

**О ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕВОДОВ И ПОЛИАКРИЛАТОВ**

В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, В. Б. Рыжов

В опубликованной ранее работе [1] нами были изложены результаты электронно-микроскопических исследований водных растворов полиакриловой кислоты и ее солей. Было показано, что полиэлектролитные макромолекулы способны изменять свою форму от компактно свернутой глобулы до выпрямленной жесткой палочки в зависимости от валентности заместителя в карбоксильных группах. Было показано также, что различная конфигурация длинноцепочечного полииона обуславливает образование двух типов «вторичных» структур в растворе: фибриллярных структур, состоящих из пачек, образованных параллельным соединением по 10—15 асимметричных цепочек, и глобулярных структур, образованных слипанием молекулярных цепочек, свернутых в симметричные клубки без проникновения их друг в друга.

Для выяснения характера взаимодействия цепей полимеров при их агрегации в настоящей работе были исследованы смеси водорастворимых совместимых полимеров, обладающих различной конфигурацией молекулярных цепочек в растворе. В качестве объектов были изучены оксиэтилцеллюлоза, крахмал и соли полиакриловой кислоты. При выборе объектов мы исходили из результатов наших исследований конфигурации цепей полиакрилатов. Было использовано свойство полиакриловой кислоты и ее солей существовать как в виде свернутых глобул, так и предельно выпрямленных жестких цепочек. В качестве стабильно свернутых цепочек, которые не разворачиваются и при действии низкомолекулярных электролитов, был взят амилопектин, 98% которого содержится в майсовом крахмале. И, наконец, была использована водорастворимая оксиэтилцеллюлоза, жесткие цепочки которой давали развернутые структуры.

Исследование проводилось на универсальном электронном микроскопе УЭМ-100. Методика работы описана в статье [1].

На рис. 1, а показаны микрофотографии чистой полиакриловой кислоты, а на рис. 1, б — полиакрилата четвертичного аммониевого основания. Для первой характерна, как известно [1], «вторичная» структура глобулярного типа, образованная слипанием отдельных молекулярных цепочек, свернутых в симметричные глобулы, без проникновения их друг в друга. Для второго же характерно образование развернутых, фибриллярных структур (см. рис. 1, б).

Кроме того, были изучены майсовый крахмал и оксиэтилцеллюлоза. Раствор крахмала готовили кипячением его суспензии в течение 3—5 мин., с последующим разбавлением до исследуемых концентраций (0,001—0,00001%). Электронно-микроскопическая микрофотография крахмала показана на рис. 1, в. На снимке видны отдельные, изолированные молекулярные цепочки, свернутые в глобулы. Размеры последних находятся в пределах 150—200 Å. «Вторичные» структуры, которые мы наблюдали при увеличении концентрации крахмала, так же как и в случае полиакриловой кислоты, образованы слипанием глобул, без их взаимопроникновения.

