

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 4

УДК 541.64+678.675

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ
В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ Н-ФЕНИЛДИМЕТАКРИЛАМИДА

М. Азори, Н. А. Платэ, Г. Д. Рудковская,
Т. А. Соколова, В. А. Каргин

Ранее сообщалось [1], что прямой электронномикроскопический метод исследования позволяет наблюдать за процессами структурообразования полимеров, протекающими при облучении кристаллических мономеров пучком электронов непосредственно в колонне электронного микроскопа. Было показано, что одновременно с процессом полимеризации происходит формирование надмолекулярной структуры полимерного вещества. Дальнейшие исследования на других объектах, в частности на N-фенилдиметакриламиде, подтвердили эти результаты [2].

Задачей настоящей работы явилось выяснение того, до какой степени образование подобных структур типично именно для процессов структурообразования в ходе полимеризации по сравнению со структурами этого же полимера из раствора. Для этого проводили электронномикроскопическое исследование структуры поли-N-фенилдиметакриламида, полученного радиационной полимеризацией кристаллического мономера.

Экспериментальная часть

N-Фенилдиметакриламид очищали многократной перекристаллизацией из водного этанола до постоянной т. пл. 80°.

Для полимеризации кристаллического N-фенилдиметакриламида (ФДМА) использовали действие рентгеновского излучения. Источником служила рентгеновская трубка БХВ с напряжением 70 кв и силой тока 100 ма, мощность дозы составляла 0,2 Мрад/час. Облучение проводили в стеклянных ячейках с рубашкой для обогрева, дозиметрию осуществляли обычным ферросульфатным методом. В ячейку загружали 0,5 г мономера и перед облучением эвакуировали до остаточного давления 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.

После облучения образовавшийся полимер (ПФДМА) выделяли сразу путем растворения облученных кристаллов в ацетоне при комнатной температуре и выливания полимера избытком метанола, растворяющим мономер.

Исследование надмолекулярной структуры полимера проводили при помощи электронного микроскопа ЯМ-5У при ускоряющем напряжении 80 кв. Для этой цели многократно переосажденный полимер растворяли в хлороформе и 0,01%-ный раствор наносили на медные сетки с коллоксилиновой пленкой-подложкой. Использовали также свежеприготовленные суспензии полимера, полученные приливанием осадителя — этанола к 0,01%-ному раствору полимера в хлороформе. Препарат 1 получен в системе хлороформ — этанол 1 : 1 (по объему), препарат 2 — в системе 5 : 1 и препарат 3 — в системе 10 : 1.

Исследовали также пленку ПФДМА, полученную нанесением 0,25%-ного раствора полимера в диметилформамиде на поверхность бидистиллированной воды с последующим испарением растворителя. Примененная методика дифференциального растворения заключалась в следующем: препарат после просмотра в электронном микроскопе ставили на фильтровальную бумагу и на сетку наносили одну каплю хлороформа. Контрольные опыты показали, что после обработки двумя-тремя каплями хлороформа на подложках полимера не остается.

Для сравнения проводили также полимеризацию ФДМА в расплаве при 82° с перекисью бензоила, а также в растворе диметилформамида при 45° с динитрилом азоизомасляной кислоты.

Результаты и их обсуждение

Как показано в специальном исследовании, ФДМА полимеризуется под действием ионизирующего излучения ниже его температуры плавления с образованием фибриллярных структур [2]. Образующийся при этом полимер, подобно полученному в жидкой фазе с перекисными инициаторами,

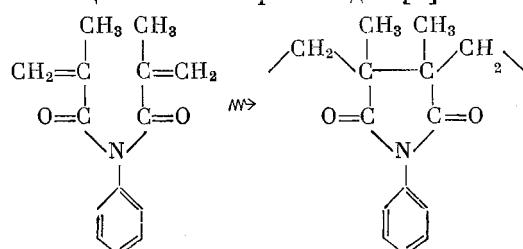
Полимеризация ФДМА

Инициатор	Доза, M_{rad}	Продолжительность полимеризации	Температура, °С	Степень конверсии, %	$[\eta]$
Рентгеновское облучение	0,35	100 мин.	75	10	0,26
То же	1,0	300 »	75	60	0,16
Перекись бензоила, 0,2%	—	20 час.	82	75	—
ДИНИЗ, 0,4%	—	10 »	45 (в растворе в диметилформамиде)	40	0,05

представляет собой продукт, растворимый в ацетоне, хлороформе, диметилформамиде и не растворимый в этаноле и метаноле. В таблице приведены некоторые данные по полимеризации этого мономера как в твердом состоянии, так и в расплаве и растворе.

ИК-спектры полимеров, полученных в жидкой и твердой фазах в условиях, приведенных в таблице, практически не отличаются друг от друга (рис. 1).

