

лярного и стерического, от того, какой из них в данной реакции превалирует и будет зависеть активность мономеров [6]. На второй стадии — внедрения — в обоих случаях проявляется влияние главным образом стерического фактора. Это следует из рядов активности при гомополимеризации (характер их не меняется).

Результаты настоящей работы, а также данные, полученные ранее [1], указывают, что характер изменения относительных активностей окисей при сополимеризации под влиянием ионно-координационного катализатора очень специфичен и зависит от состава каталитической системы.

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

Поступила в редакцию
16 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Соколова, Ю. А. Горин, Г. С. Солововникова, Е. М. Анисимова, Высокомолек. соед., Б18, 232, 1976.
2. E. I. Vandenberg, J. Polymer Sci., 7, A-1, 525, 1969.
3. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, Г. С. Солововникова, А. К. Пантелеева, Высокомолек. соед., Б17, 135, 1975.
4. M. Dimonie, I. Gavat, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest, v. 1, 1969, p. 249.
5. Э. И. Родина, Н. А. Силина, Ю. А. Горин, Высокомолек. соед., Б19, 834, 1977.
6. Д. Фурукава, Т. Саегуса, Полимеризация альдегидов и окисей, «Мир», 1965.

УДК 541.64:539.2:547.458.81

СТРУКТУРА БИКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Капуцкий Ф. Н., Герт Е. В., Савицкая Т. А.,
Гриншпан Д. Д.

Найденные в последние годы новые растворители целлюлозы [1], представляющие сочетание аprotонных полярных жидкостей с небольшим количеством четырехокиси азота, оказались пригодными для переработки в волокна и пленки как самой целлюлозы [2—4], так и ее смесей с рядом синтетических и искусственных полимеров [5]. Это открывает новый путь получения полимерных композиций на основе целлюлозы и синтетических полимеров.

В данном сообщении приводятся результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического анализа бикомпонентных пленок, полученных из совместных растворов целлюлозы и полиметилметакрилата (ПММА). Рассматриваемая система интересна и тем, что в литературе [6] имеются данные о способности близкой ей системы нитроцеллюлоза — ПММА образовывать однофазную смесь.

Однородные прозрачные пленки целлюлозы ($M=90\,700$) и ее смесей с ПММА ($M\sim 100\,000$) получали из 4—5%-ных растворов в этилацетате, содержащем 7—9 об.% жидкой четырехокиси азота. Совместные растворы при стоянии в течение нескольких месяцев не проявляли видимых признаков расслаивания. Формование пленок проводили при комнатной температуре посредством испарения растворителя из тонкого слоя раствора, нанесенного на стеклянную поверхность.

Рентгенограммы получали на приборе УРС-1,0 (CuK α -излучение, Ni-фильтр), оснащенном камерой РКСО-2. Толщина препарата, условия съемки и проявления фоторентгенограмм во всех случаях были идентичными.

Ультратонкие срезы готовили на ультратоме фирмы «LKB» (Швеция), руководствуясь методикой [7].

Морфологию поверхности и хрупкого излома пленок после удаления из них одного из компонентов соответствующим растворителем (метиленхлоридом или кадексеном) изучали методом одноступенчатых Pt—С-реплик. Для получения хрупкого излома образцы помещали в желатиновые капсулы и заливали частично полимеризованным MMA, полимеризацию которого завершали в сушильном шкафу при 50°. Получающиеся монолитные блоки, включающие образец, после выдерживания в жидким азоте подвергали механическому раскалыванию.

Однородные ультратонкие пленки получали из 1%-ных растворов целлюлозы и ее смесей с ПММА в диметилформамиде, содержащем 5–7% четырехокиси азота, путем растекания капли раствора на поверхности водного раствора ДМФ. Наиболее подходящим для данной системы контрастирующим агентом из большого числа опробованных соединений оказалась гидроокись свинца [8], избирательно сорбирующаяся целлюлозой из раствора.