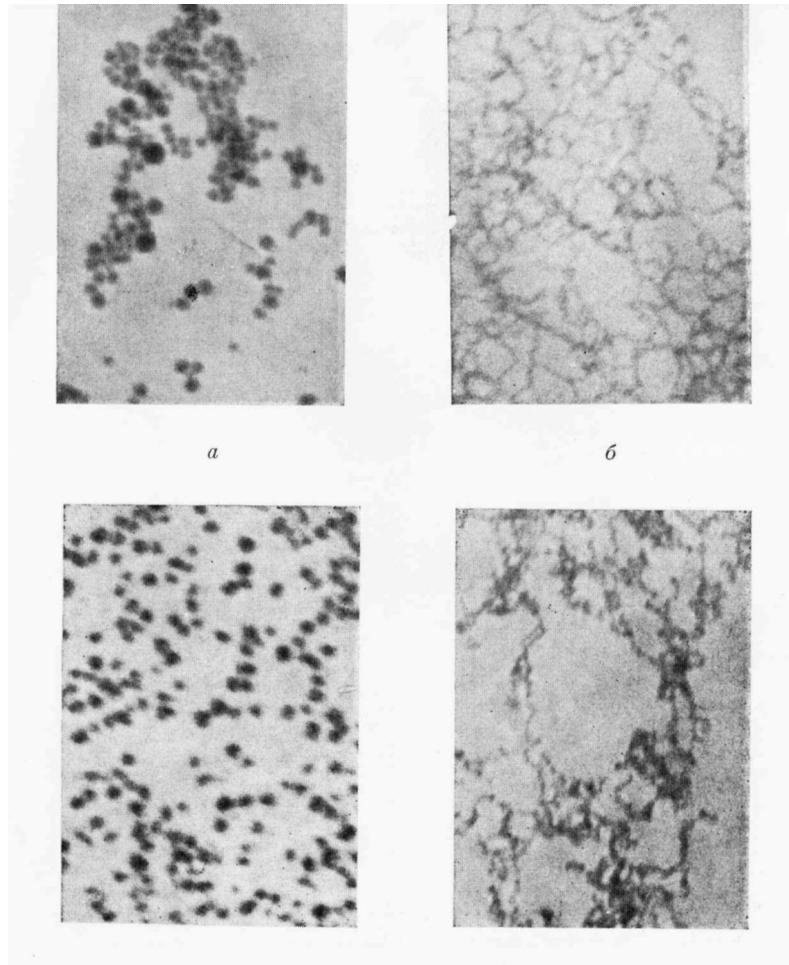


Рис. 1. Электронные микрофотографии

a—полиакриловая кислота ($\times 200\ 000$), *б*—полиакрилат триэтилфениламмония ($\times 200\ 000$), *в*—крахмал ($\times 200\ 000$), *г*—оксиэтилцеллюлоза ($\times 200\ 000$)

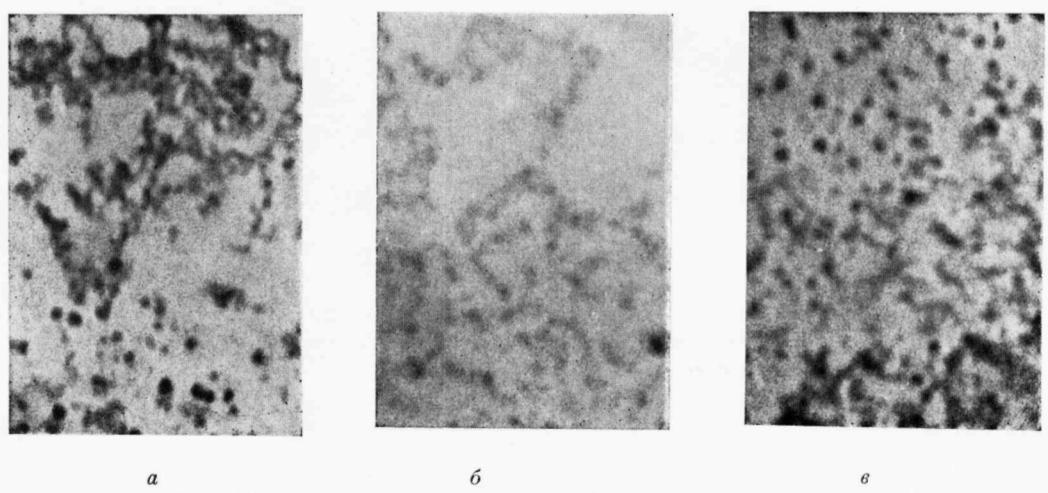


Рис. 2. Электронные микрофотографии смесей полимеров

a—крахмал и полиакрилат триэтилфениламмония, *б*—оксиэтилцеллюлоза и полиакрилат триэтилфениламмония, *в*—оксиэтилцеллюлоза и поликарболовая кислота

