

**ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОЙ
ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*Кабанов В. А., Каргина О. В.,
Ульянова М. В., Литвинов И. А.*

В работах [1, 2] было показано, что продукты матричной полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) на изотактической полиакриловой кислоте (*изо*-ПАК) представляют собой кристаллические нестехиометрические полиэлектролитные комплексы (ПЭК). Было установлено, что в зависимости от условий проведения матричной полиреакции образуется два типа кристаллических ПЭК. ПЭК типа А образован *изо*-ПАК и полимерным ионеном, имеющим строение $-\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+-\right]_n$; $n>2$. Последний является продуктом ступенчатой цвиттер-ионной полимеризации 4-ВП в соответствующих условиях. Состав ПЭК типа А в расчете на звенья компонентов [АК]:[4-ВП]=3:2. ПЭК типа Б представляет собой комплекс *изо*-ПАК и димера следующего строения: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}$. Указанный димер является промежуточным продуктом матричной полиреакции. Состав ПЭК типа Б отвечает осново-мольному отношению [АК]:[4-ВП]=5:2.

На рис. 1 (см. вклейку к стр. 45) приведены рентгенограммы кристаллических ПЭК, соответствующие межплоскостные расстояния указаны в работах [1, 2].

В настоящей работе предпринято электронно-микроскопическое исследование морфологии этих кристаллических ПЭК с целью установления характера образуемых ими надмолекулярных структур. Параллельно изучали некристаллические ПЭК — продукты полимеризации 4-ВП на

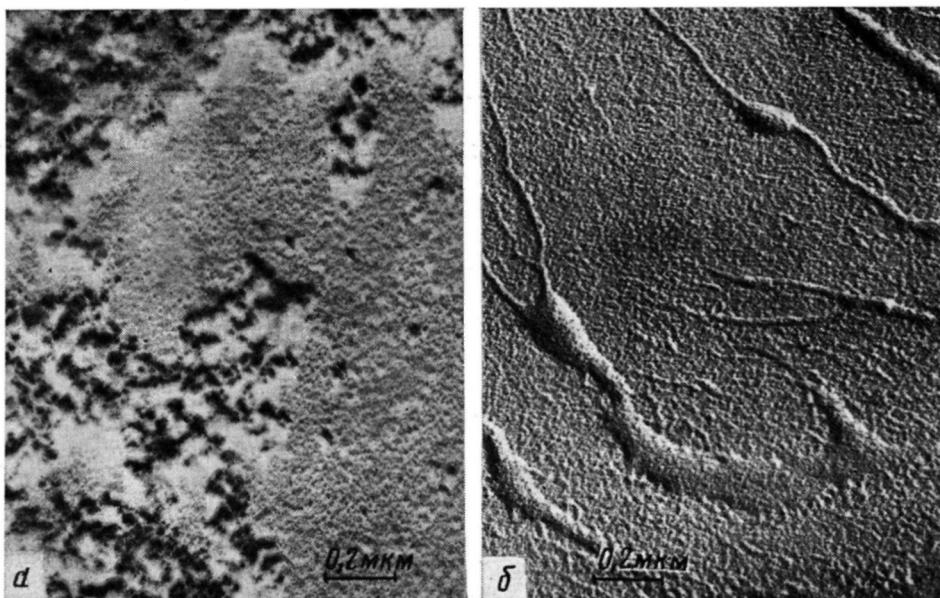


Рис. 2. Микрофотографии аморфных ПЭК, полученных матричной полимеризацией 4-ВП на атактической ПАК: *a* — углеродная, *б* — гидрофильтровальная подложка

