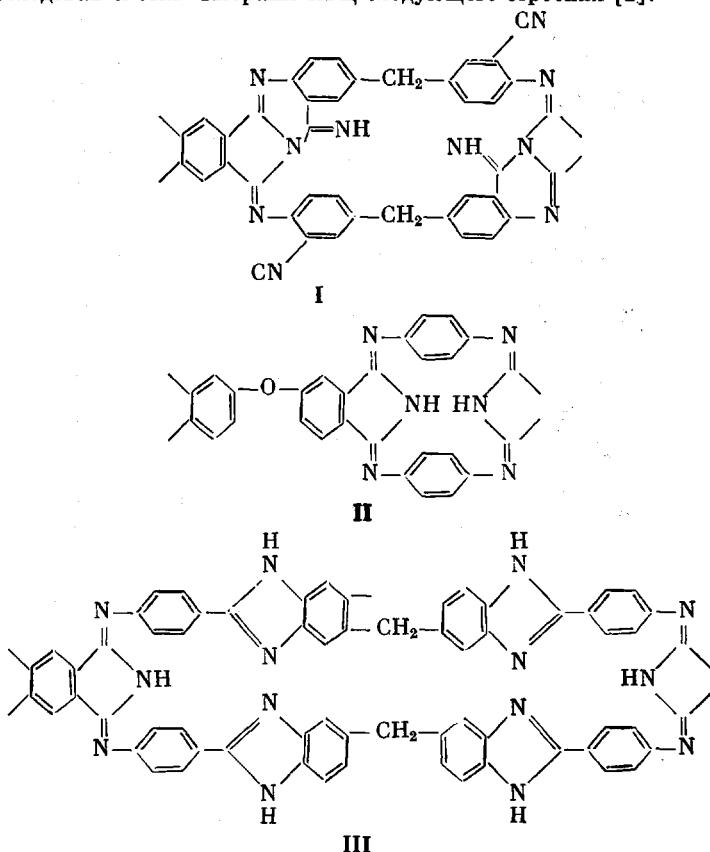


ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИГЕКСАЗОЦИКЛАНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Силинг С. А., Титова Е. Ф., Виноградова С. В.,
Белавцева Е. М., Феофанов Б. Н., Цейтлин Г. М.

Ранее на основании данных, полученных при исследовании разбавленных растворов полигексазоцикланов (ПГЦ) в протонных и апротонных растворителях методами вискозиметрии и центрифугирования, было высказано предположение о том, что в апротонных растворителях ПГЦ находятся в виде метастабильных агрегатов [1]. Цель настоящей работы — исследование растворов ПГЦ в N-метилпирролидоне (МП) и муравьиной кислоте методом электронной микроскопии и оценка размеров агрегатов.

Для исследования были выбраны ПГЦ следующего строения [2]:



Исследование разбавленных растворов ПГЦ в МП и муравьиной кислоте было проведено с использованием препаративной методики замораживания — травления [3]. Каплю исследованных растворов концентрации 0,002 вес.% наносили на свежий скол слюды и быстро замораживали в жидком азоте. Затем образцы помещали на охлажденный столик вакуумной установки ВУП-3 и проводили частичную сублимацию растворителя в течение 3 ч при температурах ниже температур замерзания соответствующих растворителей. Не размораживая растворов, на поверхность наносили угольно-платиновую реплику, отмывали ее от полимера дистиллированной водой, просматривали в электронном микроскопе УЭМВ-100Л при увеличении 10^4 и $2 \cdot 10^4$ раз.

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии растворов полимеров I и III в МП. Из рисунка видно, что в растворе полимеры находятся в виде агрегатов размером 0,04–1,5 мкм.

Проекции частиц полимера I на плоскость представляют собой трапеции, проекции частиц полимера III (как и полимера II) имеют неправильную форму. Как следует из сопоставления микрофотографий, форма агрегатов определяется строением полимера. Так, правильная форма агрегатов полимера I обусловлена, по-видимому, тем, что цепь полимера,