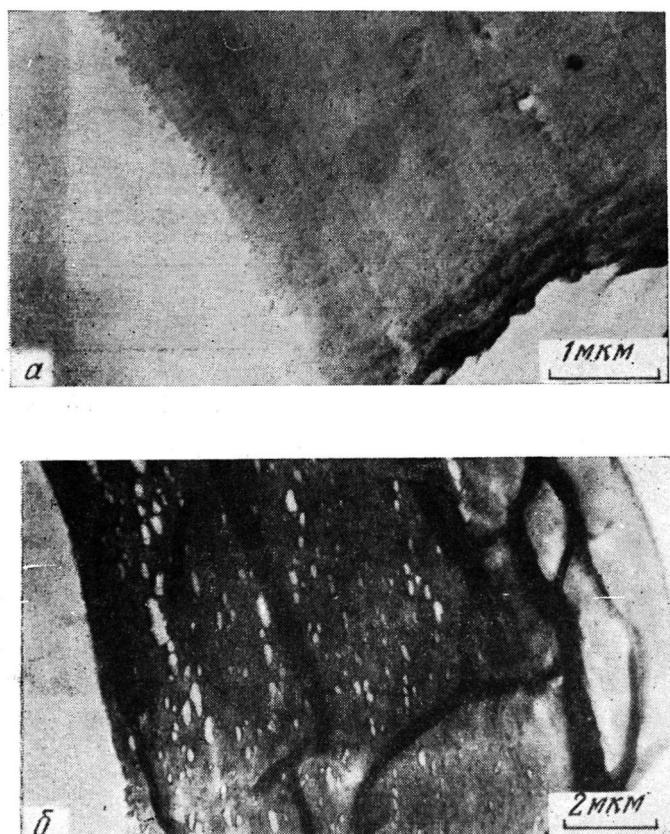


Рис. 2. Электронные микрофотографии исходного (а) и выдержанного в CH_2Cl_2 (б) ультратонкого поперечного среза пленки, содержащей 80% целлюлозы и 20% ПММА

На рентгенограммах бикомпонентных пленок (рис. 1, в–д) фиксируются рефлексы, характерные для каждого из компонентов смеси (рис. 1, а, б). Из сравнения рентгенограммы целлюлозной пленки (рис. 1, а) с рентгенограммами смешанных пленок (рис. 1, в–д) видно, что в последнем случае основные рефлексы целлюлозы-II от (101)- и (002)-плоскостей отражения проявляются более отчетливо и интенсивно. Менее размытым, чем в случае индивидуального образца (рис. 1, б), выглядят на них и аморфное гало ПММА, положение которого совпадает с положением рефлекса от (101)-плоскостей целлюлозы-II.

Каждый из компонентов может быть почти полностью удален из смешанного материала соответствующим растворителем. Так, например, при

обработке пленки состава 1:1 метиленхлоридом потеря составляет 43–46%, а пленка, содержащая 70% ПММА, теряет 65–66% веса, сохраняя, однако, при этом свою целостность. На рентгенограммах обработанных пленок (рис. 1, *e*, *ж*) отсутствует рассеяние от ПММА, а рефлексы целлюлозы проявляются наиболее остро и интенсивно. Таким образом, каждый из компонентов смеси образует в процессе пленкообразования протяженности, обладающие свойствами отдельной фазы и более упорядоченной структурой по сравнению со структурой пленок, полученных из растворов индивидуальных полимеров в аналогичных условиях.