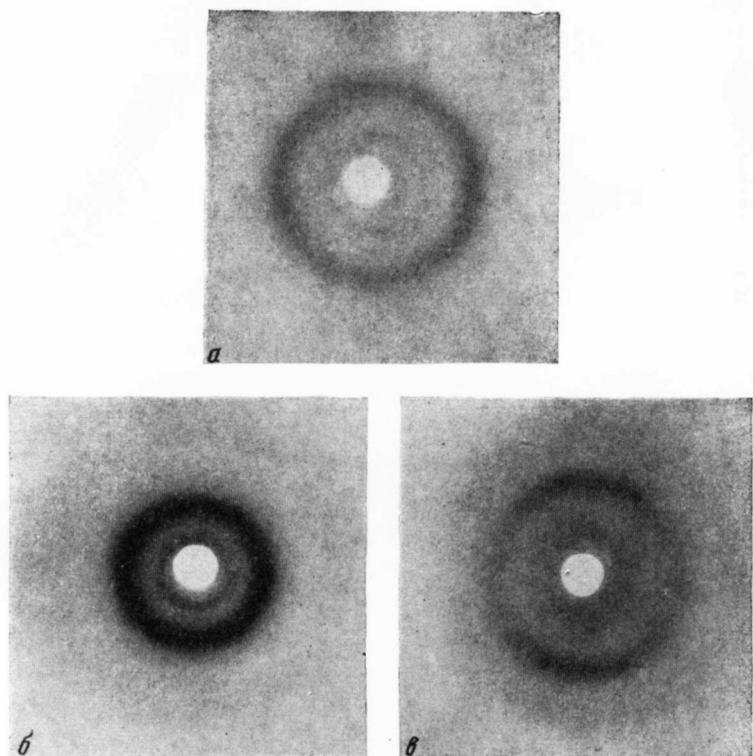


Рис. 1. Рентгенограммы изотропных полиамидных волокон
а — волокно капрон; б — волокно энант; в — волокно пеларгон

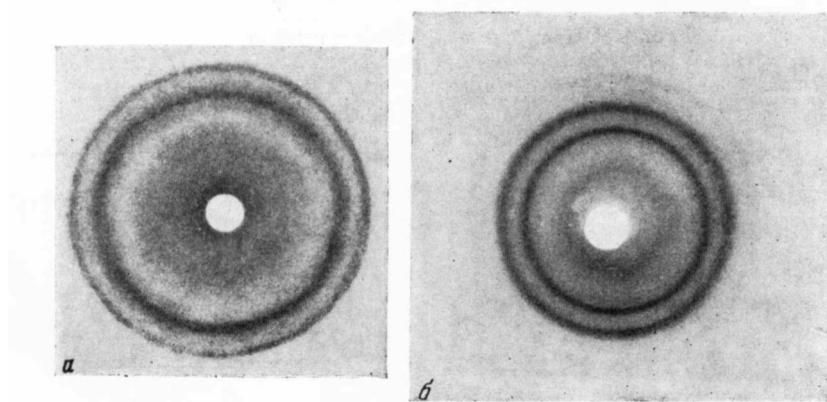


Рис. 2. Рентгенограммы полиамидов, полученных из раствора в
условиях медленного испарения растворителя
а — поликапримид; б — полиэнантамид

Водорастворимая оксиэтилцеллюзоза, использованная в настоящей работе, была получена этилированием хлопковой целлюлозы (содержание эфирных групп ~30%). Молекулярный вес очищенной электродиализом и фракционированной оксиэтилцеллюлозы составлял 250 000. На рис. 1, г показана микрофотография оксиэтилцеллюлозы. На снимке видны жесткие цепочки оксиэтилцеллюлозы, представляющие собой фибриллярные пучки из параллельно соединенных асимметричных молекулярных цепочек. Образуемые оксиэтилцеллюлозой «вторичные» структуры типично фибриллярны. Поперечные размеры фибрилл находятся в пределах 80–100 Å.

Для выяснения характера взаимодействия цепочек различной конфигурации было интересно исследовать взаимодействие водорастворимого глобулярного крахмала с совместимым с ним полимером — фибриллярной формой полиакриловой кислоты (полиакрилатом триэтилфениламмония). На микрофотографии (рис. 2, а) показана смесь крахмала и полиакрилата. На снимке легко могут быть идентифицированы и глобулярный крахмал и фибриллярная структура полиакрилата. Разворачивание глобул или сворачивание фибрилл не происходит. Проникновение глобул крахмала в полиакрилат не происходит, а имеет место простое прилипание их к фибриллам.

Таким образом, в случае смеси глобулярного крахмала и развернутого полиакрилата наблюдается инертность глобул и отсутствие взаимодействия между ними и фибриллами. Представляло большой интерес изучить взаимодействие двух развернутых форм совместимых полимеров. Для этого была исследована смесь водорастворимой оксиэтилцеллюлозы и фибриллярного полиакрилата.

На рис. 2, б показаны микрофотографии полиакрилата в смеси с оксиэтилцеллюлозой. Наблюдаемые на снимке глобулярные частицы и компактные «вторичные» структуры, образованные ими, совершенно неожиданы. Исходные полимерные цепочки — полиакрилат триэтилфениламмония и оксиэтилцеллюлоза — являются жесткими и предельно выпрямленными цепями. Структуры, образуемые обоими полимерами, — типично фибриллярные структуры. В случае же смеси их мы наблюдаем образование глобулярных структур. Сворачивание фибрилл обусловлено, по-видимому, взаимодействием двух развернутых полимерных цепочек.

Итак, оказалось, что две развернутые цепочки (полиакрилат триэтилфениламмония и оксиэтилцеллюлоза) взаимодействуют, а в случае крахмала и развернутого полиакрилата проникновение цепочек друг в друга отсутствует из-за инертности глобул крахмала. В подтверждение этого вывода мы исследовали смесь фибриллярной оксиэтилцеллюлозы и глобулярной полиакриловой кислоты (см. рис. 2, в). На микрофотографии видны изогнутые и вытянутые фибриллы, а также «вторичная» структура, образованная соединением их. Эта картина типична для чистой оксиэтилцеллюлозы. Одновременно можно наблюдать и симметричные глобулы полиакриловой кислоты. Таким образом, как и в случае смеси глобулярного крахмала с развернутым полиакрилатом, в данном случае взаимодействия цепочек нет. Взаимодействие ограничивается лишь прилипанием глобул к фибриллам.

Выводы

1. Было установлено, что при смешении глобулярного крахмала с фибриллярным полиакрилатом и глобулярной полиакриловой кислоты с фибриллярной оксиэтилцеллюлозой взаимодействия между цепочками нет. Наблюдается лишь простое прилипание глобул к фибриллам.

2. В случае смеси фибриллярной формы полиакриловой кислоты с фибриллярной формой оксиэтилцеллюлозы имеет место взаимодействие цепочек и сворачивание их в клубки.

3. Таким образом, для исследованных смесей полимеров было установлено, что взаимодействуют только развернутые цепочки. В случае, если одна из цепей имеет глобулярную конфигурацию, проникновение и взаимодействие их отсутствует.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет

Поступила в редакцию
15 V 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, Н. Ф. Бакеев. Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.

STRUCTURATION PROCESSES IN SOLUTIONS OF HYDROCARBON AND OF POLYACRYLATE POLYMERS

V. A. Kargin, N. F. Bakeev, V. B. Ryzhov

Summary

Mixtures of water soluble compatible polymers have been studied with the aid of an electron microscope method. To elucidate the character of the interaction of polymer chains possessing different configurations the mixtures selected for the investigation comprised globular starch, water soluble fibrillar oxyethylcellulose and polyacrylate both of the globular and of the ultimately extended shape. Of the mixtures only the polymers with extended chains interact. No interpenetration and reaction occurs when one of the chains has a globular configuration.