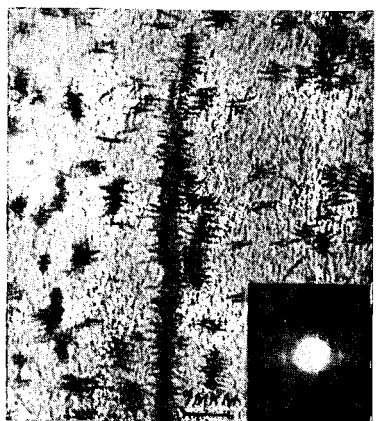


Рис. 4. Морфология и электронная дифракция структур типа шиш-кебаб

Вклейка к ст. Кабанова В. И. и др. к стр. 17

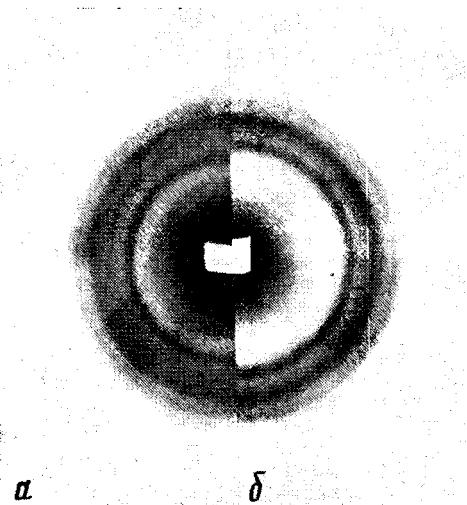


Рис. 1. Рентгенограммы ПЭК, полученных матричной полимеризацией 4-ВП на изотактическом ПАК: а — продукт А, б — продукт Б

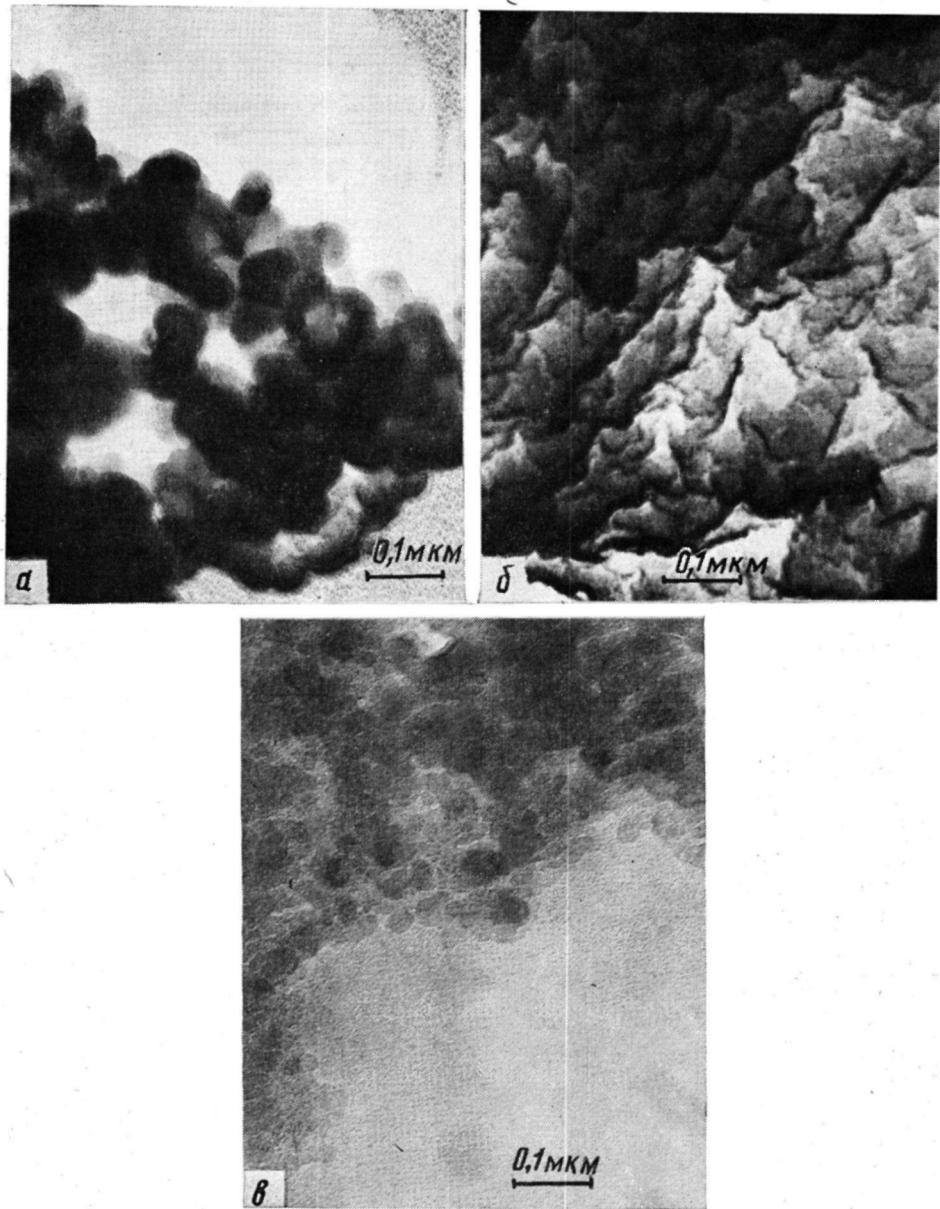


Рис. 3. Микрофотографии плоскостных структур кристаллических ПЭК, полученных матричной полимеризацией 4-ВП на изо-ПАК: а – ПЭК типа А, б – ПЭК типа Б

атактической ПАК. Соотношение звеньев ПАК и ионена в этом продукте близко к эквимольному ($\sim 1-1,2$).

