

УДК 541.6

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
АМОРФНОГО ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

Т. И. Соголова, И. Н. Сапожникова

При выполнении работы по модификации надмолекулярной структуры аморфного полиэлектролита обнаружилась возможность на основе поликислоты и низкомолекулярного основания получить коллоидную систему, некоторые свойства которой аналогичны поведению низкомолекулярных мыл.

В связи с этим при обсуждении результатов работы Валентином Алексеевичем Каргиным было обращено внимание на то, что стабильность и обратимость коллоидной системы подобного типа связаны с их надмолекулярным строением, и изучение процессов структурообразования таких систем позволит найти новые пути модификации свойств полимеров.

В последнее время все большее внимание уделяется вопросам получения новых полиэлектролитов и изучению их свойств, так как этот класс полимеров имеет большое практическое значение для многих областей науки и техники. Сильные полиэлектролиты, содержащие в макромолекуле ионогенные группы, являются системами с большим межмолекулярным взаимодействием и высокой организацией надмолекулярного строения [1, 2]. Поэтому изучение надмолекулярной структуры этих полимеров представляет самостоятельный научный интерес и расширяет возможности их применения. Для этого, а также для изучения возможности регулирования структуры и свойств аморфных жесткоцепных полимеров в качестве модели нами был выбран сополимер малеинового ангидрида с акриловой кислотой (МА — АК), гидролизованный в воде, и его калиевая и аммониевая соли, относящиеся к классу сильных полиэлектролитов. Сополимер МА — АК, описанный в работе [3], регулярного строения (с соотношением компонентов 1 : 1 и молекулярным весом $0,9 \cdot 10^6$) был нами синтезирован по методике, подробно изложенной в [4].

Из водных растворов МА — АК были получены пленки, обладающие оптически изотропной структурой (рис. 1). Термомеханические исследования показали, что температура текучести МА — АК равна 160° (рис. 2а). При изучении деформации растяжения в широком интервале температур выяснилось, что пленки из этого сополимера при комнатной температуре обладают прочностью порядка 230 кГ/см^2 и способны деформироваться на 200—300%, начиная от 100° и выше, вплоть до температуры текучести (рис. 2, б).

Нами было обнаружено, что несмотря на то, что по данным рентгеноструктурного исследования полимер находится в аморфном состоянии, ему присуща определенная, видимая в оптическом микроскопе, структура, заметно преобразующаяся при растяжении. На рис. 3 приведена микрофотография сополимера МА — АК, растянутого при 120° .

Известно, что одним из приемов преобразования кристаллической структуры полимеров является введение в них искусственных зародышей

структурообразования [5—7]. Однако воздействовать на структурообразование аморфного полиэлектролита путем введения в него искусственных зародышей структурообразования не оказалось возможным. Был испробован ряд низкомолекулярных веществ, относящихся к различным классам: красители (индиго, кубовый синий, ализарин, флуоресцеин, антрахинон), соли органических и неорганических кислот (нафтионат меди, роданистая медь, щавелевокислый свинец, стеариновокислый кобальт, салициловокислый висмут, хлористые кальций, кобальт, свинец, сернокислые барий и кальций), окислы и сульфиды металлов (окислы титана, алюминия,

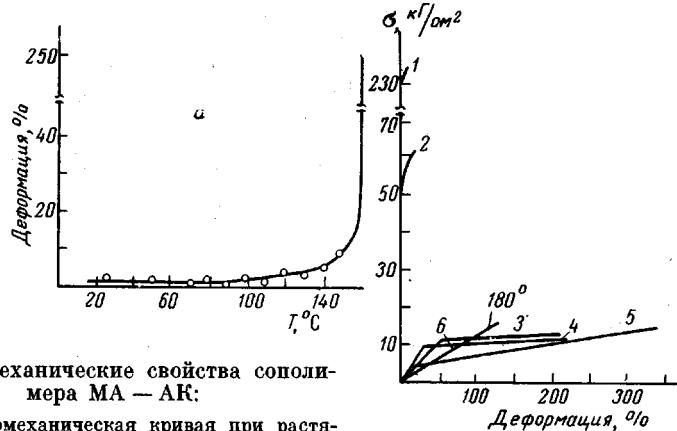


Рис. 2. Механические свойства сополимера МА — АК:

a — термомеханическая кривая при растяжении; *b* — зависимость напряжения от деформации: 1 — 20; 2 — 80; 3 — 100; 4 — 120; 5 — 150; 6 — 180°

кальция, меди и сульфиды кобальта, железа, меди, свинца, кадмия). Изменений структуры, представленной на рис. 1, при введении этих веществ не происходило.