Ультратонкие поперечные срезы бикомпонентных пленок, подобно срезу, приведенному на рис. 2, *a*, представляют собой сравнительно однородный сплошной слой материала. На препаратах с относительно невы-

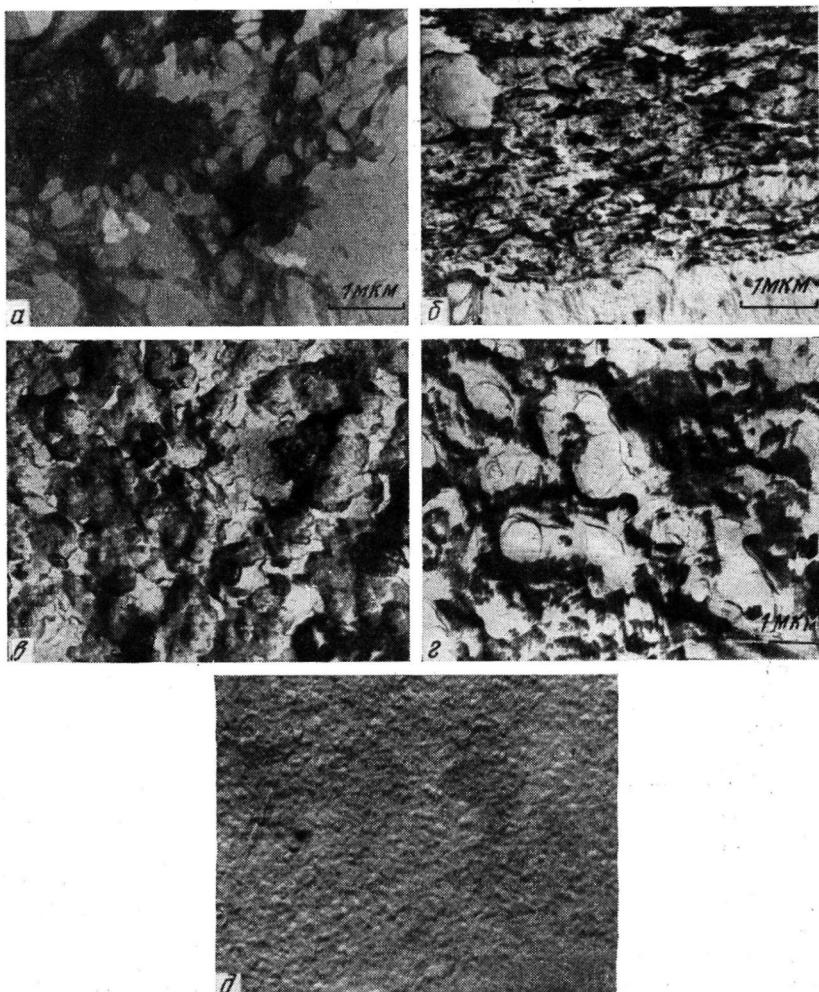


Рис. 3. Электронные микрофотографии препаратов пленки, содержащей равные количества компонентов: ультратонкий поперечный срез образца, выдержанного в CH_2Cl_2 (*α*), реплики с поверхности поперечного хрупкого излома образца, обработанного CH_2Cl_2 (*β*), нижней стороне образца, обработанного кадоксеном (*γ*), нижней (*ε*) и верхней (*θ*) сторон образца, обработанного CH_2Cl_2

соким содержанием ПММА после удаления последнего наблюдаются несколько вытянутые в плоскости пленки отверстия и углубления с размерами в пределах 1 мкм (рис. 2, *б*), характеризующие распределение ПММА в целлюлозе. На рис. 3, *α* приведен фрагмент выдержанного

в метиленхлориде ультратонкого среза пленки с равным количеством обоих компонентов. Препарат несколько деформирован и поврежден в процессе растворения ПММА, однако отчетливо видно, что целлюлоза находится в образце в форме микросетки с размером ячеек порядка 1 мкм и меньше. Анализ характера рельефа, возникающего в результате удаления одного из компонентов и наблюдаемого на репликах с торцевой (рис. 3, б) и боковой (рис. 3, в, г) поверхностей данного образца, указывает на возможное образование двумя фазами плоскоориентированных взаимопроникающих сеток. Дополнительным свидетельством того, что