Отсутствие в спектре полимера полос поглощения, характерных для двойных связей винилового типа (максимум при 1635 см^{-1}), и наличие характерных полос поглощения при 1700 — 1710 и 1780 см^{-1} заставляют предположить, что в данном случае при полимеризации реализуется циклическая структура полимерной цепи, предложенная двумя из нас для ряда полимеров N-замещенных метакриламидов [3]:



Электронномикроскопическое исследование пленок, полученных из 0,02 и 0,01%-ных растворов полимера в хлороформе, не выявило надмолекулярной структуры этого полимера. Образцы же, полученные высаживанием из раствора этанолом, представляют собой отдельные или слегка контактирующие между собой частицы полимера сферической или дискообразной формы диаметром 0,1—0,5 μ (рис. 2, см. вклейку к стр. 648). Уменьшая относительное количество осадителя (препарат 2), можно видеть образование более асимметричных структур неравномерной толщины (рис. 3, a). Сворачивание цепей в глобулы происходит, вероятно, таким образом, что некоторые их части участвуют в образовании соседних

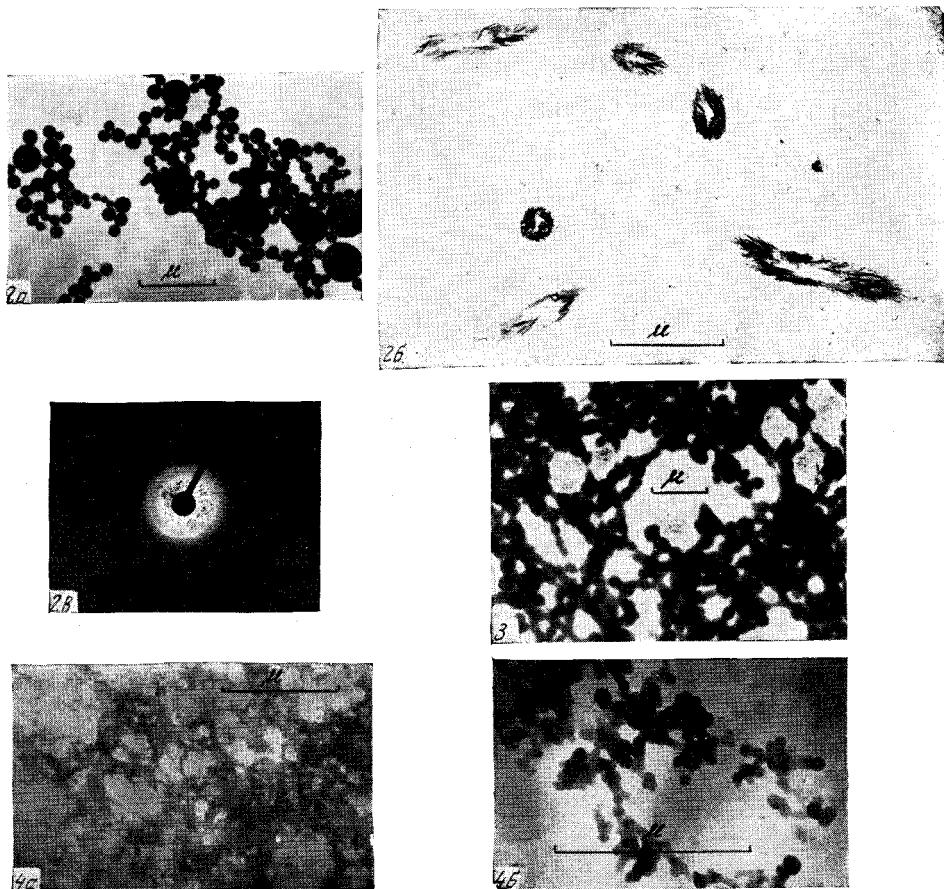


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии образцов поли-*N*-фенилдиметакриламида, полученных радиационной полимеризацией
Приготовление образцов: *a* — полимер высыпан в этанол из 0,01%-ного раствора в хлороформе (доза 1 *Mrad* при 75°); *b* — то же после «травления», *c* — микроэлектро-нограмма образца 2, *a*

Рис. 3. Пленка приготовлена из смеси хлороформ : этанол 5 : 1
Рис. 4. *a* — Пленка приготовлена из 0,25%-ного раствора полимера в диметилформамиде на поверхности воды (дозы облучения 0,35 *Mrad*), *b* — то же при соотношении 10 : 1

глобул, соединяя их «тяжами». Сходный характер соединения структурных элементов отмечался одним из нас совместно с Штаркманом и Воюцким в случае поливинилхлорида [4]. В отдельных местах (рис. 3, а) видны волокнистые структуры, глобулы удлиняются, а между ними образуются тонкие перемычки. Особенно четко такие волокнистые образования видны на микрофотографии образца ПФДМА с характеристической вязкостью 0,26, приготовленного из раствора в диметилформамиде (рис. 3, б).