Поскольку введение в полимер широкого набора веществ не дало эффективных результатов по преобразованию его структуры, представлялось интересным осуществить регулирование структуры полимерной кислоты сочетанием физических и химических приемов.

Можно было ожидать, что при введении в поликислоту диспергированных низкомолекулярных оснований, заведомо химически реагирующих с ней, наряду с химическим взаимодействием будет идти структурообразование полимера. В поликислоту МА — АК вводили высокодисперсные частицы окиси титана и алюминия (гидролизующиеся в воде) и специально приготовленные коллоидные частицы гидроокиси алюминия [8] (1 вес. % от полимера), а также раствор гидроокиси калия в стехиометрическом соотношении. Как видно из рис. 4, частицы Al_2O_3 распределяются в сополимере МА — АК, сохраняя свою сферическую форму и не оказывая заметного влияния на надмолекулярную структуру полимера (рис. 4, *a*). Коллоидные частицы гидроокиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ распределяются однородно во всем объеме полимерного образца, вызывая некоторое изменение надмолекулярной структуры, оценить которую при помощи оптического микроскопа не представляется возможным (ср. рис. 4, *b* и рис. 1).

Следует заметить, что значение pH-раствора сополимера существенно не меняется при введении частиц TiO_2 и Al_2O_3 ($\text{pH} = 3$ для исходной поликислоты и с добавкой TiO_2 и $\text{pH} = 3,5$ с добавкой Al_2O_3) и возрастает при введении коллоидной гидроокиси алюминия ($\text{pH} = 7,5$).

При добавлении к раствору сополимера раствора КОН ($\text{pH} = 12$) наблюдается заметное структурирование образцов. На рис. 5 видны сферолиты, возникающие в пленках поликислоты после добавления КОН и испарения влаги. Заметим, что в работе [4] были получены натриевые соли

