

УДК 541.6 : 678.43/44

НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ КАУЧУКОВ

В. А. Каргин, З. Я. Берестнева и В. Г. Калашникова

Долгое время полимеры рассматривались как системы, состоящие из беспорядочно перепутанных свернутых молекулярных цепей. Полагали, что единственным возможным процессом упорядочения в таких системах является кристаллизация.

Однако такие представления о строении полимеров не находят подтверждения в ряде исследований последних лет. Было показано, что при кристаллизации полимеров образуются хорошо ограниченные сферолиты и монокристаллы, размеры которых намного превышают длину молекулярных цепей. Уже из геометрических соображений невозможно представить себе возникновение таких структур в системе перепутанных молекулярных цепей, поэтому было высказано предположение о наличии элементов порядка и в аморфных полимерах^{1,2}.

В результате электронномикроскопических исследований строения полимеров в работах Каргина с сотрудниками было установлено, что действительно полимеры с жесткими молекулярными цепями в аморфном состоянии являются хорошо упорядоченными системами³⁻¹⁰. Без фазового перехода в них может возникать ряд надмолекулярных структур, первичными элементами которых являются глобулы или пачки молекулярных цепей. Эти упорядочения имеют, по-видимому, флуктуационный характер. Совсем недавно обнаружено, что в жесткоцепных аморфных полимерах могут возникать довольно крупные структуры вплоть до нескольких сот микрон¹¹⁻¹³. Кроме того, имеется ряд экспериментальных данных, свидетельствующих об упорядоченном расположении молекулярных цепей в полимерных расплавах^{14, 15}, а также сведения о возникновении пачечных образований в разбавленных растворах полимеров^{16, 17}.

При рассмотрении строения твердых полимеров следует ожидать, что наиболее беспорядочное расположение молекулярных цепей существует в полимерах с гибкими молекулярными цепями — эластомерах, которые по физическому состоянию ближе всего к жидкостям. Первые рентгеноструктурные исследования действительно показали, что строение каучуков очень близко к строению плохо упорядоченных жидкостей¹⁷. Создание кинетической теории высокоэластичности способствовало развитию представлений об эластомерах как о системах перепутанных молекулярных цепей¹⁸⁻²⁸. Однако правильность предпосылок, используемых при создании такой модели строения каучуков в теории высокоэластичности, уже давно подвергалась сомнению. Так, Трилор²⁹ отмечал, что необходимо учитывать силы межмолекулярного взаимодействия, благодаря которым молекулы каучука удерживаются вместе в определенных точках, или даже районах, образуя трехмерную сетку.

Бан³⁰ высказывал предположение о том, что в каучуках нет полной хаотичности в расположении молекулярных цепей, а имеются области

относительного упорядочения, в которых молекулы расположены грубо параллельно. Одна и та же молекула проходит через области упорядочения и полностью разупорядоченные области.

Кроме того, в ряде экспериментальных работ также были высказаны предположения о наличии в каучуках упорядоченных образований. Так, при исследовании механических свойств тонких пленок натурального каучука показана возможность существования в них каких-то структурных единиц размером $\sim 200 \text{ \AA}$ ³¹.

При изучении коэффициента диффузии макромолекул синтетического полизопрена в аморфный натуральный каучук в зависимости от молекулярного веса последнего также получены результаты, на основании которых можно предположить, что расположение молекулярных цепей в натуральном каучуке является упорядоченным³².

Недавно обнаружено³³, что механические свойства пленок натурального каучука, полученных из растворов, зависят от исходной концентрации раствора, причем, при концентрации раствора выше 1% такой зависимости не наблюдается. Авторы делают вывод, что полученные пленки имеют различное строение. При концентрации 1% и выше в растворе образуются ассоциаты, и полученные из таких растворов пленки имеют более упорядоченное строение, что и сказывается на механических свойствах. Дилатометрическим методом удалось заметить образование каких-то упорядоченных структур в бутадиенстирольном каучуке низкотемпературной полимеризации²⁴.

В связи с тем, что в пределах аморфного состояния возможно возникновение структур, обладающих только ближним порядком, при исследовании строения аморфных каучуков прямыми структурными методами (например, рентгеноструктурным) трудно ожидать каких-либо результатов.

В то же время исследование строения каучуков методами световой и особенно электронной оптики позволило обнаружить существование в каучуках упорядоченных структур. Так, изучение смесей каучукоподобных полимеров с помощью метода фазово-контрастной микроскопии³⁴ выявило гетерогенный характер таких систем. Было показано, что для исследования систем не происходит смешения каучуков до молекулярных размеров, а смесь всегда представляет собой чередование своеобразных структур различной плотности, имеющих размеры порядка $\sim 1 \mu$.

Наконец, в последние годы для изучения строения аморфных каучуков был применен высокочувствительный метод электронной микроскопии. Однако в ряде работ не удалось получить каких-либо определенных результатов о процессах структурообразования в каучуках. Благодаря трудности препарирования каучуков исследователи получали либо полностью бесструктурные пленки³⁵⁻³⁷, либо картину тяжей, иногда составляющих своеобразную сетку, состоящую из нитей с шарообразными или эллиптическими утолщениями разного размера³⁷⁻⁴⁰. На основании картин разорванной пленки каучуков, полученных в этих работах, нельзя сделать какого-либо вывода о строении каучуков.

В более поздней работе Шон⁴¹ показал, что на поверхности пленок ряда аморфных каучуков (сополимер бутадиена с акрилонитрилом, Буна-К, натуральный каучук) можно наблюдать мелкие сферические частицы диаметром $\sim 30-55 \text{ \AA}$. Препарат для наблюдения приготавливали с помощью метода реплик с предварительным оттенением иридием. На основании полученных данных автор делает вывод о том, что представления о каучуке как о системе перепутанных молекулярных цепей, в которой не существует микроструктуры, неправильно, а в действитель-

ности аморфные каучуки состоят из более или менее сферических частиц, представляющих собой отдельные свернутые молекулы. Эта точка зрения развивается и в следующей работе автора⁴². Необходимо отметить, что наблюдаемый размер частиц находится на грани разрешающей способности используемого в работах метода реплик⁴³. Следовательно, данные результаты нельзя считать достоверными. Вместе с тем, было показано⁴⁴, что проявление хороших высокомодульных свойств, по-видимому, не может быть связано с наличием глобуллярных структур. Так, привитой сополимер метилметакрилата и натурального каучука обладает высокомодульными свойствами лишь в том случае, если он выделяется из раствора в таких условиях, что цепи натурального каучука остаются распрямленными, а цепи метилметакрилата сворачиваются. В противоположном случае (цепи натурального каучука свернуты в глобулы, а цепи метилметакрилата вытянуты) получается твердый, совершенно не эластичный продукт.

При исследовании органических веществ в электронном микроскопе трудно получить достаточно контрастные изображения, так как рассеивающая способность углеродных атомов невелика и небольшие различия в плотности на отдельных участках пленки не создают необходимой разности электронных плотностей для создания контраста изображения.

Оценка структуры таких полимеров возможна только при наличии рельефа поверхности, создающего необходимую для формирования контраста разность толщин в образце. При исследовании кристаллических полимеров имеет место значительное отличие толщин различных участков вследствие прошедших процессов структурообразования и вследствие того, что полимер находится в твердом агрегатном состоянии.

Каучуки, являющиеся эластомерами, по своему физическому состоянию аналогичны жидкостям. Обладая малым модулем упругости, такие системы под действием сил поверхностного натяжения стремятся принять форму сферы или при большом количестве вещества растекаются по подложке, что приводит к сглаживанию рельефа, отражающего строение этих веществ.

