

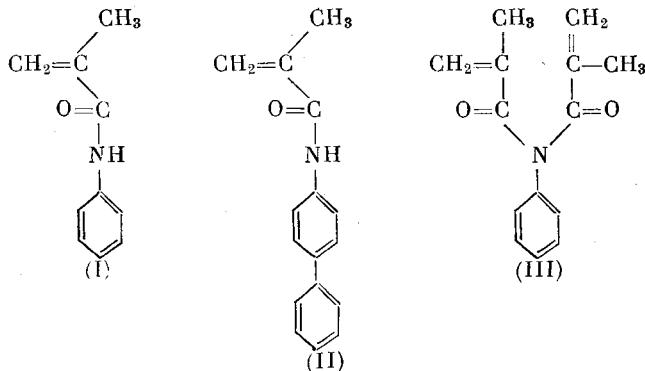
УДК 66.095.26 + 678.01 : 53

ОБРАЗОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ

*Н. А. Платэ, М. Азори, О. С. Матюхина,
В. А. Каргин*

Продолжая электронномикроскопические исследования процессов структурообразования при радиационной полимеризации кристаллических мономеров, нам удалось подтвердить полученные ранее результаты [1] на примерах других мономеров. Для сравнения с прямым электронномикроскопическим наблюдением за процессами полимеризации и структурообразования применялось, в частности, предварительное облучение тонких слоев кристаллических мономеров на электронномикроскопических сетках-подложках рентгеновскими лучами с последующим просмотром этих образцов в электронном микроскопе.

В настоящей работе излагаются данные о полимеризации и структурообразованию N-фенилметакриламида (ФМА) (I), N-(*n*-бифенил)метакриламида (БФМА) (II) и N-фенилдиметакриламида (ФДМА) (III):



Экспериментальная часть

Используемые мономеры очищали многократной перекристаллизацией из этилового спирта. Т. пл. ФМА 85—85,5°, БФМА 161,5° и ФДМА 80°. Синтез мономеров описан в [2, 3].

Приготовление образцов для электронномикроскопических наблюдений осуществлялось как и ранее [4]: тонкую взвесь кристаллов мономеров, высаженных обычно бидистиллированной водой из спиртового раствора (в случае БФМА — быстрым охлаждением раствора), наносили капилляром на медные сетки с коллоксилиновой подложкой, затем высушивали при комнатной или повышенной (не выше 50°) температуре. Для опытов с предварительным облучением суспензию кристаллов наносили на сетки с подложкой размером 15 × 15 мм. Сетки с кристаллами помещали в двухстенные ячейки с тонким дном (рис. 1), которые перед запаиванием откачивали

ли до остаточного давления порядка 10^{-3} мм. Для снижения сублимации в случае ФМА ячейку запаивали в атмосфере аргона.

Облучение вели от 5 до 30 мин. при различных температурах. Затем из сеток вырезали образцы диаметром 3 мм и рассматривали их в электронном микроскопе.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Радиационная полимеризация в твердой фазе выбранных нами мономеров в литературе не описана, имеется даже ссылка на то, что при облучении кристаллов ФМА γ -лучами дозой 24 Мрад при комнатной температуре полимер не образуется [4]. Поэтому перед нами стояла задача прежде всего выяснить возможность радиационной твердофазной полимеризации этих мономеров. Для этой цели кристаллические ФМА, БФМА и ФДМА облучали в масле рентгеновскими лучами мощностью дозы 0,2 Мрад/час, так же как и образцы для электронномикроскопических исследований. Результаты экспериментов приведены в таблице.

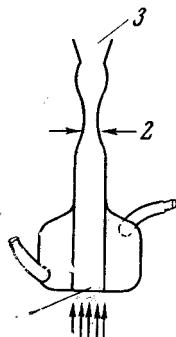


Рис. 1. Стеклянная ячейка для облучения кристаллических мономеров:
1 — тонкое окно, 2 — место запаивания, 3 — присоединение к вакууму

1 — тонкое окно, 2 — место запаивания, 3 — присоединение к вакууму

Результаты опытов свидетельствуют о том, что под действием рентгеновских лучей при температурах ниже точек плавления соответствующих мономеров происходит их полимеризация, причем значительные выходы полимера наблюдаются при проведении реакций вблизи точки плавления. Полимеризация ингибируется кислородом воздуха.