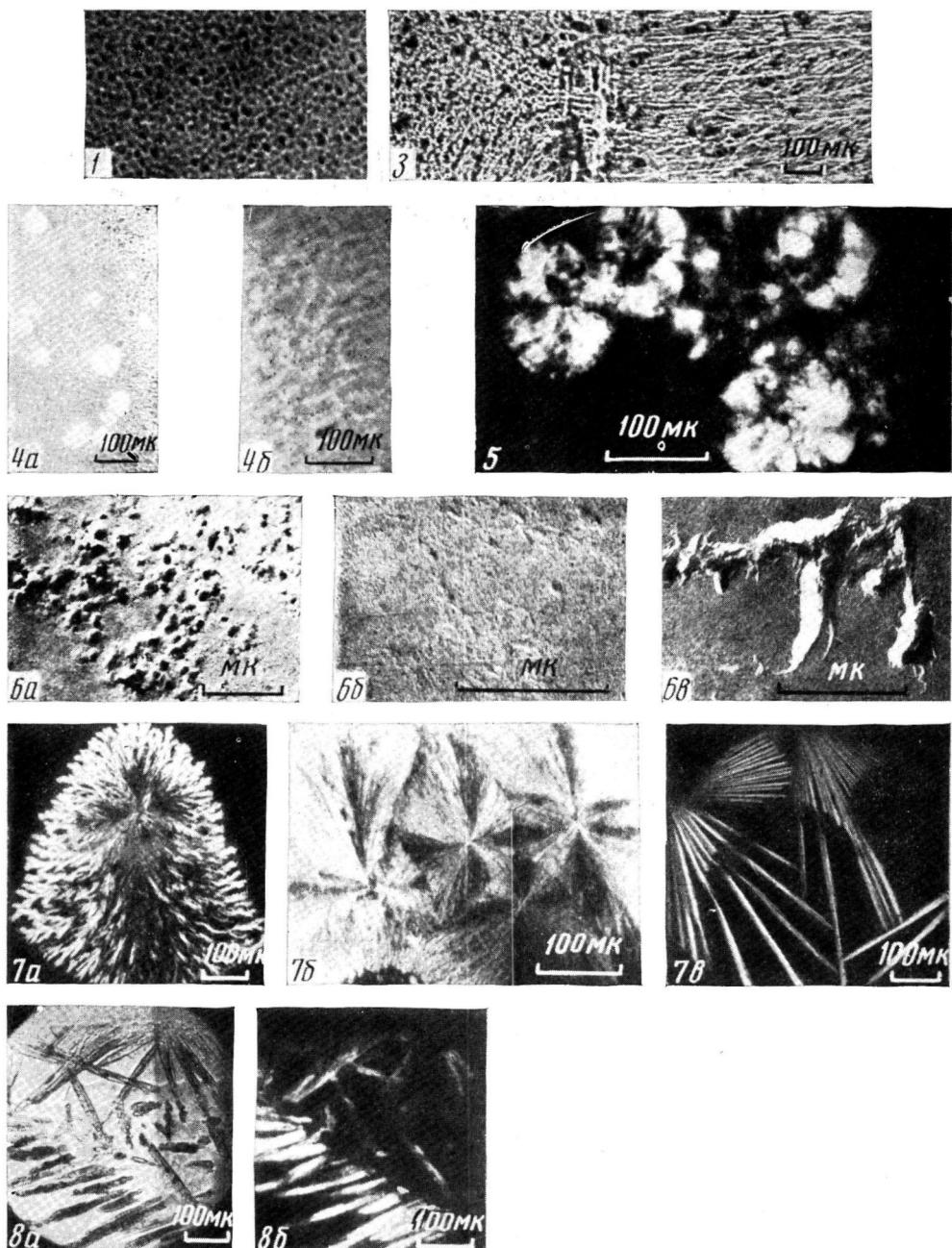


Рис. 1. Пленка сополимера МА — АК, полученная из водного раствора.

Рис. 3. Микрофотография одноосно растянутой пленки МА — АК при 120°: 1 — неориентированная; 2 — ориентированная части

Рис. 4. Микрофотография пленок сополимера МА — АК с Al_2O_3 (а) и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (б)

Рис. 5. Микроструктура пленки калиевой соли сополимера МА — АК

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки пленок, полученных из 0,005 %-ного раствора МА — АК при $\text{pH} = 5$ (а); 7,5 (б) и 10,9 (в)

Рис. 7. Микрофотографии структурных образований, возникающих в пленках аммонийной соли сополимера МА — АК (поляризованный свет, скрещенные николи)

Рис. 8. Микрофотографии пленок аммонийной соли сополимера МА — АК:

а — до и после вакуумирования (параллельные николи); б — до вакуумирования (скрещенные николи)

сополимера МА — АК и было показано, что они могут кристаллизоваться из водных растворов с образованием крупных сферолитов, подобных представленным на рис. 5. Однако NaOH или KOH в вязкой среде сами могут выкристаллизовываться в виде сферолитов, что затрудняет трактовку полученных результатов. Чтобы избежать этого, в дальнейшем при получении полимерной соли в качестве основания мы использовали гидроокись аммония, которая впоследствии могла быть удалена из системы без особых трудностей.

Так как при введении различных добавок наблюдалось изменение pH исходных растворов, представлялось интересным проследить влияние значений pH на структуру сополимера на образцах исходной и насыщенной аммиаком поликислоты.

Как показали электронно-микроскопические исследования, исходная поликислота МА — АК имеет глобулярную структуру (рис. 6, а). Уже при pH = 7 происходит разворачивание глобул (рис. 6, б), и при высоких значениях pH, равных 9—11, наблюдается агрегация развернутых структур и возникновение крупных образований (рис. 6, в).

Поскольку сделанные нами попытки регулировать структуру аморфного полиэлектролита физическими приемами не привели к эффективным результатам, в то время, как известный уже способ регулирования полимерных кислот химическим приемом путем изменения pH-среды [9] подтвердился как электронно-микроскопическими исследованиями солей сополимера МА — АК, так и данными механических испытаний исходного сополимера и с добавками различных низкомолекулярных оснований, нам представлялось существенным провести процесс регулирования структуры соцополимера МА — АК при помощи искусственных зародышей структурообразования в условиях, благоприятствующих структурообразованию, а именно, в условиях возникновения солей сополимера МА — АК при изменении pH-среды.

Естественно, представлялось необходимым, прежде всего, выяснить, могут ли аммониевые соли сополимера МА — АК давать структуры, видимые в оптическом микроскопе. При пропускании аммиака через спиртовой раствор сополимера МА — АК выделяется аммониевая соль этого сополимера, о чем свидетельствуют данные спектрального и микроанализов. По данным микроанализа на два элементарных звена молекулы сополимера, обладающих шестью карбоксильными группами, приходится три аммониевые группы. Рентгенограммы такой соли дают аморфную картину.