Чтобы исключить эти трудности, необходимо применять специальные способы приготовления образцов⁴⁵. Применение различных растворителей либо их смесей позволяет ухудшить растворимость каучуков. В этом случае по мере испарения растворителя возрастает концентрация раствора и при достижении критической концентрации каучук выделяется из раствора. В плохом растворителе создаются лучшие условия для агрегации и возникновения упорядоченных структурных образований. При применении метода растяжения пленок до разрыва также возможно выделить отдельные структурные элементы, из которых сформирована пленка.

Лучшие результаты удалось получить при препарировании образцов каучуков из очень разбавленных растворов при пониженных температурах^{45, 46}.

Понижение температуры способствует протеканию процессов упорядочения, в этом случае могут образовываться более совершенные для аморфного состояния структуры. Быстрое охлаждение капли раствора каучуков до температуры ниже температуры стеклования фиксирует структуру каучука в растворе. Удаление растворителя при этой же температуре приводит к тому, что на пленке-держателе остается каучук в твердом агрегатном состоянии.

Используя разбавленные растворы, можно получить отдельные структурные элементы, которые могут возникать в эластомерах. В каче-

стве растворителя был использован петролейный эфир, имеющий низкую температуру стеклования. При применении этого метода было показано, что аморфные каучуки не являются бесструктурными системами, а имеют определенную степень упорядоченности, характеризующуюся тем, что в них возникают фибрillлярные структуры диаметром $\sim 200 \text{ \AA}$ и длиной несколько микрон. На рис. 1 показана картина образца СКБ, полученного в этих условиях. Аналогичные структуры были обнаружены и в образцах бутадиенстирольного каучука типа СКС-30^{45, 46}. Каучуки СКС-30 и СКБ имеют нерегулярное строение и не могут кристаллизоваться, поэтому очевидно, что наблюдаемые в этих каучуках структуры являются аморфными.

Исследование структурообразования в эластомерах при обычных температурах проводили следующим образом. Каучук растворяли в специально подобранном растворителе и наносили на пленку-подложку в виде капли раствора с варьированием условий удаления растворителя⁴⁵, либо готовили в виде плёнки на поверхности воды. Для увеличения контраста образцы оттеняли палладием.

Некристаллизующиеся каучуки СКС-30, СКБ, СКС-85, а также каучуки регулярного строения — натуральный и хлоропреновый типнейрита А в аморфном состоянии дают картину полосатых структур^{45, 47}. Так, на рис. 2 видны беспорядочно расположенные по всему полю зрения полосы, ширина которых достигает $\sim 1000 \text{ \AA}$.

Первое впечатление от этой картины, что пленка сложилась в складки. Очевидно, поэтому многие исследователи, получая подобную картину, не связывали ее с процессами структурообразования. Однако для натурального каучука получена наиболее четкая картина полосатого строения при использовании в качестве растворителя полярного хлороформа (рис. 3)^{45, 47}. В этом случае можно наблюдать отдельные структурные элементы, образующие в пленке полосатую структуру. Наличие изолированных структурных элементов в процессе приготовления образцов при низкой температуре и при обычных температурах с применением плохого растворителя, позволяет рассматривать наблюдаемые полосатые структуры как результат процессов структурообразования в аморфных эластомерах.

Микроструктура молекулярной цепи не оказывает влияния на характер упорядочения в каучуках в пределах аморфного состояния. Изучение влияния молекулярного веса на характер структурообразования показало, что понижение молекулярного веса облегчает процесс структурирования. С понижением молекулярного веса картина полосатого строения выражена более отчетливо⁴⁵.

До настоящего времени более тонкое строение такого рода структур остается невыясненным. Возможность возникновения упорядоченных образований в аморфных полимерах, а также возможность наблюдения любого промежуточного состояния при выделении новой фазы из гомогенного раствора полимера можно представить себе следующим образом.

Всякое фазовое превращение осуществляется скачком в очень узком интервале температур или концентраций. Мы не можем наблюдать сам процесс перехода из-за того, что времена, в течение которых он происходит, слишком малы по сравнению с временами, нужными для его наблюдения. В то же время мы прекрасно знаем, что, например, при фазовых переходах в жидкостях, когда одна жидкость разделяется на две фазы, самому скачку предшествует возникновение роев, иногда такого размера, что жидкость становится мутной вблизи критической точки, хотя она еще и представляет собой одну фазу. Время жизни

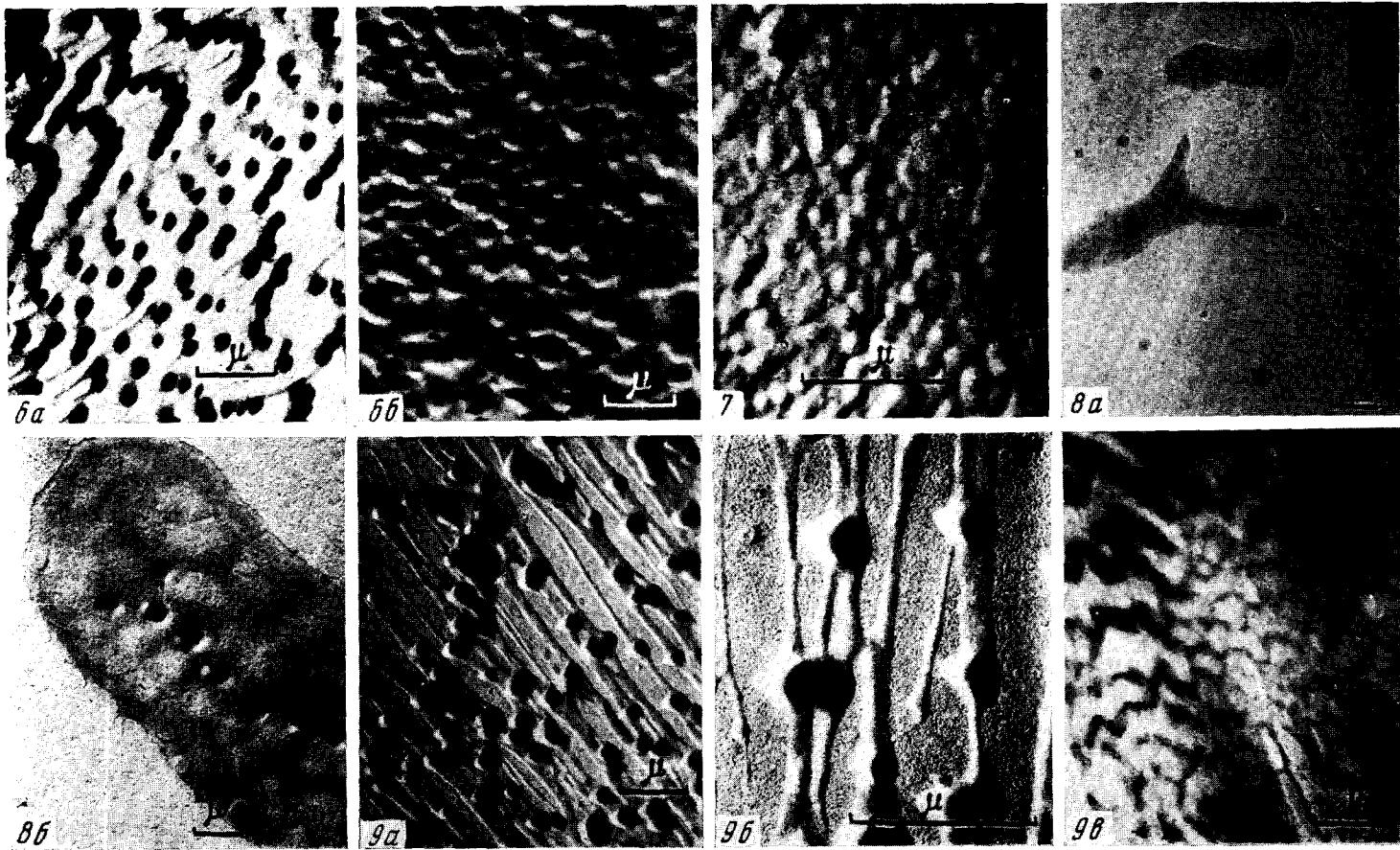


Рис. 6. Строение пленок фторкаучука типа СКФ-26. Пленка приготовлена: а — из раствора в ацетоне; б — из раствора в изоамилацетате