Полученные полимеры: поли-N-фенилметакриламид (ПФМА), поли-N-(*n*-бифенил)метакриламид (ПБФМА) и поли-N-фенилдиметакриламид (ПФДМА) представляют собой бесцветные хрупкие вещества, растворяющиеся в ацетоне, хлороформе и диметилформамиде, не растворяющиеся в метаноле. Средний молекулярный вес ПФМА, определенный вискозиметрически в ацетоне при 20° и рассчитанный по формуле: $[\eta] = 0,024 \cdot 10^{-4} M$ [5], составляет 520 000. Вязкости ПБФМА и ПФДМА, как видно из таблицы, намного ниже.

Облучение мономеров рентгеновскими лучами (Мощность дозы 0,2 Мрад/час)

№ Опыт	Мономер, $T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Условия полимеризации		Выход полимера, %	$[\eta]$, dl/g	Примечания
		доза, Мрад	температура, $^\circ\text{C}$			
1		60	60	Следы	--	Облучение электронами *
2		0,42	70	То же	--	
3	ФМА, 85,5	0,42	80	2,6	--	
4		0,42	84	54,8	1,25	Вязкость в ацетоне при 19°
5		0,42	84	Следы	--	Облучение в присутствии воздуха
6		0,4	24	—	--	
7		60,0	60	Следы	--	Облучение электронами *
8	БФМА, 161,5	0,8	140	4,3	--	
9		0,8	130—150	10,0	0,2	Вязкость в ДМФ при 18°
10		1,0	150	6,7	--	
11		0,84	70	Следы	--	
12	ФДМА, 80,0	0,42	70	0,5	--	
13		0,35	75	10,0	0,26	
14		1,0	75	59,2	0,16)	Вязкость в ДМФ при 19°

* Облучение проводила Г. М. Трофимова в Институте химической физики АН СССР на ускорителе электронов (при 1,6 МэВ).

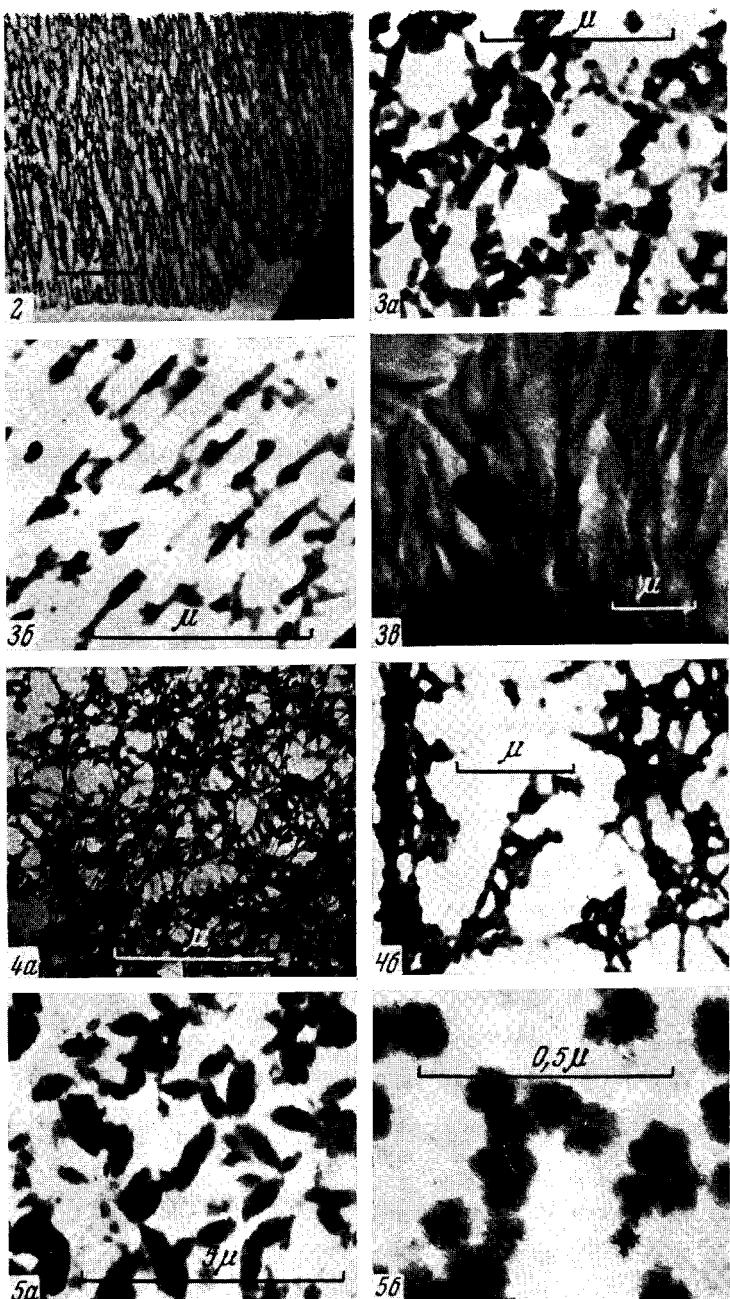


Рис. 2. Структура полифенилметакриламида, образовавшаяся при облучении в электронном микроскопе

Рис. 3. Структура полибифенилметакриламида после облучения тонких слоев кристаллического мономера рентгеновскими лучами (3500 раб/мин): *a*, *b* — при 130° в течение 5 и 15 мин. соответственно, *c* — при 150° в течение 5 мин.