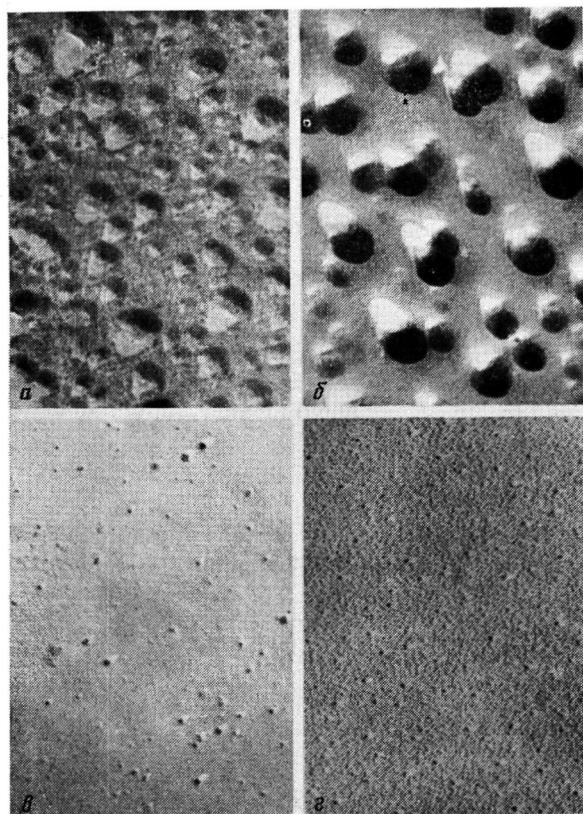
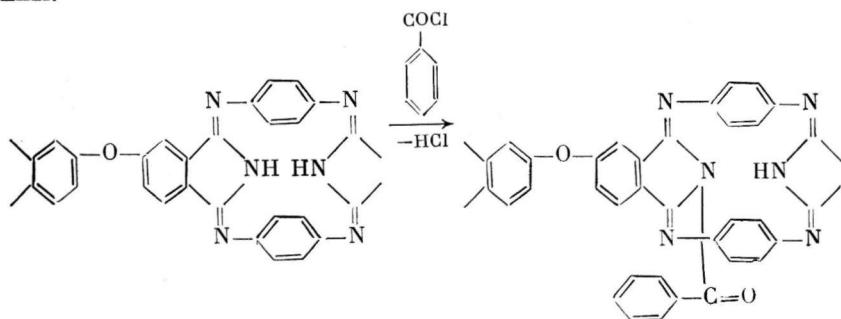


Рис. 1. Электронные микрофотографии 0,002%-ных растворов полимеров I (a, c) и III (b, d) в МП (a, b, c) и в муравьиной кислоте (d)

в макрогетероцикле которого содержится система конденсированных гетероциклов, должна быть наиболее жесткой.

Одной из причин образования агрегатов в аprotонных растворителях может быть слабое взаимодействие полимера с растворителем по сравнению с межмолекулярным взаимодействием. Для увеличения взаимодействия полимер — растворитель нами была осуществлена реакция ПГЦ-II с хлористым бензоилом, которая позволяет ввести в полимер амидные группы.



Как следует из данных электронной микроскопии, ПГЦ-II, модифицированный хлористым бензоилом, образует в растворе дискретные частицы, размер которых несколько меньше, чем размер агрегатов ПГЦ-II. Однако характер раствора остается коллоидным даже при достаточно высокой степени полимераналогичного превращения (60% по данным потенциометрического титрования).

Исходя из строения ПГЦ, а именно наличия в полимерной цепи вторичных и третичных аминогрупп, можно было полагать, что взаимодействие полимера с протонным растворителем — муравьиной кислотой будет препятствовать образованию агрегатов. Действительно, как следует из

Рис. 2. Концентрационная зависимость вязкости раствора ПГЦ-III в 85%-ной муравьиной кислоте (1) и в МП (2) и кватернизированного ПГЦ-III в МП (3)

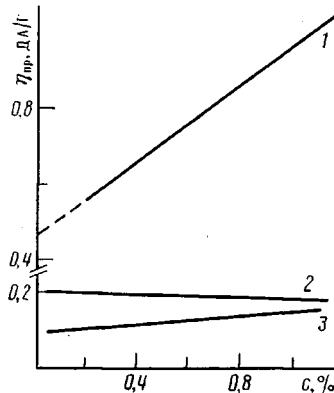
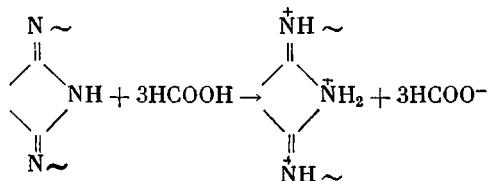


рис. 1, в, в муравьиной кислоте полимер I находится в виде отдельных глобулярных частиц размером 10–20 нм.