Рис. 7. Угольная реплика, оттененная палладием с блока каучука СКФ-26

Рис. 8. а, б — Фторкаучук типа СКФ-26, приготовленный из разбавленного раствора в метилэтилкетоне

Рис. 9. а, б, в — Растигнутая пленка фторкаучука типа СКФ-26

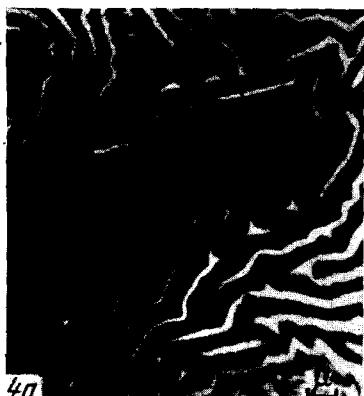
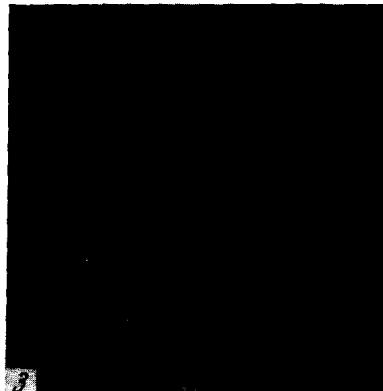
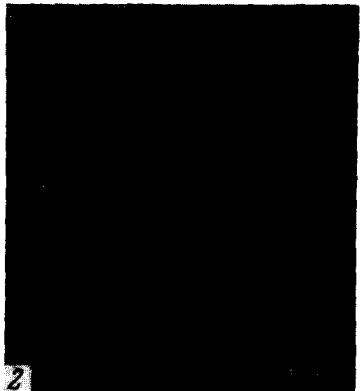


Рис. 1. На-бутадиеновый каучук, полученный из разбавленного раствора в петролейном эфире при -75°

Рис. 2. Пленка каучука типа СКС-30

Рис. 3. Пленка натурального каучука, полученная из разбавленного раствора в хлороформе

Рис. 4. Пленка неопрена W, полученная из раствора в хлороформе. Растворитель испарялся при комнатной температуре. Пленка хранилась на воздухе от 3 до 5 суток. Концентрация исходного раствора: а — 0,1%; б, в — 1,0%.

Рис. 5. Пленка неопрена W, полученная из раствора в хлороформе. Растворитель испарялся в экскаваторе при комнатной температуре над CCl_4 . Пленка хранилась от 3 до 6 суток

таких роев также очень мало для того, чтобы их можно было наблюдать непосредственно. Но не подлежит сомнению, что если бы мы наблюдали такую жидкость в течение очень малых времен, меньших чем периоды релаксации наблюдаемой жидкости, то при достаточно больших увеличениях мы наблюдали бы всю картину возникновения порядка в жидкости: возникновение роев, их увеличение в размерах и, наконец, образование границы раздела и возникновение новой фазы. Такую картину увидел бы фантастический «демон» Максвелла, если продолжительность его существования была бы достаточно мала.

Мы не можем осуществить таких наблюдений (которые дали бы нам всю морфологию фазовых переходов) потому, что обычные молекулы слишком малы, а скорость их перемещений слишком велика по сравнению с возможностями наших методов. Если мы увеличим размеры молекул на несколько порядков с соответственным уменьшением скоростей их перемещения, используя полимерные вещества, то мы получим возможность непосредственно наблюдать молекулы и их агрегаты при помощи электронного микроскопа. Большие времена релаксации дают возможность зафиксировать практически любое промежуточное, неравновесное состояние наблюдаемой системы, включая и все стадии фазового превращения. Используя полимерные вещества, можно создать как бы укрупненную модель жидкости с чрезвычайно замедленными движениями молекул и наблюдать ее при помощи электронного микроскопа.

Исследовался вулканизованный хлоропреновый каучук, подвергнутый затем вальцеванию вплоть до перевода его вновь в растворимое состояние. При этом легко подобрать такие значения растворимости этого каучука, чтобы он ограниченно растворялся в летучих растворителях, нужных для приготовления препаратов.

Раствор каучука в CCl_4 с концентрацией 0,1—1% наносили на коллоксилиновую подложку. По мере испарения капли раствора концентрация каучука возрастала и при достижении критического значения происходило расслоение раствора на две фазы, ибо исследуемые препараты каучука лишь ограниченно растворялись в данном растворителе. Регулируя скорость испарения растворителя, можно было фиксировать различные стадии возникновения новой фазы в растворе каучука.

На рис. 4, а, б, в и рис. 5 приведены две серии таких опытов. На исходном снимке (рис. 4, а) мы видим картины еще гомогенного каучука с типичными полосатыми структурами. Далее возникают рои без резких границ раздела (рис. 4, б). Наконец, начинает формироваться и граница раздела, но она замыкается не сразу (рис. 4, в). Лишь в заключительной стадии мы видим частицы другой фазы с хорошо выраженнымами границами раздела, типичные колloidные частицы (рис. 5).

Таким образом, удается наблюдать промежуточные стадии процесса расслоения и выделения новой фазы в каучуке. Мы убедились в возможности длительного существования промежуточных и неравновесных состояний даже в эластических полимерах, обладающих среди полимерных веществ наибольшей молекулярной подвижностью, и в возможности наблюдения в полимерах тех процессов, которые недоступны для этого в низкомолекулярных веществах.

После обнаружения упорядоченных структур в ряде каучуков, т. е. веществ, находящихся при температурах $\sim -50 - +50$ в высокоэластическом состоянии, было высказано предположение о том, что наблюдаемые в каучуках структуры являются характерными для всех веществ, находящихся в высокоэластическом состоянии. Другими словами, наличие полосатых структур связано с проявлением высокоэла-

стических свойств. В последнее время выполнен ряд работ, в которых показано, что изотактический полибутилен^{48, 49}, хлорированная гутта-перча⁵⁰ и др., проявляющие высокоеэластические свойства, имеют полосатое строение.

Таким образом, полосатые структуры характерны для веществ, находящихся в высокоеэластическом состоянии. В связи с этим предсталяет интерес рассмотреть строение фторкаучуков, которые обладают малой эластичностью. В работе⁵¹ показано, что в данном случае недостаточно высокие механические свойства резин на основе фторкаучуков связаны с особенностями их надмолекулярного строения.

Каучук СКФ-26 растворяется в очень ограниченном числе растворителей: в ряде кетонов и сложных эфиров. Поэтому в качестве растворителей были использованы ацетон, метилэтилкетон и изоамилацетат.

Картина строения пленок показана на рис. 6, а, б. На рис. 6, а приведена пленка, полученная из раствора в ацетоне, а на рис. 6, б показана пленка из раствора в изоамилацетате.