Образцы для электронно-микроскопического исследования готовили нанесением капли водной суспензии соответствующих ПЭК на углеродную подложку I или на поверхность свежерасщепленной слюды II, затем высушивали при комнатной температуре. Для выявления морфологии образцов I применяли круговое оттенение или оттенение под углом $10-20^\circ$ платиной или палладием, а с образцом II получали платино- или палладийуглеродные реплики в условиях, аналогичных выше описанным.

В случае некристаллизующегося ПЭК оказалось, что тип подложки оказывает значительное влияние на морфологию наблюдаемых надмоле-

кулярных структур. Так, при использовании гидрофобной углеродной подложки частицы некристаллизующегося ПЭК представляют собой отчетливо выраженные глобулярные образования со средним размером глобул 10–20 нм (рис. 2, а). Если же образец получали нанесением водной суспензии на гидрофильную подложку из слюды, то на электронных микрофотографиях наблюдали бесструктурные образования произвольной формы и размеров, иногда соединенных тяжами (рис. 2, б). По-видимому, морфология некристаллизующихся ПЭК в основном определяется кинетикой испарения капель суспензии, нанесенных на подложки, и существенно зависит от соотношения происходящих при этом изменений поверхностной и объемной энергий.

Исследование кристаллических комплексов (продуктов полимеризации 4-ВП на изо-ПАК) обнаружило, что как ПЭК типа А, так и ПЭК типа Б образуют надмолекулярные структуры плоскостного типа (независимо от типа подложки) (рис. 3), существенно отличающиеся от структур, образуемых исходными компонентами этих ПЭК, т. е. изо-ПАК и ионеном. На электронных микрофотографиях (рис. 3), хорошо видны кристаллические плоскости, не имеющие правильного ограничения и произвольно накладывающиеся друг на друга. Наименьшая толщина плоскостей (полученным электронной микроскопией) составляет 10–20 нм.

Следует отметить, что несмотря на различие в составе и, следовательно, на различие в строении ПЭК А и Б, оба они кристаллизуются в однотипных морфологических формах. Следует отметить также, что суспензии, использованные для приготовления ПЭК, получаются непосредственно в ходе матричной полиреакции. Отсюда можно полагать, что описанные выше надмолекулярные структуры (плоскости, характерные для кристаллических ПЭК) формируются в результате процесса, сопряженного с химической реакцией, происходящей на матрице изо-ПАК.

В настоящее время мы не располагаем данными, которые позволили бы судить о строении кристаллических областей ПЭК. Одна из возможностей заключается в том, что изо-ПАК входит в них в характерной для нее упорядоченной спиральной конформации, а цепи ионена (или молекулы димера) регулярным образом укладываются вдоль оси спирали поликислоты. Вопрос этот требует специального изучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Каргина О. В., Ульянова М. В. Кристаллизующиеся полиэлектролитные комплексы на основе изотактической полиакриловой кислоты.— Высоко-молек. соед. Б, 1974, т. 16, № 11, с. 795.
2. Kabanov V. A., Kargina O. V., Ulyanova M. V. Formation of Crystalline Polyelectrolytic Complexes on Matrix Polymerization.— J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 795.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
25.IX.1980

УДК 541(127+64):547.258.11

КИНЕТИКА ЭТЕРИФИКАЦИИ АНГИДРИДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ *бис*-ТРИ-*n*-БУТИЛОВООКСИДОМ

Мищенко В. Ф., Зубов В. А.

Среди многочисленных способов предохранения материалов от биологического разрушения оловоорганические полимеры занимают особое место. Это связано как с высокой эффективностью защиты, так и с минимальным вредным эффектом воздействия ядов этой группы на окружающую среду. Биостойкие полимеры получают путем сополимеризации оловооргани-