Молекулярно-дисперсный характер растворов ПГЦ в муравьиной кислоте связан, по-видимому, с тем, что в этом растворителе происходит ионизация макромолекул полимера по схеме



Электростатическое отталкивание макромолекул и обусловливает отсутствие агрегатов. Этот эффект был использован нами для получения молекулярно-дисперсных растворов ПГЦ в МП. Полимер с заряженными атомами азота был получен путем кватернизации полимеров иодистым тексилом.

На рис. 2 представлена концентрационная зависимость вязкости растворов полимера III в 85%-ной муравьиной кислоте и МП до и после кватернизации. Из рисунка видно, что приведенная вязкость раствора некватернизированного полимера в МП не зависит от его концентрации, что свидетельствует в пользу коллоидного характера раствора. С понижением концентрации раствора кватернизированного полимера приведенная вязкость уменьшается, что характерно для молекулярно-дисперсных растворов. Об этом же свидетельствуют данные электронной микроскопии. Как следует из рис. 1, г, размер частиц кватернизированного полимера в растворе не превышает 20 нм.

Обращает на себя внимание низкая вязкость раствора кватернизированного ПГЦ-III. Очевидно, это не может быть связано с его низкой молекулярной массой, поскольку характеристическая вязкость исходного полимера в 85%-ной муравьиной кислоте составляет 0,48 дL/g. Дело, по-

видимому, в том, что кватернизованный полимер может содержать до шести гексильных групп на элементарное звено и обладать поэтому свойствами разветвленного полимера. Это и является, по-видимому, причиной низкой приведенной вязкости его растворов.

Таким образом, методом электронной микроскопии подтверждено высказанное нами ранее предположение о коллоидном характере растворов полигексазоцикланов в МП и предложен метод предотвращения образования агрегатов в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Силинг С. А., Пономарев И. И., Васильев В. Г., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 162.
2. Titova E. F., Belavtseva E. M., Shwenke K. D. // Narung. 1985. В. 29. № 10. С. 1021.
3. Vinogradova S. V., Korshak V. V., Siling S. A., Solovyev V. N. // J. Polymer Sci. 1984. V. 22. № 5. S. 1043.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
4.VI.1987

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОРИСТЫХ СИСТЕМ

Андрianова Г. П., Шилов В. В., Пахомов С. И.,
Пустовойт М. В., Гомза Ю. П., Фелин М. Г.

Обработка кристаллизующихся полимеров органическими растворителями при повышенных температурах — универсальный способ получения пористых полимерных материалов [1–3]. Суть данного метода заключается в набухании полимера в растворителе и последующем переносе однородного высококонцентрированного полимерного геля в осадительную ванну. Проведенные ранее исследования пористых полиолефиновых пленок позволили установить, что структурно-морфологические особенности формируемых таким методом материалов определяются двумя одновременно проходящими процессами. Один из них — разделение типа жидкость — жидкость приводит к образованию микрообластей, обогащенных полимером в матрице с повышенным содержанием растворителя. Другой приводит к формированию кристаллической структуры полимера. Пористость таких систем отражает тот факт, что процессы фазового разделения жидкость — жидкость (по крайней мере, на первых стадиях их протекания) опережают кристаллизационные процессы. Представляется целесообразным получение данных о влиянии фазового разделения жидкость — жидкость на характер гетерогенности и свойства пористого материала. В настоящей работе для этого использована обработка в осадительной ванне, температура которой превышала температуру кристаллизации полимера с фиксацией образующихся в различные моменты времени структур резким снижением температуры полимера.

В качестве исходного кристаллизующегося полимера был выбран ПЭВП ($M=3 \cdot 10^6$). Пленки толщиной 1,0 мм получали прессованием порошка при 175° и давлении $1,4 \cdot 10^7$ Па в течение 25 мин с последующим охлаждением расплава со скоростью 5 град./мин. Монолитные пленки обрабатывали при 138° в м-ксилоле в течение 15 мин, после чего их переносили в ДМФА при 138° . Время экспозиции пленки в ДМФА изменяли с 1 до 15 мин. Фиксацию пленки осуществляли в ДМФА, находясь