Отчетливо видно, что пленки, независимо от характера применяемого растворителя, содержат глобулярные частицы. Размер глобул ~1000 Å. Число молекулярных цепей, содержащихся в каждой глобуле, можно рассчитать по формуле

$$n = \frac{\pi D^3 N_p}{GM}$$

где n — число молекулярных цепей; D — диаметр глобулы; N — число Авогадро; p — плотность каучука; M — молекулярный вес каучука.

Исследованный образец каучука имел средний молекулярный вес 300 000. Проведенный расчет показывает, что глобулы являются агрегатами, состоящими из тысяч молекулярных цепей. Полученное значение является верхним пределом, если же глобула деформирована, то данный расчет приведет к завышенным результатам. Оказалось, (рис. 7), что блок каучука, строение которого изучали методом реплик, так же как и тонкие пленки, имеет глобулярную структуру, причем размер глобул в обоих случаях одинаков.

Далее следует отметить, что характерной особенностью строения каучука СКФ-26 является то, что не все вещество находится в глобулярной форме, а между глобулами имеется как бы связующее, структура которого не разрешается (рис. 6, а).

Наиболее четко наличие двух структурных модификаций обнаруживается при приготовлении образцов из очень разбавленных растворов ($8 \cdot 10^{-8}$ вес. % в метилэтилкетоне). Из рис. 8, а видна отдельная глобула и агрегат из четырех плотно упакованных глобулярных частиц, находящихся в окружении части каучука, структура которого не разрешается. Иногда в бесструктурной массе можно заметить наличие фибрillлярных структур (рис. 8, б), это позволяет предполагать, что связующее, возможно, имеет фибрillлярную структуру.

Изучение строения растянутых пленок вплоть до начала их разрыва подтвердило это предположение. В растянутых образцах отчетливо видны фибрillлярные структуры (рис. 9, а, б, в). При этом видно, что при растяжении уменьшается количество глобулярных структур, однако размер глобул не изменяется, а на начальных стадиях растяжения происходит лишь некоторая их деформация (рис. 9, б).

Иногда, хотя и редко, можно наблюдать постепенное разворачивание глобул, как это видно на рис. 9, в. По-видимому, при растяжении происходит как скачкообразное, так и постепенное разворачивание глобул с образованием фибрillлярных структур.

Для фторкаучука СКФ-26 глобулярные структуры в большом диа-

пазоне концентраций (при приготовлении образов из растворов) имеют практически одинаковые размеры $\sim 1000 \text{ \AA}$. Поэтому можно полагать, что глобулярные структуры в этих каучуках возникли при их полимеризации. Диаметр же в 1000 \AA является, по-видимому, предельным значением диаметра, при котором сферическая частица фторкаучука может быть устойчивым образованием.

При дальнейшем увеличении размеров происходит перестройка глобул в линейные структуры, ибо при достаточно большом числе молекул в глобуле может оказаться, что линейное расположение этих молекул приводит к более плотной упаковке и энергетически более выгодно.

Таким образом, в образцах фторкаучука СКФ-26 обнаружены две структурные модификации: глобулярная и фибрillярная, находящиеся в равновесии. В процессе растяжения глобулы скачкообразно разворачиваются и увеличивается содержание фибрillярной формы. Появление эластических свойств связано, вероятно, с существованием фибрillярных образований и возможностью разворачивания глобул. Наличие в каучуке двух структурных форм, одной из которых является глобулярная при преобладании последней, вероятно, и приводит к тому, что данный каучук обладает малой эластичностью.

Таким образом, при электронномикроскопическом исследовании установлено, что аморфные каучуки являются упорядоченными системами, в которых возникают фибрillярные, полосатые, а также могут возникать и глобулярные структуры. Образование глобулярных структур в каучуке типа СКФ-26 приводит к понижению эластических свойств.

Сравнительно давно было показано, что при известных условиях натуральный каучук, а также ряд других эластомеров регулярного строения, могут кристаллизоваться^{17, 27, 52–72}. Исследованию кристаллизации каучуков было посвящено большое количество работ, исчерпывающий обзор которых дан в ряде монографий^{19, 73, 74}.

Возможность образования в эластомерах крупных кристаллических структур правильной геометрической формы ставила под сомнение модель эластомеров, предложенную в кинетической теории высокоЗастиности^{75, 76}. Была предложена несколько измененная модель строения каучуков⁷⁶, которая, однако, принципиально не отличается от модели Кука, Марка и Гута и является лишь неудачной попыткой создания новой теории строения аморфного каучука, которая смогла бы объяснить сравнительно легкую способность натурального каучука к кристаллизации при понижении температуры.

Интересные наблюдения были сделаны Кампбелом и Алленом²⁴. Авторы изучали процессы кристаллизации в натуральном каучуке, а также полибутадиене низкотемпературной полимеризации с помощью поляризационного микроскопа. Было обнаружено, что при повторной кристаллизации расплавленных образцов происходит полное и точное восстановление исходной сферолитной картины. Эти данные свидетельствуют о том, что после плавления каучуков не происходит перепутывания молекулярных цепей, а сохраняется порядок, близкий к порядку, существовавшему в кристаллическом состоянии.

При электронномикроскопическом исследовании строения аморфных и кристаллизующихся каучуков было показано, что вначале наблюдаются полосатые структуры, более тонкое строение которых еще не выяснено. Какова же роль этих структур в процессе кристаллизации? Происходит ли процесс кристаллизации на основе имеющихся в аморфном состоянии полосатых структур, либо формирование кристаллических образований, т. е. дальнейшее протекание процесса упорядочения происходит как независимый процесс? Экспериментально показано, что

в начальной стадии кристаллизации полихлоропрена (рис. 10, а) происходит расщепление полосатых структур на тонкие фибриллярные образования, т. е. при протекании процесса кристаллизации возникают «игольчатые» кристаллические структуры на основе имеющихся в аморфном состоянии полосатых структур^{45, 46}.

Таким образом, первой стадией структурообразования является возникновение полосатых структур. Далее происходит образование разного рода фибриллярных структур. Кристаллические фибриллярные структуры возникают на основе имеющихся в аморфном состоянии полосатых структур. Структурирование завершается формированием сферолитов (рис. 10, в).

Весь процесс структурообразования в эластомерах удалось наблюдать на примере полихлоропреновых каучуков и изотактического полибутилена, обладающего высокоэластическими свойствами.

На рис. 10, а, б, в показаны отдельные стадии кристаллизации полихлоропренового каучука. Так, на рис. 10, а показано начало возникновения фибриллярных структур, которые в дальнейшем переходят в игольчатые образования (рис. 10, б), с последующим формированием сферолитных структур (рис. 10, в).

Аналогичную, но более отчетливую картину структурообразования можно наблюдать на изотактическом полибутилене (рис. 11, а, б, в), где процесс кристаллизации приводит к возникновению монокристаллов⁴⁸. На рис. 11, а показано возникновение кристаллических образований на основе полосатых структур. Отчетливо видно, что происходит как бы расщепление полосатых структур на отдельные фибриллы. В дальнейшем процесс упорядочения приводит к существованию сферолитов и кристаллических плоскостей (рис. 11, б), но кристаллизация, по-видимому, не прошла еще по всему объему. Последующее протекание процесса кристаллизации приводит к разрастанию и взаимному проникновению структур (рис. 11, в).

В работах^{49, 76} было показано, что наличие сферолитных и пластинчатых кристаллических образований в полимерах с гибкими цепями не препятствует возникновению обратимых деформаций.