Рис. 4, *a* — Структура ПФДМА, образовавшаяся при облучении в электронном микроскопе, *b* — то же, облучение рентгеновскими лучами в течение 10 мин. при 20°

Рис. 5. Структура ПФДМА: *a* — облучение при 75°, *b* — облучение при 78°

Попытки определить температуру стеклования полученных полимеров дилатометрическим и термомеханическим методами оказались безуспешными. Образцы не размягчались вплоть до 250—300°, что хорошо согласуется с высокими температурами стеклования полимеров этого ряда — полизизопропилякриламида ($T_c = 100$ —125°) [6], полимеров *o*-, *m*- и *n*-карбэтоцифенилметакриламида ($T_c > 200$ °) [7], полиметилдиметакриламида ($T_c \approx 220$ °) [8].

В предыдущем сообщении [1] было показано, что кристаллы ФМА, внесенные в колонну электронного микроскопа и подвергнутые облучению ускоренными электронами, способны полимеризоваться. При этом удается наблюдать процесс одновременного протекания полимеризации и образования надмолекулярной структуры полимера. По истечении нескольких секунд процесс заканчивается, и в поле зрения остается образовавшийся полимер в виде системы параллельных волокон, фиксированной благодаря высокой температуре стеклования полимера. Электронномикроскопический снимок (рис. 2), на котором виден также контур исходного кристалла, иллюстрирует такую систему надмолекулярных образований. При рассмотрении тонкой структуры этих волокон ясно видно, что последние состоят не из слипшихся глобул, как это утверждают Селла и Бензассон [9] на основании наблюдений в электронном микроскопе реплик, снятых с поверхности облученных кристаллов акриламида. По нашим наблюдениям, на ребрах длинных игольчатых кристаллов ФМА под действием электронов возникают как бы поперечные трещины, идущие к длинной оси кристалла. При этом одновременно с развитием трещин и вдоль них образуются крупные волокнистые структуры (рис. 2). Следовательно, направление фронта полимеризации совпадает с направлением осей образующихся волокон. Кристаллическая решетка ФМА относится к пространственной группе *Pbca* ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 9,27$, $b = 12,78$, $c = 15,43$ Å, и одна ячейка содержит восемь молекул мономера *. Можно полагать в связи с этим, что образование волокнистых структур и полимеризация происходит по плоскостям, перпендикулярным оси с кристалла. Поскольку эти образования обнаруживают аморфную электронную дифракцию, строгий порядок внутри таких пачек, очевидно, отсутствует.

Опыты по изучению структурообразования при радиационной полимеризации БФМА проводили с предварительным облучением тонких слоев кристаллов, нанесенных на медные сетки с пленкой-подложкой. Облучение рентгеновскими лучами производили при 130° в течение 5, 10, 15 мин., а также при 150° в течение 5 мин. Образцы затем просматривали в электронном микроскопе. Оказалось, что при 130° и мощности дозы $3,5 \cdot 10^3$ рад/мин характер наблюдаемой морфологической картины не зависит от времени облучения. Во всем указанном интервале времени облучения наблюдается некоторый набор надмолекулярных структур. Так, например, уже после 5 мин. возникает волокнистая структура (рис. 3, а). Образование тонких пластинок и в первую очередь параллельных лент (рис. 3, б) происходит, как правило, в определенном кристаллографическом направлении по отношению к монокристаллу. Облучение кристаллов БФМА на сетках при 150° и 5 мин. приводит к образованию полимерной пленки с фибрillлярным строением, напоминающим сферолиты, между которыми обнаруживаются правильные границы раздела (рис. 3, в).

Изучая в электронном микроскопе полимеризацию кристаллов ФДМА, можно видеть образование фибрillлярных структур, как и в случае ФМА (рис. 4, а). Однако во всех рассматриваемых случаях они оказываются неориентированными. При облучении кристаллов ФДМА на сетках рент-

* Кристаллографическая оценка структуры ФМА проводилась по нашей просьбе в лаборатории А. И. Китайгородского и ИнЭОС АН СССР Ю. Т. Стручковым и Г. М. Коньковой, за что выражаем им искреннюю признательность.