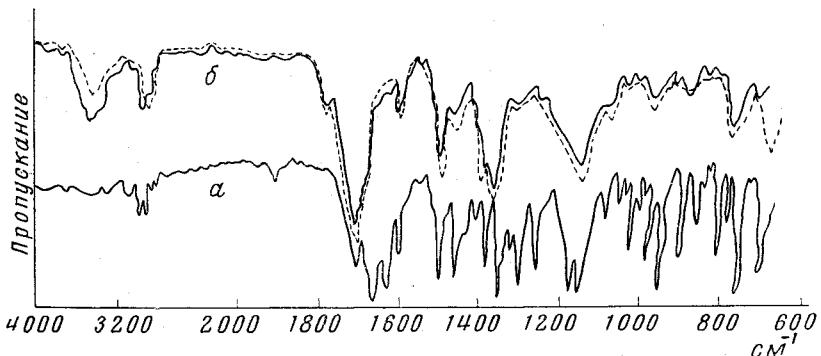


Рис. 1. ИК-спектры поглощения: а — мономера N-фенилдиметакриламида, б — поли-N-фенилдиметакриламида, полученного при радиационной инициированной перекисью бензоила полимеризации (сплошная и пунктирная линии соответственно)

Электронномикроскопические фотографии с образцов препарата 3 показывают, что при соотношении хлороформ : этанол 10 : 1 образуются тонкие пластинчатые структуры в форме дисков, наслоенных друг на друга, или короткие ленты (рис. 4). Последние в отличие от структур, показанных на рис. 3, а и б, обладают менее равномерной плотностью вдоль длиной оси. Следовательно, можно предположить, что они возникли уже вследствие вторичной агрегации структурных элементов.

Методом травления можно показать, что эти структуры действительно являются сложными многоступенчатыми агрегатами. После обработки образцов препарата 1 или препарата 3 хлороформом отчетливо видно, что сферические частицы построены из тонких фибрилл и скрученных лент (рис. 2, б). Диаметр отдельной фибриллы составляет в среднем 40—50 Å.

Образование описанных выше структур фибриллярного типа наблюдалось нами и непосредственно в ходе процесса радиационной полимеризации этого мономера [2].

Дифракционные картины, полученные с образцов ПФДМА, указывают на упорядоченное строение полимера, полученного твердофазной полимеризацией. На рис. 2, в приведена микроэлектронограмма препарата 1 после травления его хлороформом, снятая с области, изображенной на рис. 2, а.

На основании приведенных данных можно заключить, что надмолекулярная структура переосажденного поли-N-фенилдиметакриламида в условиях, наиболее благоприятствующих структурообразованию, имеет сходство со структурой, возникающей непосредственно в процессе полимеризации этого мономера без какой бы то ни было обработки растворителями.

Это, несомненно, указывает на то, что процессы структурообразования для данного полимера в общем достаточно универсальны и приводят к аналогичным надмолекулярным структурам, независимо от того, осуществляются ли эти процессы в растворе полимера или в ходе синтеза самих макромолекул. На морфологию структур и характер укладки цепных молекул, по-видимому, оказывает большое влияние химическое строение.

ние полимера, в частности, наличие в звеньях сильно взаимодействующих групп.

Другим важным обстоятельством является то, что структуры, возникающие непосредственно при полимеризации, являются ориентированными и более высокоорганизованными и как раз такими или аналогичными таковым, как и в условиях, максимально способствующих структурообразованию в растворах. Это означает, что условия агрегации макромолекул в тот момент, когда последние строятся как таковые за счет химической реакции, являются, по-видимому, в данном случае весьма благоприятными для образования надмолекулярных полимерных упорядоченных структур.

Выводы

Проведено электронномикроскопическое исследование характера надмолекулярных структур полимера N-фенилдиметакриламида, полученного радиационным облучением кристаллического мономера, с целью сравнения со структурами, образующимися непосредственно в процессе полимеризации этого мономера. Обнаруженное сходство характера таких структур показывает, что образующиеся в процессе полимеризации надмолекулярные структуры могут восстанавливаться при переосаждении этого полимера из раствора, что указывает на универсальность структурообразования в данном полимере.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
17 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, Докл. АН СССР, **154**, 1157, 1964.
2. М. Азори, Диссертация, 1965.
3. Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, А381, Прага, 1965.
4. Б. П. Штаркман, С. С. Вуюцкий, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **151**, 898, 1963.

STRUCTURE FORMATION PROCESSES IN POLY N-PHENYLMETHACRYLAMIDE

*M. Azori, N. A. Plate, G. D. Rudkovskaya,
T. A. Sokolova, B. A. Kargin*

Summary

It was carried out electronmicroscopic study of supermolecular structures of poly-N-diphenylmethacrylamide prepared by irradiation of crystalline monomer with the purpose to compare the structures with ones rising directly at polymerization of this monomer. The discovered resemblance of the structures points out that the conditions of crystalline monomer polymerization are favourable for structure formation which is being universal for this polymer.