Таким образом, долгие годы было широко распространено представление о каучуках как о системах перепутанных молекулярных цепей, развитое в результате создания кинетической теории высокоэластичности. Правильность такой модели подвергалась сомнению уже вскоре после ее создания. В 40-е годы начали появляться экспериментальные данные, косвенно свидетельствующие о наличии упорядоченности в расположении молекулярных цепей в аморфных каучуках. Применение метода электронной микроскопии было новым этапом изучения строения каучуков. С помощью этого метода было показано, что аморфные эластомеры действительно не являются системами беспорядочно перепутанных молекулярных цепей, а в них существуют хорошо выраженные фибриллярные и полосатые структуры. Вещества, в которых наблюдались такого рода структуры, обладают хорошими эластическими свойствами.

Полосатые структуры являются первым этапом процесса упорядочения, на их основе возникают сначала фибриллярные образования, из которых формируются более сложные надмолекулярные структуры — сферолиты и кристаллы.

При переработке в изделия каучуки подвергаются ряду воздействий (пластикация, введение ингредиентов, вулканизация). Обычно полагают, что вулканизат представляет собой систему хаотически расположенных перепутанных молекулярных клубков.

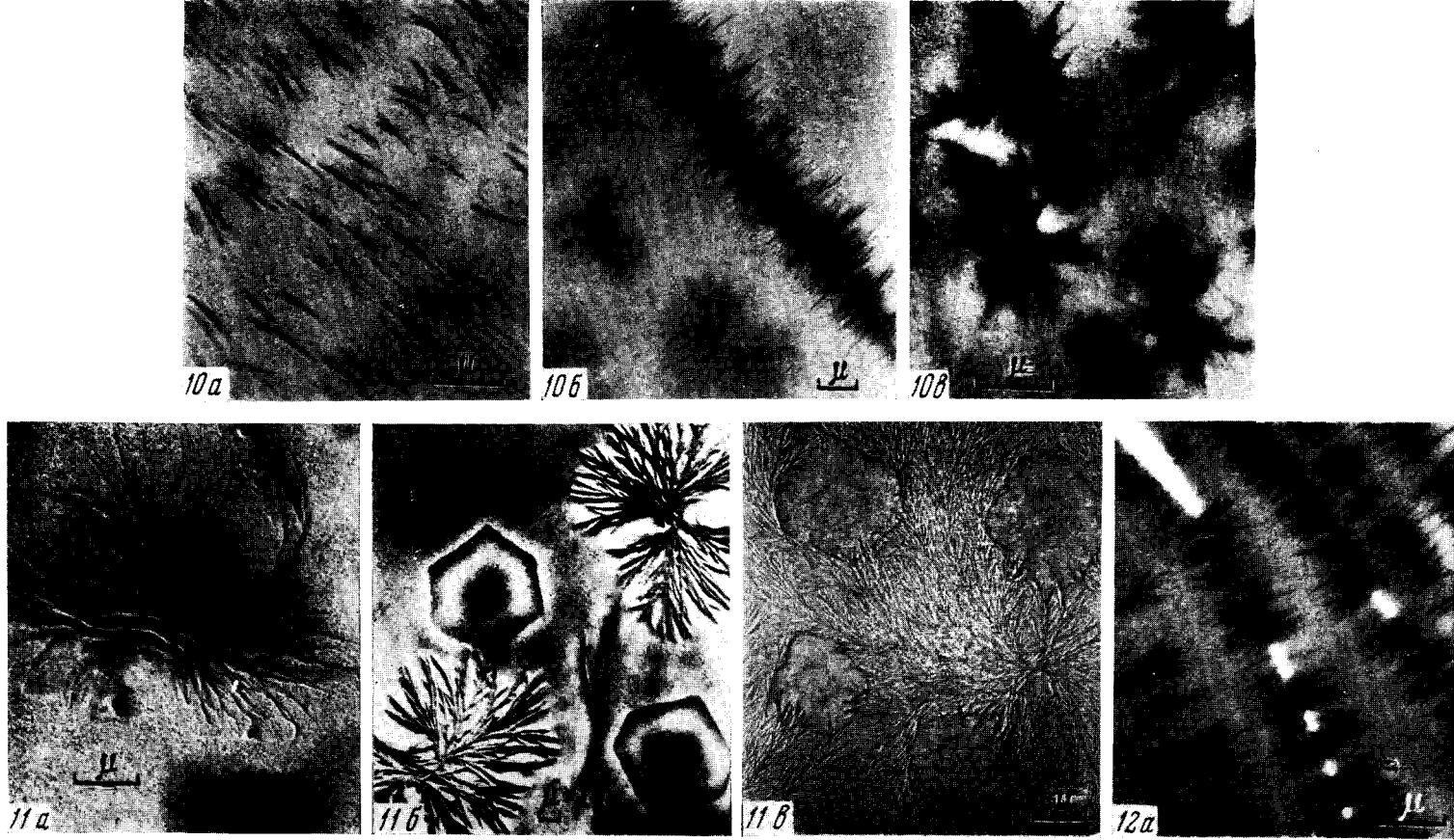


Рис. 10. Пленка хлоропренового каучука: *a* — через 1 сутки после удаления растворителя *b* — через 2 суток после удаления растворителя, *c* — через 7 суток после удаления растворителя

Рис. 11. *a* — Образец изотактического полибутилена, приготовленный из разбавленного раствора в толуоле при 70° при быстром испарении растворителя с последующим быстрым охлаждением; *b*, *c* — пленка изотактического полибутилена, полученная при 85° с последующим медленным охлаждением

Рис. 12. Строение пленки хлоропренового каучука и вулканизата типа наирит А (тепловая вулканизация) в вакууме: *a* — исходный каучук; *b* — после вулканизации при 153° в течение 10 минут; *c* — через 9 суток после вулканизации