геновскими лучами в течение 10 мин. (суммарная доза $3,5 \cdot 10^4$ rad) при комнатной температуре наблюдается аналогичная картина. На рис. 4, б видно, что волокна, образовавшиеся во время облучения, располагаются случайным образом, и только вдоль ребра бывшего кристалла мономера они ориентированы.

Облучение кристаллов той же дозой при повышенной температуре приводит к формированию иных типов надмолекулярных структур. При 75° (т. пл. мономера 80°) на фоне исходного кристалла ФДМА возникли хорошо ограниченные элементы ромбовидной формы, которые расположены под определенными углами друг относительно друга. После обработки этих образцов этанолом стало видно, что они являются агрегатами плотно упакованных «спиралей» — скрученных фибрill (рис. 5, а). Микроэлектронограмма, снятая с этой области, дает устойчивую поликристаллическую дифракцию. Облучение при 78° приводит к образованию пленки со сферолитоподобной структурой (рис. 5, б).

Сопоставляя полученные результаты, можно сделать следующее заключение: при температурах, далеких от фазовых переходов, когда скорость полимеризации лимитируется малой подвижностью молекул в кристаллической решетке, определяющую роль в процессе полимеризации и структурообразовании должны играть дефекты и поверхности раздела кристаллов, так как именно в этих местах облегчена подвижность молекул. В таких условиях нами наблюдалось образование лишь низших форм надмолекулярных структур (глобул, пачек, тонких волокон), расположение которых соответствует геометрии размещения и распространения трещин, дислокаций и других несовершенных мест кристаллов мономера. Вслед за фронтом отжига дислокаций (облегчающего диффузию молекул мономера) происходит и полимеризация. Различные типы структур, наблюдаемые при полимеризации тонких кристаллов БФМА при 130° (рис. 3), можно объяснить различной степенью дефектности исходных кристаллов. Действительно, опыты показали, что если исходный мономер находится в аморфном состоянии, то образуются лишь неориентированные волокнистые структуры ПБФМА, причем полимеризация может протекать и при более низкой температуре.

Тот факт, что уже с первых секунд реакции при инициировании непосредственно в колонне микроскопа ясно наблюдается формирование фибрillлярных надмолекулярных структур полимеров, несомненно, указывает на то, что может происходить рост не отдельных макромолекулярных цепей, а коллектива макромолекул сразу. Толщина образующихся пучков макромолекул составляет величину порядка 200—300, а иногда и 500 Å. В этом смысле полученные результаты можно рассматривать как экспериментальное подтверждение концепции «сверхкритического» зародыша полимерной фазы [10] при полимеризации кристаллических мономеров вдали от точки плавления. Известно, что благоприятные условия для образования зародышей новой (в данном случае полимерной) фазы создаются на дефектах кристаллов, и можно полагать, что при действии ионизирующего излучения именно в этих местах образуются коллективы активных центров, обеспечивающие одновременный рост нескольких макромолекул.

С повышением температуры, когда подвижность молекул не ограничивается несовершенными местами кристаллов, все большую роль начинает играть кристаллическая решетка. По мере приближения к точке плавления мономера создаются такие условия, когда порядок, присущий твердой фазе, еще сохранен, но благодаря тепловой энергии (освобождения некоторых вращательных и колебательных степеней свободы) достигается необходимая для реакции подвижность молекул. В таких условиях полимеризация может протекать с большей скоростью по некоторым благоприятным для реакции кристаллографическим направлениям с образованием ориентированных структур полимеров. Такие ориентированные структуры могут возникать и в том случае, когда исходная и конечная

фазы геометрически некогерентны (рассмотренные нами виниловые мономеры с громоздкими заместителями), а образующиеся полимеры рентгеноаморфны [11].

Ввиду некогерентности структур мономера и полимера процесс полимеризации приводит к возникновению напряжений в кристаллической решетке мономера. Поэтому в отсутствие релаксации напряжений реакция сопровождается распадом монокристалла на мозаичную структуру и образованием отдельных участков полимерной фазы. Наглядно это проявляется при полимеризации БФМА и ФДМА при 130 и 75° соответственно. Правильное огранение и наличие определенных углов между этими участками полимерной фазы подтверждают их связь с исходной кристаллической структурой.