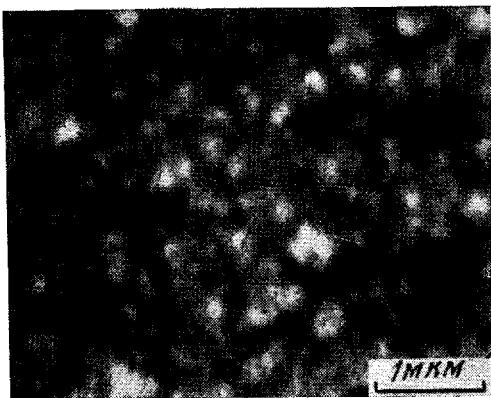


Рис. 4. Электронная микрофотография контрастированной $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ультратонкой пленки, содержащей 70% целлюлозы и 30% ПММА.

ни одна из фаз не является дисперсной, служит сохранение целостности образца после почти полного удаления любого из компонентов. Стрелкой на рис. 3, б указана граница между образцом и полимерной матрицей, в которую он заключен для получения хрупкого излома.

Следует отметить, что независимо от соотношения компонентов, рельеф, подобный приведенному на рис. 3, г, проявляется лишь на нижней стороне пленки, соприкасающейся с твердой подложкой. Верхняя сторона пленки после удаления ПММА остается сравнительно гладкой (рис. 3, д), мало отличающейся от поверхности исходного материала. На ультратонком срезе (рис. 2, б), представляющем поперечное сечение пленки, также заметна преимущественная концентрация ПММА около одной из сторон. Такое не вполне равномерное распределение ПММА в плоскости поперечного сечения пленок может быть обусловлено более быстрым осаждением целлюлозы, чем ПММА, происходящим при испарении легкого летучего бикомпонентного растворителя.

На рис. 4 приведена микрофотография контрастированной гидрокисью свинца бикомпонентной пленки, полученной путем растекания капли на поверхности водного раствора ДМФ. Как видно, и в данном случае «окраска» препарата носит отчетливо выраженный локальный характер. Следовательно, бикомпонентные пленки, полученные из неводных растворов целлюлозы и ПММА как методом испарения, так и осаждения, представляют собой микрогетерогенную смесь целлюлозы с ПММА.

Таким образом, в отличие от системы нитроцеллюлоза — ПММА система целлюлоза — ПММА подобно большинству пар полимеров является двухфазной.

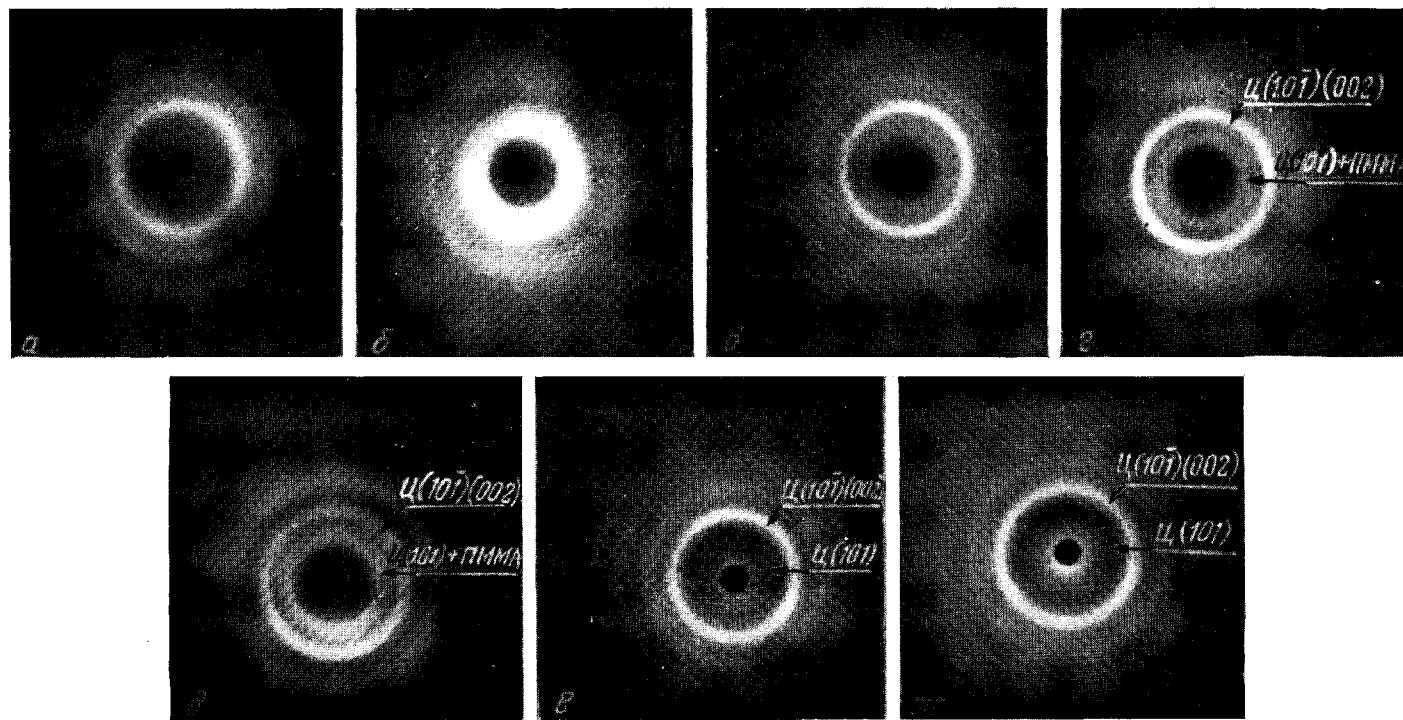


Рис. 1. Рентгенограммы полученных из раствора в этилацетате, содержащем четырехокись азота, пленок целлюлозы (а), ПММА (б), смеси целлюлозы с ПММА при соотношении 7 : 3 (в), 5 : 5 до (г) и после обработки CH_2Cl_2 (е), 3 : 7 до (д) и после обработки CH_2Cl_2 (ж)

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakao Osakazu, Fiber Sci. and Ind. Japan, 4, 128, 1971.
 2. Д. Д. Гриншпан, Ф. Н. Капуцкий, И. Н. Ермоленко, З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайх, А. И. Чернухина, Химич. волокна, 1975, № 4, 48.
 3. Д. Д. Гриншпан, Ф. Н. Капуцкий, И. Н. Ермоленко, Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по физике и химии целлюлозы, Рига, 1975, стр. 180.
 4. Ф. Н. Капуцкий, Д. Д. Гриншпан, Е. В. Герт, Т. А. Савицкая, А. П. Бобровский, Химич. волокна, 1977, № 2, 62.
 5. Ф. Н. Капуцкий, Д. Д. Гриншпан, Е. В. Герт, А. П. Бобровский, Т. А. Савицкая, Н. Г. Цыганкова, Вестник БГУ им. В. И. Ленина, 1976, серия 11, № 3, 14.
 6. S. Krause, J. Macromol. Sci., C7, 251, 1972.
 7. Х. Усманов, К. Х. Разиков, Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка, ФАН Узб.ССР, 1974, стр. 8.
 8. M. L. Watson, J. Biophys. and Biochem. Cytol., 4, 475, 727, 1958.
-

УДК 541.64:547.584

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ ФТОРАЛКОКСИФЕНИЛЕНДИАМИНОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Маличенко Б.Ф., Цыпина О.Н.

Ароматические полиамиды представляют интерес для решения различных технических задач [1]. Их перерабатывают в изделия из растворов в амидносоловых системах или серной кислоте, что требует применения специального оборудования и стадии отмычки от солей или кислот. Казалось целесообразным ввести в макроцепь ароматических полиамидов фторалкоксильные группы, которые повысили бы растворимость полимеров в амидных растворителях, и изучить их свойства. Ниже приведены формулы структурных звеньев синтезированных полиамидов.