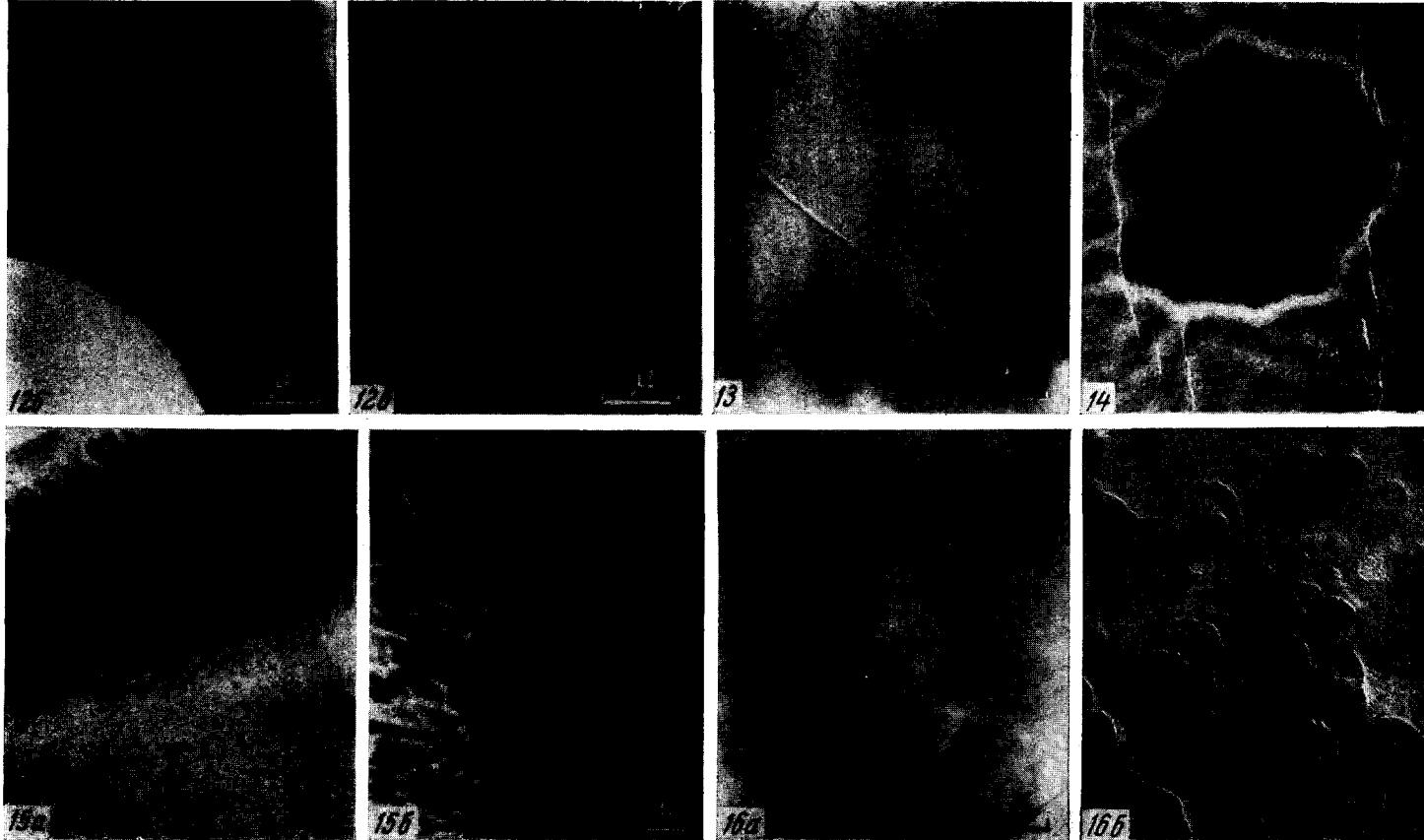


Рис. 13. Пленка наирита А сразу после вулканизации на воздухе при 153° в течение 20 минут

Рис. 14. Пленка наирита А через 16 суток после вулканизации на воздухе при 153° в течение 20 минут

Рис. 15. а — Структура исходного каучука СКБ; б — вулканизат СКБ, разрушенный вальцеванием до растворимого состояния

Рис. 16. а — Структура исходного каучука неопрен АС; б — вулканизат неопрена АС, разрушенный вальцеванием до растворимого состояния

Вопрос о структурообразовании вулканизатов рассматривается, как и в случае каучуков, лишь с точки зрения способности их к кристаллизации и влияния сшивок на процессы кристаллизации. Из общего объема материала, способного к кристаллизации, исключается определенный объем около сшивок, так называемый «запрещенный» для кристаллизации объем. Размер этого объема вокруг каждой сшивки $\sim 5100 \text{ \AA}^3$ ^{77, 88}. Полагают⁷⁹, что существование этого объема препятствует лишь развитию кристаллизации в направлении вдоль оси молекул, поперечное же развитие кристаллизации не ограничивается, и образующийся кристалл практически ничем не отличается от кристалла, сформированного в отсутствие сшивок. В результате рентгеноструктурного анализа закристаллизованных вулканизатов натурального каучука^{64, 78-86} было установлено, что максимум скорости кристаллизации вулканизатов наблюдается при той же температуре, что и для исходного натурального каучука, а скорость кристаллизации находится в обратной зависимости от густоты пространственной сетки⁸⁶.

Основные закономерности, найденные для вулканизатов натурального каучука, сохраняются и для исследованных резин на основе синтетических каучуков: 1,4-*цис*-полиизопренового, 1,4-*цис*-полибутадиенового (СКД) и хлоропренового каучуков^{72, 87}. Наблюдаемые явления авторы объясняли на основе модели перепутанных молекулярных цепей с учетом влияния на кристаллизацию «запрещенного объема».

Однако имеется ряд экспериментальных данных, противоречащих этой модели. Так, произведенный на основе этой модели расчет равновесной температуры плавления кристаллов, образовавшихся в вулканизате натурального каучука, дает значение, которое на порядок отличается от экспериментальных данных. По расчету равновесная температура плавления закристаллизованной сетки натурального каучука при наличии 1% сшитых звеньев должна понизиться на 2–3°, в то время, как на самом деле она понижается на 20°^{80, 88}.

Предположение об одинаковом строении кристаллических образований в вулканизате и исходном каучуке также оказывается лишь первым приближением, так как данные рентгеноструктурного анализа указывают на значительно большую дефектность кристаллических образований в вулканизатах⁸⁰.

Лукин и Касаточкин⁸⁹ на основании результатов рентгеноструктурного анализа вулканизатов натурального каучука сделали предположение о существовании в аморфном вулканизате двух типов межмолекулярного взаимодействия. Часть вещества с малым межмолекулярным взаимодействием названа «газовой», другая часть — «жидкостной». Наблюдаемые эффекты, по-видимому, свидетельствуют о существовании в вулканизате областей с различной степенью упорядоченности. Большему молекулярному взаимодействию, в этом случае, соответствуют более упорядоченные области.

В работах Каргина и Соголовой^{90, 91} при проведении вулканизации аморфной гуттаперчи в различных условиях были получены продукты, обладающие различными механическими свойствами и, вероятно, различной степенью упорядоченности, что свидетельствует о существовании упорядоченных образований в вулканизатах.

Использование электронного микроскопа было дальнейшим шагом в изучении структуры вулканизатов. Препараты готовили с помощью метода реплик, которые снимали с поверхности скола вулканизатов или с предварительно пропаренной поверхности.

Однако ввиду трудностей чисто методического характера, возникающих при приготовлении образцов для электронномикроскопического

исследования, в ряде работ не было получено однозначных данных. Так, Лыкин и Печковская⁹² при электронномикроскопическом исследовании наблюдали на поверхности скола вулканизатов натурального каучука глобулярные образования, но не сделали каких-либо определенных выводов, считая это преждевременным.

В других работах^{93–95} при изучении строения вулканизатов силиконовых каучуков авторы делают вывод о глобулярном строении вулканизатов, однако приведенные снимки трудно трактовать столь однозначно, так как можно наблюдать на них также и резко удлиненные образования фибриллярного типа.

Противоположные данные были получены в работе Эндрюса и Браудена⁹⁶. Авторы проводили электронномикроскопические изучения строения поверхности вулканизата натурального каучука, подвергшегося травлению озоном. Было обнаружено, что протравленная поверхность представляет собой систему фибрилл диаметром 500 Å и длиной ~10 μ. Таким образом, травление позволило выявить неоднородное строение образцов. Авторы объясняют появление такого рода структур влиянием напряжений, которые имеются в образцах во время вулканизации. С нашей точки зрения, эти результаты указывают на существование в вулканизатах упорядоченных областей независимо от имеющихся в них напряжений.

Электронномикроскопическое изучение структурных изменений, происходящих при вулканизации наирита А (радиационным, химическим и тепловым методами) позволило выявить следующие закономерности^{45, 97}.

При облучении хлоропренового каучука γ-лучами в вакууме с образованием сетчатой структуры исходная морфологическая картина образца не разрушается.

Сравнение ИК спектров, облученных в вакууме, и исходных образцов показывает, что происходят довольно глубокие изменения микроструктуры цепи. Вероятно, сшивание цепей, образующих надмолекулярные структуры, на начальных стадиях облучения препятствует разрушению этих структур при дальнейшем облучении. Таким образом, при облучении в вакууме образец сшивается, происходят значительные изменения в микроструктуре цепи, и, вероятно, значительная аморфизация⁹⁸, однако характер расположения молекулярных цепей сохраняется.