С другой стороны, известно, что с повышением температуры твердого тела экспоненциально растет число дефектных мест, коэффициент диффузии и постепенно увеличивается амплитуда колебаний молекул и атомов. Число дырок внутри кристалла при температуре, близкой к $T_{\text{пл}}$, согласно Френкелю [13], составляет 1% от всех узлов кристаллической решетки. В результате этого кристаллическая решетка разрывается и как бы распадается на некоторые пространственные участки, по своему характеру подобные роям в жидкости. Можно предположить, что процесс полимеризации в этом случае протекает внутри таких участков.

Явления ускорения самого процесса полимеризации в твердой фазе вблизи точек плавления [14, 15] или фазовых переходов вдали от температуры плавления [12, 16—18] были известны и ранее. Но поскольку эти температурные области, как показано в настоящей работе, являются наиболее благоприятными и для образования более совершенных надмолекулярных структур, следует сделать вывод, что для исследованной группы мономеров условия, способствующие максимальным скоростям реакций, являются одновременно и условиями, способствующими образованию наиболее упорядоченных надмолекулярных структур. Таким образом, тесная связь кинетических аспектов твердофазной полимеризации и структурообразования в рождающихся полимерных цепях становится вполне очевидной.

Выводы

1. Показано, что кристаллические N-фенилметакриламид, N-(*n*-биフェнил) метакриламид и N-фенилдиметакриламид под действием ионизирующих излучений полимеризуются ниже точек плавления соответствующих мономеров.

2. Проведено электронномикроскопическое исследование процессов структурообразования при радиационной полимеризации, осуществленной как непосредственно в колонне микроскопа, так и предварительным облучением мономерных препаратов рентгеновскими лучами. Полученные данные показывают, что в процессе полимеризации сразу образуются упорядоченные надмолекулярные структуры полимеров.

3. На основе экспериментальных данных высказано предположение о предпочтительности одновременного роста агрегата полимерных цепей по сравнению с ростом изолированных макромолекул при полимеризации вдали от точек плавления мономеров.

4. На тесную связь процессов полимеризации и структурообразования указывает то обстоятельство, что благоприятные условия для одного являются благоприятными и для другого процесса.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, Докл. АН СССР, 154, 1157, 1964.
2. Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Ж. общей химии, 28, 779, 1958.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. И. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 1599, 1959.
4. P. Jäger, E. S. Waight, J. Polymer Sci., A1, 1909, 1963.
5. М. И. Савицкая, С. Я. Френкель, Ж. физ. химии, 32, 1063, 1958.
6. D. S. Shields, H. W. Coover, J. Polymer Sci., 39, 532, 1959.
7. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 1, 248, 1959.
8. Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Высокомолек. соед., 3, 706, 1961.
9. C. Sella, J. J. Trillat, C. r., 253, 1511, 1961; C. Sella, R. Bensasson, J. Polymer Sci., 56, 163, 1962.
10. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 9, 602, 1964.
11. М. Азори, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Тезисы докл. на Междунар. симп. по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
12. Н. А. Платэ, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C4, 4027, 1963.
13. J. Freinkel, Z. Phys., 35, 652, 1926.
14. A. Chapiro, V. Stannett, J. Chim. Phys., 57, 35, 1960.
15. Д. Харди, К. Нитрай, Й. Варга, Г. Ковач, Н. О. Федорова, Химия и технол. полимеров, 1964, № 3, 1.
16. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 141, 389, 1961; В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1963.
17. R. Bensasson, R. Marx, J. Polymer Sci., 48, 53, 1960.
18. Н. Н. Семенов, Докл. на XVIII Междунар. конгрессе ЮПАК, Монреаль, 1961.

FORMATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES DURING POLYMERIZATION OF SOME CRYSTALLINE MONOMERS¹

N. A. Plate, M. Azori, O. S. Matyukhtina, V. A. Kargin

Summary

It has been carried out electronmicroscopic study of structure formation during induced polymerization of crystalline N-phenylmethacrylamide, N-(*p*-biphenyl)methacrylamide and N-phenyldimethacrylamide. Polymerization was initiated by electron beam directly in the column of microscope and also by prior X-ray irradiation with following observation in electron microscope. The studied monomers are shown to polymerize below melting points and ordered supermolecular structures are formed just at polymerization. Simultaneous growth of aggregates of polymer chains is shown to be preferable to the growth of single chains at the temperatures far below melting point. The favourable conditions for fast polymerizations (temperatures near melting points) are at the same time the conditions promoting formation of the most perfect structures. It points out the close relationship of chemical processes of polymerization and structure formation of the arising macromolecules.