Получить образцы соли из водного раствора оказалось достаточно трудным из-за летучести аммиака и постоянного смешения равновесия в сторону гидролиза соли. Однако нам удалось* в тонком слое (<1 мк) водного раствора полимера, на стеклянной подложке, в условиях подавления гидролиза (в сильном токе аммиака) получить образцы аммониевой соли сополимера МА — АК различного надмолекулярного строения — от небольших (порядка нескольких микрон) оптически анизотропных дендритоподобных структур до сферолитов и хорошо ограниченных анизодиаметрических крупных (размером ~1 мм) кристаллоподобных структурообразований (рис. 7). Так как в полученных образцах вещество содержится в микрокаличествах и, кроме того, возникающие в неравновесных условиях структуры не устойчивы на воздухе, провести рентгеноструктурный и микроанализы полученных образцов не удалось. Поэтому вопрос о фазовом состоянии заструктурированной аммониевой соли сополимера МА — АК остается невыясненным.

* Чтобы избежать ошибки в связи с возможным образованием карбонатов аммония из аммиака и углекислого газа воздуха, были проведены контрольные опыты получения структур в избытке углекислого газа, показавшие, что, независимо от количества CO₂, структуры, представленные на рис. 7, возникают лишь в условиях, описанных выше.

Полученные нами кристаллоподобные структуры, не устойчивые к действию влаги, при стоянии на воздухе разрушаются и становятся оптически изотропными. Структуры, подобные представленным на рис. 7, *в*, расплываются за время наблюдения их под микроскопом (менее чем за 1 мин.), сферолиты, изображенные на рис. 7, *б*, устойчивы в течение 10 мин., а на рис. 7, *а* — 30 мин. Некоторые дендритоподобные структуры, не представленные здесь на микрофотографиях, сохраняют некоторую анизотропию в течение нескольких суток. Такая различная степень устойчивости надмолекулярных структур, возникающих в образцах аммониевой соли сополимера МА — АК, по-видимому, объясняется различной глубиной структурообразования, протекающего в неравновесных условиях.

Если удалить влагу и аммиак из образцов аммониевой соли поликислоты откачиванием в вакууме, то контуры структур сохраняются неизменными при одновременной потере оптической анизотропии. Так, образцы заструктурированной аммониевой соли сополимера МА — АК (рис. 8, *а, б*) откачивались в вакууме в течение ~10 час. при 60°/10 мм до постоянного веса для удаления влаги и аммиака. После этого контуры структур могут сохраняться неограниченное время (рис. 8, *а*). Таким образом был получен набор различных структур некристаллизующейся поликислоты МА — АК, изоморфных кристаллоподобным структурам ее аммониевой соли. Следовательно, нами найден новый прием регулирования надмолекулярной структуры аморфных полиэлектролитов, осуществляемый в две стадии (солеобразование с последующим удалением катиона).

Было интересно для расширения возможностей модификации исследования соединить этот новый прием преобразования надмолекулярной структуры поликислоты МА — АК с процессом регулирования структуры путем введения искусственных зародышей структурообразования. При этом искусственные зародыши структурообразования входили уже не в сополимер, а в его аммониевую соль. Оказалось, что в процессе структурообразования аммониевой соли сополимера МА — АК такие вещества, как хлориды кальция, кобальта, свинца действуют как эффективные зародыши структурообразования.

Из рис. 9 видно, как вокруг кристаллов хлористого кальция (рис. 9, *а*) и хлористого свинца (рис. 9, *б*) возникают сферолитоподобные структуры аммониевой соли сополимера МА — АК. При введении этих же солей в исходную поликислоту, как уже было отмечено ранее, структур подобного типа не возникало.

Таким образом, проведенные в этой работе структурные исследования сополимера МА — АК и его аммониевой соли показали, что сам сополимер формируется из водных растворов с определенной структурой, регулировать которую при помощи инородных дисперсных частиц не представляется возможным. Аммониевые соли этого сополимера в определенных условиях формируются из растворов с образованием широкого набора структур, видимых в оптическом микроскопе. Подобные структуры можно регулировать введением инородных дисперсных частиц в качестве искусственных зародышей структурообразования.

В заключение мы хотим остановиться на интересном явлении, обнаруженнном нами [10] в процессе структурных исследований водного раствора сополимера МА — АК, насыщенного аммиаком. Оно состоит в том, что при добавлении в качестве осадителя этилового спирта образуется опалесцирующая жидкость, не расслаивающаяся при длительном стоянии. Изучение такой системы показало, что опалесценция имеет место только внутри определенного температурного интервала, границы которого зависят от концентрации полимера, pH-среды, количества осадителя. Вне этого интервала жидкость просветляется, что связано, по-видимому, при нагревании с плавлением возникших в этой системе коллоидных частиц, а при охлаждении с их растворением. Эти изменения состояния системы при нагревании и охлаждении оказались обратимыми, а сама система стабильной.

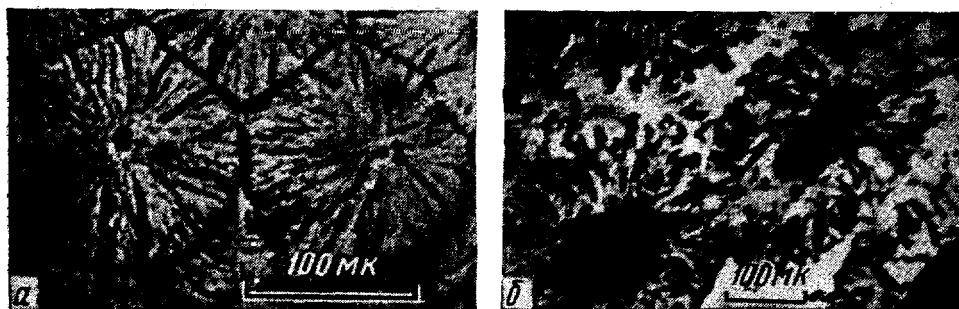


Рис. 9. Микрофотографии пленок аммониевой соли сополимера МА — АК в присутствии искусственных зародышей структурообразования; сферолитоподобные образования вокруг частиц CaCl_2 (а) и PbCl_2 (б)

Особый интерес вызывает то, что водный раствор аммониевой соли поликислоты МА — АК является по существу раствором полимерного мыла. На далеко идущую аналогию структурных превращений в растворах низкомолекулярных мыл и в кристаллических полимерах было обращено внимание уже сравнительно давно [11]. Однако в этом направлении эксперименты не проводились. Тем более интересна система, являющаяся раствором полимерного мыла и способная давать кристаллоподобные полимерные структуры (рис. 7).

Не входя в более подробное изложение свойств этих систем, отметим, что особенности коллоидных растворов полимерных мыл (устойчивость, обратимость структурных превращений) должны быть связаны, в первую очередь, с особенностями процесса образования надмолекулярной структуры в растворах полимеров, а не с дифильностью молекул, определяющей свойства растворов низкомолекулярных мыл.

Выводы

1. На примере сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой показана возможность регулирования надмолекулярной структуры сильного полиэлектролита, осуществляемая в две стадии — образованием солей сополимера и последующим удалением катиона.

2. Показана возможность регулирования надмолекулярной структуры сильного полиэлектролита введением искусственных зародышей структурообразования. При этом обнаружено отсутствие влияния искусственных зародышей структурообразования при введении их в поликислоту и появление эффекта структурообразования при введении их в соли этой поликислоты, что раскрывает новые возможности сочетания физических и химических приемов регулирования структуры и свойств полимеров.

3. Водные растворы аммониевых солей сополимера малеинового ангидрида с акриловой кислотой, оказавшиеся устойчивыми коллоидными системами, способными к обратимым структурным превращениям, представляют принципиальный интерес для выяснения физико-химических особенностей строения и свойств полиэлектролитов, а также твердых кристаллических полимеров.

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

Поступила в редакцию
25 IX 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. А. Эфendiев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 157, 125, 1964.
2. В. А. Кагрин, З. Я. Берестнева, Е. П. Чернёва, Т. Д. Игнатович, Г. С. Потапова, Докл. АН СССР, 175, 1318, 1967.

3. А. А. Эль-Сайд, С. Я. Мирлина, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 177, 380, 1967.
4. А. А. Эль-Сайд, Диссертация, 1968.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
6. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.
7. Т. И. Соголова, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 232.
8. З. Я. Берестнева, Диссертация, 1953.
9. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1960.
10. Т. И. Соголова, И. Н. Сапожникова, Высокомолек. соед., Б12, 104, 1970.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.

MODIFYING THE SUPERMOLECULAR STRUCTURE
OF AMORPHOUS POLYELECTROLYTES

T. I. Sogolova, I. N. Sapozhnikova

Summary

Supermolecular structure modification was carried out on a polyacid (a copolymer of maleic anhydride with acrylic acid is used as a model system) during its chemical transformation. It was shown that artificial structure forming initiator additives bring about structural effects only on their addition to the salt of this polyacid. Aqueous solutions of the ammonium salt of the polyacid form stable colloid systems capable of reversible structural transformations.