При вулканизации тепловым способом в вакууме и с помощью полухлористой серы происходит постепенное разрушение имеющихся в образце структур. Тепловую вулканизацию проводили при 153°, т. е. значительно выше температуры плавления каучука. На рис. 12, а дана исходная структура наирита А. Видны кристаллические игольчатые образования. При длительной тепловой вулканизации происходит разрушение структур (рис. 12, б). Однако при небольших степенях вулканизации в вулканизатах во времени вновь возникают такие же морфологические структуры, которые наблюдались в исходном каучуке, начиная от возникновения аморфных ленточных структур вплоть до более совершенных кристаллических образований. На рис. 12, в видны как полосатые, так и игольчатые образования.

В вулканизате, полученном при термической вулканизации на воздухе, при времени вулканизации 20 мин., сразу после вулканизации удалось наблюдать хорошо сформированные, довольно крупные плоскости правильной геометрической формы (рис. 13). Далее, кристаллизация продолжается во времени, и на образовавшихся вначале плоскостях происходит дальнейший спиральный рост кристаллов (рис. 14).

Таким образом, при тепловой вулканизации на воздухе в вулканизаторе могут возникать даже более совершенные структуры, чем в исходном каучуке.

Определение густоты сетки в эталонном образце показало, что при времени вулканизации 20 мин. в образце возникают швы через отрезки цепи в среднем 400 Å. При существовании такого рода сетки очень трудно представить себе возможность кристаллизации полимера, особенно возникновение высших структурных форм, типа образующихся в данном случае кристаллов, если принять, что существует статистическое распределение швов, между отдельными цепями полимера. Вероятно, что даже при 153° происходит не полное разрушение надмолекулярных структур в наирите А, и вулканизация, как любой химический процесс, протекает в первую очередь на границах раздела этих структур, не разрушая самих структур. Только при больших степенях вулканизации подобные связи начнут возникать и внутри структурных элементов.

Другими словами, процесс вулканизации носит гетерогенный характер. Только в этом случае проведение вулканизации на первых этапах не должно привести к утрате способности каучука кристаллизоваться с образованием высших структурных форм.

В некоторых случаях, по-видимому, образование вулканизационной сетки может не препятствовать, а, наоборот, способствовать протеканию процессов структурообразования. Так, изучение карбоксилсодержащих полимеров, вулканизованных окислами металлов, показало, что вулканизаты обладают необычно высокой прочностью в ненаполненных смесях⁹⁹. Однако образовавшаяся сетка легко разрушается растворителями, энергия разрушаемых связей составляет 1000—2000 кал/моль, т. е. порядка энергии межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, образование такого рода сетки происходит без возникновения химических связей. Высказано предположение, что в системе получаются основные соли между полимером и распределенными в нем крупными частицами окислов. Эти участки и являются узлами образующейся сетки. Вероятно, что в таких участках степень упорядочения значительно выше, чем в остальной массе полимера за счет ориентирующего действия вулканизующего агента. В этом случае также возможно возникновение в вулканизате редко расположенных крупных надмолекулярных структур.

Если вулканизационная сетка возникает на границе структурных образований, то при разрушении резин должны, по-видимому, сохраняться элементарные структурные образования, являющиеся составными элементами для построения более сложных структур.

Исследование процессов структурообразования в разрушенных термовулканизатах натрийбутиданового каучука (СКБ) и неопренов АС и В проводили следующим образом. Вулканизаты механически разрушали на лабораторных вальцах до растворимого состояния, затем растворяли и наносили на сетку в виде капли раствора. Разрушенные вулканизаты давали более упорядоченные структуры по сравнению с исходным каучуком (рис. 15, 16). На рис. 15, б можно наблюдать более совершенные полосатые структуры, чем в исходном каучуке СКБ (рис. 15, а). На рис. 16, б виден спиральный рост кристаллов вместо иглообразных структур исходного неопрена АС (рис. 16, а).

Процессы структурообразования в разрушенных резинах замедляются с увеличением времени вулканизации, а следовательно, и с увеличением густоты сетки¹⁰⁰.

Таким образом, показано, что после вальцевания вулканизатов и по-

следующего растворения вновь возникают надмолекулярные структуры, отличающиеся по характеру от исходных каучуков. Это обстоятельство подтверждает, что процессы сшивки при вулканизации осуществляются не между отдельными молекулярными цепями, а между первичными структурными элементами. При вальцевании разрушение вулканизатов происходит, по-видимому, по местам сшивок с сохранением элементарных структур. Возникновение надмолекулярных структур в разрушенных резинах можно объяснить только с точки зрения образования вулканической сетки между первичными структурными элементами, из которых в дальнейшем строятся более сложные надмолекулярные структуры, т. е. процесс вулканизации является гетерогенным со структурной точки зрения.

Методом реплик было показано также, что резины, приготовленные на основе ряда каучуков, являются упорядоченными системами, причем, в них возникают структуры, аналогичные наблюдаемым в каучуках¹⁰¹. При этом резины, имеющие более упорядоченную структуру, обладают и лучшими механическими свойствами¹⁰².

Введение некоторых низкомолекулярных веществ (вода, метанол, нониловый спирт) способствует структурообразованию резин, что сопровождается увеличением их прочности¹⁰³.

Все это свидетельствует о лабильности структур в вулканизатах и о необходимости учета процессов структурообразования при переработке каучуков.

Таким образом, долгое время каучуки рассматривали как системы перепутанных молекулярных цепей. В 40-ые годы начали появляться косвенные экспериментальные данные о наличии упорядоченности в аморфных эластомерах. Эти сведения были получены как при исследовании аморфных каучуков, так и при изучении особенностей кристаллизации каучуков регулярного строения. Использование электронномикроскопического метода для исследования строения каучуков и вулканизатов позволило выяснить строение аморфных каучуков и проследить процессы структурообразования в кристаллизующихся каучуках. Было показано, что аморфные каучуки являются упорядоченными системами. В них протекают процессы упорядочения, приводящие к образованию полосатых структур размером 1000 Å, фибрillлярных структур диаметром 200 Å и глобулярных образований.

Проявление высокоэластических свойств в эластомерах связано с наличием полосатых, фибрillлярных структур. При исследовании строения хлоропренового каучука и изотактического полибутилена удалось проследить весь процесс структурообразования, который начинается с возникновения полосатых структур в аморфном состоянии и завершается образованием кристаллических структур, возникающих на основе полосатых структур. Полосатые структуры являются выражением предкристаллической упорядоченности в эластомерах.

Вулканизаты, так же как и каучуки, являются упорядоченными системами. Процесс вулканизации происходит гетерогенно по границам структурных элементов, имеющихся в каучуках.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колloid. ж., **19**, 131 (1957).
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
3. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН, **122**, 97 (1958).
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, В. В. Рыжов, Высокомол. соед., **I**, 182 (1959).
5. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., **30**, 247 (1958).

