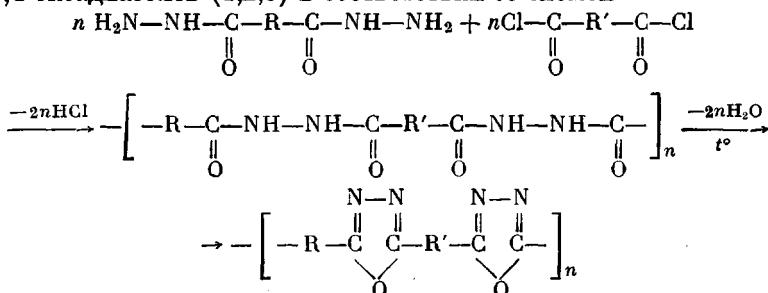


**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

*B. V. Коршак, Г. Л. Берестнева, Е. С. Кронгауз,
A. Л. Рusanov*

Наиболее перспективным методом получения термостойких полимеров является реакция интрамолекулярной полигетероциклизации, осуществляющаяся обычно в две стадии, причем вторая стадия представляет собой частный случай твердофазной поликонденсации.

Эта реакция была ранее использована некоторыми из нас для синтеза поли-1,3,4-оксадиазолов (1,2,3) в соответствии со схемой



Представлялось интересным постадийное изучение характера структурообразования в процессе поликонденсации.

В качестве объекта исследования были использованы полигидразид и поли-1,3,4-оксадиазол на основе производных *n,n'*-дикарбоксидафенилового эфира.

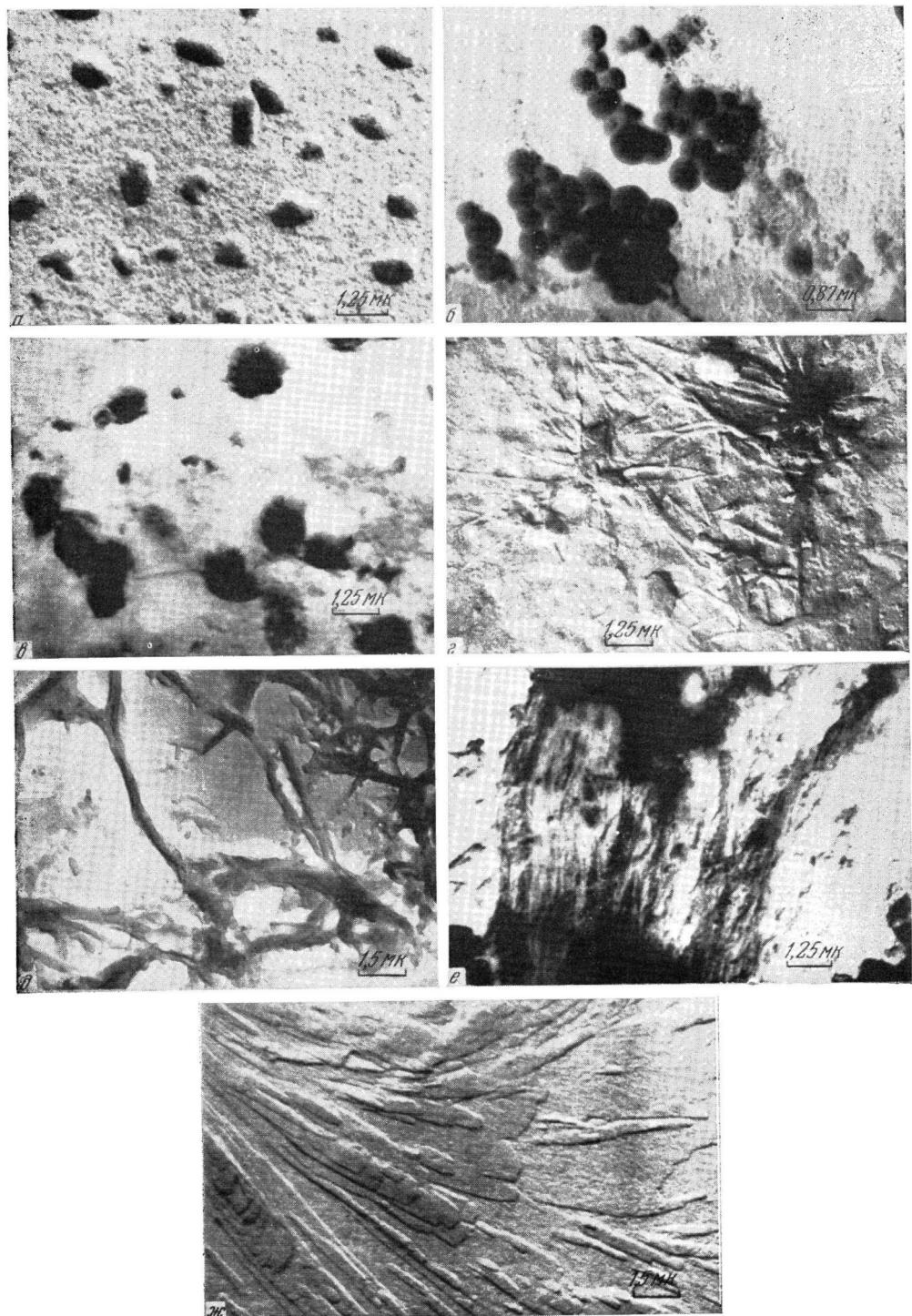
Структуру полигидразида и поли-1,3,4-оксадиазола исследовали при помощи электронного микроскопа УЭМВ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв и разрешении 13 Å; образцы контрастировали сплавом Au + Pd (60:40).

Поскольку исходный полигидразид обладает пленкообразующими свойствами, представлялось интересным использовать в качестве препартивного метода для изучения структурообразования в процессе твердофазной поликонденсации прямое электронномикроскопическое наблюдение структуры тонких пленок различной степени циклизации, помещаемых непосредственно на опорные сетки.

Тонкие пленки полигидразида получали из 0,7—1 %-ных растворов в диметилформамиде или диметилацетамиде на поверхности стекла, отделяли погружением в воду и помещали на опорные сетки. Циклизацию проводили в условиях, идентичных обычному синтезу поли-1,3,4-оксадиазолов (остаточное давление 1 мм, температура 260°), время циклизации (варились) от 0,5 до 6 час., что позволяло проследить механизм структурообразования в процессе поликонденсации.

Для выявления отдельных элементов структуры таких пленок было проведено ультразвуковое диспергирование их в воде в течение 3—5 мин. при частоте 22 Кгц на УЭДН-1. Образцы из водной суспензии наносили на колодиевые микросетки и отгеляли.

Электронномикроскопическое исследование тонких пленок полигидразида, полученных из раствора в диметилформамиде, показало, что они обладают структурой неправильной сферической формы типа глобуллярной (снимок *a*), элементы которой наиболее четко выявляются в процессе ультразвукового диспергирования (снимок *b*). Подобные образования, исходя из



Электронные микрофотографии:

а — пленки полигидразида; б — пленки полигидразида, подвергнутой ультразвуковой дисперсии; в — д — структуры, возникающих в процессе поликонденсации; время циклизации 30 мин. (в), 60 мин. (г), 180 мин. (д); е — пленки (время циклизации — 180 мин.), подвергнутой ультразвуковому диспергированию; ж — пленки поли-1,3,4-оксадиазола; время циклизации — 6 час.

их размеров, следует считать не индивидуальными изолированными макромолекулами, а агрегатами макромолекул, уложенных относительно друг друга с определенной степенью порядка и свернутыми на себя вследствие наличия большого количества водородных связей и некоторой гибкости структуры, обусловленных наличием гидразидных фрагментов и простых эфирных связей в макромолекуле полимера.

Это подтверждалось наблюдаемой нами картиной разворота отдельных образований глобулярного типа в процессе полициклизации (снимки *в* и *г*), наблюдавшейся на тонких пленках. На микрофотографиях *в* и *г* видны структуры образцов полигидразида, подвергнутых термической дегидратации в течение соответственно 30, 60 мин.: на этих стадиях наблюдаются разрыхления глобулярных образований (снимок *в*), развороты отдельных элементов макроструктуры в фибрillлярные (снимок *г*). Последнее связывается нами с разрушением водородных связей, частичным формированием циклического продукта *и*, как следствие, повышением жесткости цепи.

Углубление процесса циклизации (время циклизации 180 мин.) приводит к образованию более сложных структур, возникающих, по-видимому, в результате «торцевой» подстройки отдельных фибрилл друг к другу (снимок *д*); фибрillлярные элементы этих структурных образований четко наблюдались после ультразвукового диспергирования пленок, полученных в идентичных условиях (снимок *е*). Подобный тип агрегирования наблюдался ранее [4—6] на ряде полимеров.

Завершение процесса циклизации сопровождается формированием структур преимущественно ламеллярного типа (снимок *ж*) с толщиной пластины 200—250 Å. Учитывая, что эти полимеры, как указывалось ранее, являются кристаллическими [2], можно считать наблюдавшиеся образования кристаллическими плоскостями.

Выводы

1. Проведено изучение структурообразования в процессе превращения полигидразида, полученного на основе хлорангидрида и дигидразида *n,n'*-дикарбоксидифенилового эфира в поли-1,3,4-оксациазолы непосредственно на электронномикроскопических сетках.

2. Показано, что термическая полициклизация приводит к разрыхлению клубковых образований, характерных для полигидразидов, выделению и ожесточению отдельных фибрillлярных элементов, укладывающихся при кристаллизации поли-1,3,4-оксациазола в образования ламеллярного типа.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Потушила в редакцию
25 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. Л. Рusanов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 726.
2. А. Л. Рusanов, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, И. Б. Немировская, Высокомолек. соед., 8, 804, 1966.
3. Е. С. Кронгауз, В. В. Коршак, Б. В. Локшин, А. Л. Рusanов, Высокомолек. соед., A9, 87, 1967.
4. В. А. Карагин, И. И. Горина, Докл. АН СССР, 165, 1108, 1965.
5. T. Kawai, Kolloid-Z., 201, 15, 1965; Makromolek. Chem., 84, 294, 1965.
6. B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., A2, 3697, 1964.