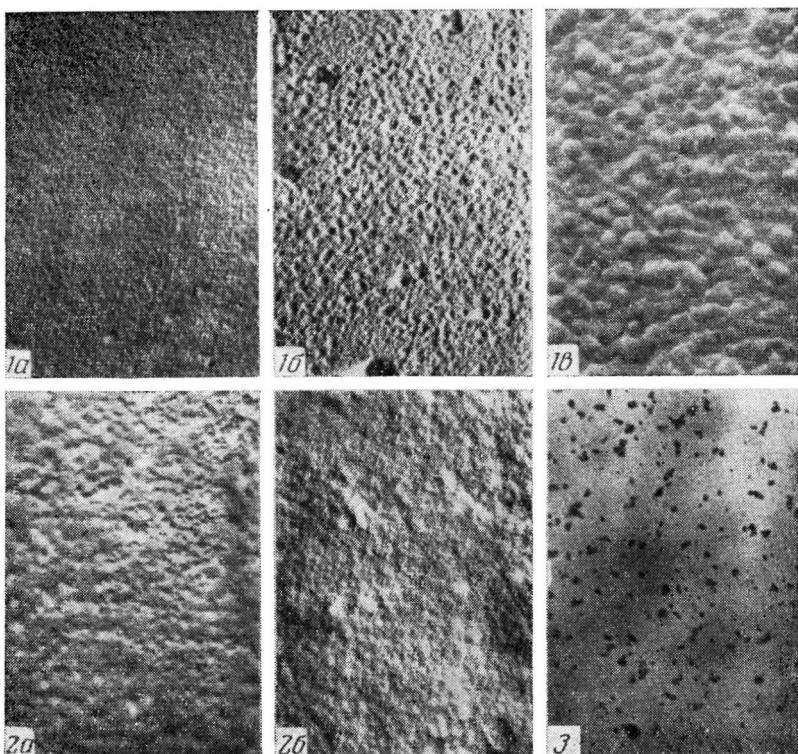


Рис. 1. Микрофотографии пленок каучука СКН-40М из растворов в этилацетате (а), хлороформе (б) и МЭК (в) ($\times 30\ 000$)

Рис. 2. Надмолекулярная структура каучука СКН-40СШ, полученная в пленке каучука из раствора в МЭК ($\times 10\ 000$) (а) и блоке каучука ($\times 30\ 000$) (б)

Рис. 3. Микрофотография бромированного латекса каучука СКН-40 ($\times 10\ 000$)

растворов в этилацетате, МЭК и хлороформе, не обнаружено существенных различий в величине и форме надмолекулярных образований, наиболее характерный размер которых достигает 80–1000 Å. Для иллюстрации сказанного на рис. 2, а представлена микрофотография пленки СКН-40СШ, приготовленной из раствора в МЭК. Близость размеров надмолекулярных образований в пленках из различных растворов определяется тем, что основной структурной единицей, из которой построены эти образования, являются частицы микрогеля, видимые на отдельных участках как пленки (рис. 2, а), так и блока (рис. 2, б) каучука СКН-40СШ, а также одинаковой способностью частиц к агрегированию в различных условиях. Средние размеры этих частиц близки к размерам индивидуальных глобул бромированного латекса (порядка 500 Å), ясно видимых на рис. 3

и, очевидно, представляющих собой в основном частицы микрогеля, а также их агрегаты. Эта величина близка и к средним размерам частиц, приведенным в таблице по данным, полученным из вискозиметрических исследований и седиментационного анализа каучука.

Таким образом, надмолекулярная структура СКН-40М зависит от типа растворителя, действующего непосредственно на макромолекулы каучука. Морфология же надмолекулярных образований СКН-40СШ определяется поведением исходной структурной единицы — частицы микрогеля и их склонностью к агрегированию.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
18 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., A16, 2375, 1974.
2. А. В. Подалинский, Ю. Н. Федоров, Н. Г. Сучкова, Н. В. Дуйко, Каучук и резина, 1974, № 1, 3.

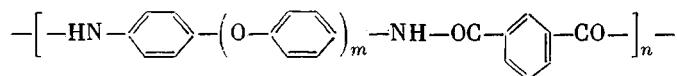
УДК 541.64:542.953

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ *n*-ОКСИФЕНИЛЕНОВЫХ ГРУПП В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

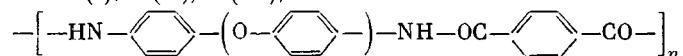
А. М. Дубнова, М. М. Котон, Е. М. Некрасова

В настоящее время проводятся исследования термостойких полимеров с различным числом атомов кислорода в основной цепи, так как известно, что введение атомов кислорода повышает эластичность и растворимость полимеров, не понижая при этом их термостабильности. К таким полимерам относятся полииимида [1], полибензоксазолы [2], полибензимидазолы [3], полипирронимиды [4], полихиноксалины [5].

Настоящая работа посвящена синтезу ароматических полииамидов, содержащих в основной цепи различное число *n*-оксифениленовых групп. Полииамиды получены на основе дихлорангидридов терефталевой и изофталевой кислот и диаминов — бис-(4-аминофенилового эфира) гидрохинона, 4,4'-диамино-тетра-(*n*-фениленоксида) и 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксида)



m = 2 (I), 3 (II), 4 (III);



m = 2 (IV), 3 (V), 4 (VI).

Полимеры получали методом низкотемпературной поликонденсации в растворе DMAA. Полииамиды на основе изофталевой кислоты хорошо растворимы в амидных растворителях ($[\eta]=0,5-0,9 \text{ дL/g}$), а на основе терефталевой кислоты — только в серной кислоте ($[\eta]=0,5-1,7 \text{ дL/g}$). Увеличение числа *n*-оксифениленовых групп в политефталамидах приводит к некоторому улучшению растворимости: так, полимеры V и VI образуют