6. Н. Ф. Бакеев, Кандидатская диссертация, МГУ, 1960.
7. А. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **2**, 931 (1960).
8. В. П. Шибаев, Кандидатская диссертация, МГУ, 1963.
9. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **3**, 303 (1961).
10. В. А. Каргин, П. В. Козлов, С. Я. Мирлина, З. А. Каправова, ДАН, **135**, 1421 (1960).
11. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, ДАН, **157**, 125 (1964).
12. А. А. Эфендиев, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. П. Я. Карпова, Москва, 1964.
13. М. Е. Богданов, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1965.
14. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Кристаллография, **2**, 623 (1957).
15. А. В. Ермолина, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1957.
16. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН, **159**, 885 (1964).
17. J. R. Katz, Naturwiss., **13**, 411 (1925).
18. E. Mack, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2757 (1934).
19. L. R. G. Treloar, The physics of rubber elasticity, Oxford, 1959.
20. K. H. Meyer, G. V. Susich, E. Volk, Koll. Ztschr., **59**, 208 (1932).
21. W. Kuhn, Там же, **76**, 258 (1936).
22. E. Guth, H. Mark, Monatsch., **65**, 93 (1934).
23. P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
24. H. N. Campbell, M. D. Allen, Ind. Eng. Chem., **43**, 413 (1950).
25. G. L. Simard, B. E. Warren, J. Am. Chem. Soc., **58**, 507 (1936).
26. R. E. Morris, Ch. B. Jordan, Rubber Age, **55**, 161 (1944).
27. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
28. E. E. Hanson, G. Halversen, J. Am. Chem. Soc., **70**, 779 (1948).
29. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., **34**, 538 (1940).
30. C. W. Bunn, Rub. Chem. Techn., **15**, 742 (1942).
31. А. А. Трапезников, ДАН, **22**, 84 (1939).
32. С. Е. Бреслер, Г. М. Захаров, В. В. Кириллов, Высокомол. соед., **3**, 1072 (1961).
33. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **27**, 139 (1965).
34. M. H. Walters, D. N. Keyte, Trans. Proc. Inst. Rub., **38**, 40 (1962).
35. L. B. Sebrell, Ind. Eng. Chem., **35**, 736 (1943).
36. M. Seal, Phil. Mag., **5**, 78 (1960).
37. F. Endter, Rub. Chem. Techn., **27**, 1 (1954).
38. C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. Le Beau, F. O. Schmitt, P. Talalay, Ind. Eng. Chem., **36**, 634 (1944).
39. К. А. Печковская, Каучук и резина, **3**, 12 (1959).
40. E. A. Hauser, Rubber Age, **78**, 881 (1956).
41. Г. Ф. Шон, Химия и техн. полимеров, **5**, 61 (1961).
42. Th. G. F. Schoop, R. Kretschmer, Koll. Ztschr., **197**, 51 (1964).
43. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, 1960.
44. F. M. Mergott, J. Polymer Sci., **24**, 467 (1957).
45. В. Г. Калашникова, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1965.
46. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **6**, 906 (1964).
47. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, ДАН, **144**, 1089 (1962).
48. В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, ДАН, **146**, 366 (1962).
49. В. А. Каргин, И. Ю. Царевская, Высокомол. соед. Сб. Карабцепные соединения, 1963, стр. 219.
50. Тран Хьеу, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1964.
51. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, ДАН, **166**, 874 (1966).
52. W. H. Smith, Ch. Pr. Saylog, J. Wing, U. S. Bur, Stand. J., **10**, 479 (1938).
53. W. H. Smith, Ch. Pr. Saylog, U. S. Bur, Stand. J., **21**, 257 (1938); перепечатано Rub. Chem. Techn., **12**, 18 (1939).
54. G. L. Clark, E. Walthuis, W. H. Smith, J. Res. Bur. Stand., **19**, 497 (1937).
55. C. W. Bunn, Proc. Roy. Soc., **A180**, 40 (1942).
56. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., **37**, 84 (1941).
57. P. A. Thiessen, W. Wittstadt, Ztschr. Phys. Chem., **B41**, 33 (1938).
58. L. A. Wood, J. Chem. Phys., **10**, 403 (1942).
59. C. E. Hall, E. A. Hauser, D. S. Le Beau, F. O. Schmitt, P. Talalay, Ind. Eng. Chem., **36**, 634 (1944).

60. Э. Ф. Губанов, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1963.
61. Б. Я. Тейтельбаум, Э. Ф. Губанов, В. А. Наумов, ДАН, **145**, 1077 (1962).
62. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, М. П. Дианов, Э. Ф. Губанов, ДАН, **140**, 1132 (1961).
63. Н. А. Морсс, J. Am. Chem. Soc., **60**, 237 (1938).
64. J. M. Goppel, J. J. Argaman, Rub. Chem. Techn., **23**, 310 (1950).
65. A. N. Gent, Там же, **28**, 36, 460 (1955).
66. А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Н. П. Кузнецов, Каучук и резина, **10**, 7 (1964).
67. С. J. B. Cewe's, Bub. Chem. Techn., **15**, 847 (1942).
68. Б. Я. Тейтельбаум, Т. А. Ягфарова, Н. П. Аношина, В. А. Наумов, ДАН, **150**, 608 (1963).
69. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомол. соед., **6**, 1022 (1964).
70. О. Н. Трапезникова, Г. Е. Смирнова, Оптика и спектроскопия, **3**, 631 (1957).
71. О. Н. Трапезникова, Г. Е. Новикова, С. В. Минакова, Там же, **9**, 353 (1961).
72. R. M. Kell, B. Vennet, P. B. Stickney, J. Appl. Polymer Sci., **2**, 8 (1959).
73. A. Wood, Advances in colloid science, N. Y., 1946, стр. 57, перев. в сб. Химия больших молекул, ИЛ, М., сб. 2, 87 (1948).
74. L. Vateman, The chemistry and physics of rubber-like substances, London, 1963.
75. Ch. Raek, Rub. Chem. Technol., **12**, 778 (1939).
76. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Высокомол. соед., **6**, 1022 (1964).
77. Р. J. Flory, J. Reppert, J. Chem. Phys., **11**, 512 (1943).
78. A. N. Gent, Trans. Faraday Soc., **50**, 521 (1954).
79. J. E. Field, J. Appl. Phys., **12**, 23 (1941).
80. L. Mandelkern, Crystallization of Polymer, 1964.
81. Б. А. Лукин, В. И. Касаточкин, ЖТФ, **16**, 1382 (1946).
82. В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, ЖТФ, **19**, 76 (1949).
83. Б. В. Лукин, В. И. Касаточкин, ЖТФ, **20**, 674 (1950).
84. В. И. Касаточкин, Б. В. Лукин, ЖТФ, **20**, 1160 (1950).
85. W. Bekkedahl, L. A. Wood, Ind. Eng. Chem., **33**, 381 (1941).
86. E. W. Russell, Trans. Faraday Soc., **47**, 539 (1951).
87. М. Ф. Бухина, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1963.
88. W. A. Gibbons, R. H. Gerke, H. C. Tingey, Ind. Eng. Chem. (Anal.), **5**, 279 (1933).
89. Б. В. Лукин, В. И. Касаточкин, Исследования по физике и химии каучука и резины, Госхимиздат, 1950, стр. 77.
90. Б. И. Айходжаев, Кандидатская диссертация, НИИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва, 1957.
91. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев, ДАН, **120**, 1277 (1958).
92. А. С. Лыкин, К. А. Печковская, Изв. АН СССР, Сер. физ., **23**, 725 (1959).
93. T. G. Rochow, E. G. Rochow, Science, **3**, 271 (1950).
94. E. G. Rochow, An Introduction to the chemistry of the Silicones, N. Y., 1951, стр. 120—130.
95. Н. Катоуawa, M. Kuriyagawa, H. Jakob, Proc. of the Third International Conf. on El. Microscopy, London, 1954, стр. 507.
96. E. H. Andrews, M. Braden, J. Polymer Sci., **55**, 787 (1961).
97. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, ДАН, **158**, 939 (1964).
98. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, М., Госхимиздат, 1959.
99. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. И. Старовойтова, ДАН, **120**, 535 (1958).
100. М. В. Каждан, Т. Н. Дюмаева, Э. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **8**, 204 (1966).
101. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, ДАН, **158**, 697 (1964).
102. З. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **8**, 569 (1966).
103. Е. В. Резцова, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед. (в печати).

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва