

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ОРИЕНТИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР РАЗМЯГЧЕНИЯ**

В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Известно, что в кристаллических веществах переход из твердого состояния в жидкое связан со скачкообразным изменением ряда свойств (теплоемкости, плотности, теплосодержания и т. д.) и сопровождается изменением структуры. Проведенное нами рентгенографическое исследование ориентированных кристаллических полимеров при температурах выше и ниже температур плавления кристаллов [1] показало, что фазовые превращения ведут к изменению упорядоченности в полимерной системе. Характерным является то обстоятельство, что в процессе фазового превращения высокая упорядоченность возникает самопроизвольно.

Существенно выяснить, может ли самопроизвольно возникнуть высокая упорядоченность в процессах, не сопровождающихся фазовыми превращениями. В связи с этим необходимо провести изучение структурных превращений в аморфных полимерах в области температур размягчения.

В ряде работ [2 — 5] имеются указания на отсутствие существенных структурных изменений при размягчении некоторых полимеров (полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид, поливиниловый спирт). Большой частью это исследования изотропных полимеров с качественным описанием дифракционных картин рассеяния.

Мы провели количественное рентгеноструктурное исследование аморфных ориентированных образцов полиакрилонитрила, пропиометакрилата целлюлозы и ряда синтетических каучуков в широком интервале температур, включающем стеклообразное и высокоэластическое состояние полимеров, с целью оценки структурных превращений в аморфных полимерах в области размягчения и сопоставления их со структурными превращениями в кристаллических полимерах.

Экспериментальная часть

В выборе объектов для данного исследования мы исходили из следующих требований: возможность приготовления образцов в высокоориентированном состоянии для получения четких текстур и облегчения обработки результатов; в интервале размягчения не должны иметь место необратимые процессы течения полимерных цепей и частичного разложения образцов.

Подобным условиям удовлетворяли образцы пропиометакрилата целлюлозы со степенью замещения гидроксильных групп на эфирные 2,80 на элементарное звено (из них 0,12 метакрильных групп). Пленки пропиометакрилата целлюлозы получали из 5% растворов в ацетоне. Растижение на 600% проводили при 160° в глицерине.

Для суждения о фазовом состоянии полимера и определения области размягчения были записаны кривые нагревания и охлаждения [6].

На рис. 1 сплошной линией показана кривая нагревания пропиометакрилата целлюлозы. Имеется один размытый эндотермический эффект, который заканчивается при 140° и не воспроизводится на кривой охлаждения, что указывает на то, что данный эффект не может быть связан с плавлением кристаллов полимера, а вызван переходом полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Пунктирной линией

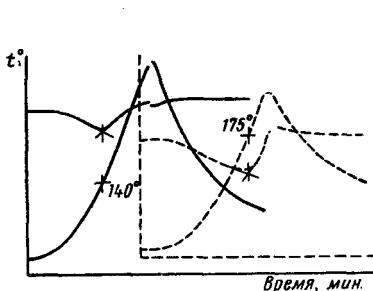


Рис. 1

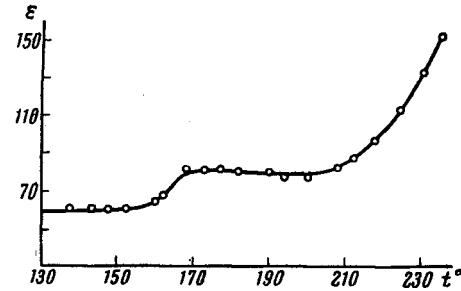


Рис. 2

Рис. 1. Дифференциальные кривые нагревания и охлаждения пропиометакрилата целлюлозы.

Сплошная кривая — для исходного образца; пунктирная — для повторного нагревания

Рис. 2. Термомеханическая кривая образца пропиометакрилата целлюлозы

изображена кривая повторного нагревания образца, прогретого предварительно при 160° . Кривая, имея по существу тот же ход, указывает на то, что в этом случае размягчение заканчивается при более высоких температурах порядка 175° .

Об этом же свидетельствует термомеханическая кривая образца пропиометакрилата целлюлозы, спрессованного при 160° (рис. 2; ϵ — относительная деформация, t° — температура). Термомеханическая кривая получена по методу, предложенному в работе [7]. Переход в высокоэластическое состояние заканчивается при 170° ; область чистой эластичности, не осложненной течением, простирается до 200° .

Были исследованы также образцы полиакрилонитрила в виде нетермореактированных волокон с пластификационной вытяжкой 1900 %. Из волокон, уложенных строго параллельно, раствором триацетатцеллюлозы в метиленхлориде склеивали пачки толщиной 0,3 мм. Согласно данным дифференциально-термического анализа [8] и нашим наблюдениям переход этого полимера из стеклообразного состояния в высокоэластическое заканчивается при 160° , а течение и частичная деструкция начинаются при температурах выше 200° .

Образцы слабо вулканизованных каучуков СКС-30-1, СКН-26, СКФ-26-31¹ растягивали под действием нагрузки до максимального удлинения 600, 400 и 400 % соответственно. Стеклообразное состояние каучуков достигалось путем охлаждения образцов жидким азотом. Съемку каучуков производили в плоскокассетной камере, на медном излучении, фильтрованном никелем, при режиме работы рентгеновской трубы 37 кв и 20 мА. Держатель образца был сконструирован таким образом, что давал возможность жидкому азоту непосредственно омывать образец. Установка для охлаждения образцов струей жидкого азота описана в работе Гольдера [9].

Рентгенограммы полиакрилонитрила и пропиометакрилата целлюлозы были получены в ранее описанной рентгеновской камере [1] при том же режиме работы трубы.

¹ Образцы были приготовлены в НИИРПе, за что приносим благодарность Новикову и сотрудникам лаборатории.

Количественная оценка изменения дифракционной картины произошла, как и в работе [1]. Для характеристики ориентации рассчитывались кривые распределения участков цепей по углам ориентации.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограммы нерастянутых пленок пропиометакрилата целлюлозы показывают диффузное кольцо, соответствующее среднему расстоянию между цепями в 4,5 Å. При растяжении появляются довольно размытые максимумы по экватору и отчетливо выраженные линии одномерной дифракции по меридиану. При нагреве образца вплоть до 200° дифракционная картина существенно не меняется, увеличивается лишь общий фон диффузного рассеяния. Рентгенограммы пропиометакрилата целлюлозы при 20° (стеклообразное состояние), 185° (высокоэластическое состояние) и 215° (в области течения) приводятся на рис. 3. На рис. 4 сопоставлены

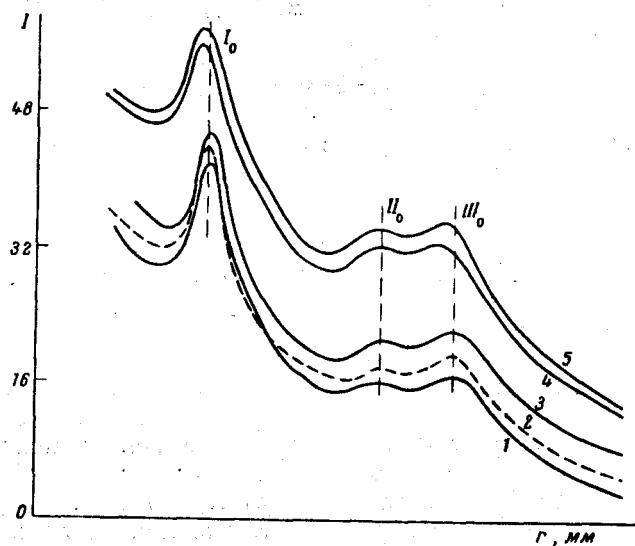


Рис. 4. Микрофотометрические кривые экваториального участка рентгенограмм пропиометакрилата целлюлозы:
1 — 20° (исходный); 2 — 20° (охлаждение после 165°); 3 — 20° (охлаждение после 180°); 4 — 165°; 5 — 180°

микрофотометрические кривые для экваториального участка рентгенограмм, полученных при разных температурах. Интегральные интенсивности рефлексов существенно не меняются, в области размягчения изменяется положение максимумов в сторону увеличения средних значений

Таблица 1

Характеристика рентгенограмм пропиометакрилата целлюлозы

Вещество	Рефлексы	d (стеклообразное сост.), Å	d (эластич. сост.), Å
Пропиометакрилат целлюлозы	I ₀	12,30	12,60
	II ₀	5,70	5,75
	III ₀	4,50	4,62

периодов идентичности d (табл. 1).

Более существенное увеличение d с температурой для рефлекса I₀ по сравнению с II₀ и III₀ указывает, по-видимому, на то, что пик I₀ с $d = 12,30$ Å происходит от интерференций между атомами соседних главных цепей, а пики II₀ и III₀ включают внутрицепные расстояния.

Период идентичности вдоль оси текстуры составляет 10,4 Å, что со-

ответствует двум повторяющимся глюкозным остаткам. В области размягчения период идентичности вдоль оси текстуры сохраняется неизменным.

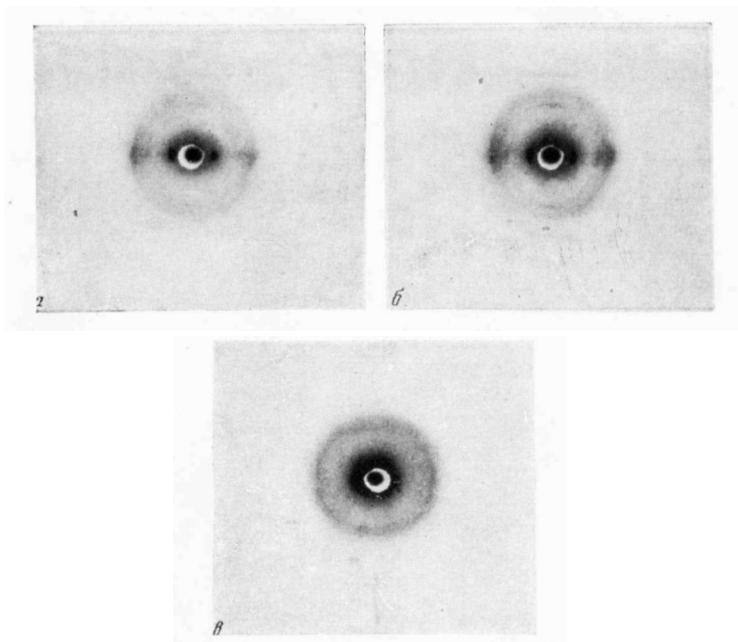


Рис. 3. Рентгенограммы растянутых пленок пропиометакрилата целлюлозы:
 $a = 20^\circ$; $b = 185^\circ$; $c = 215^\circ$

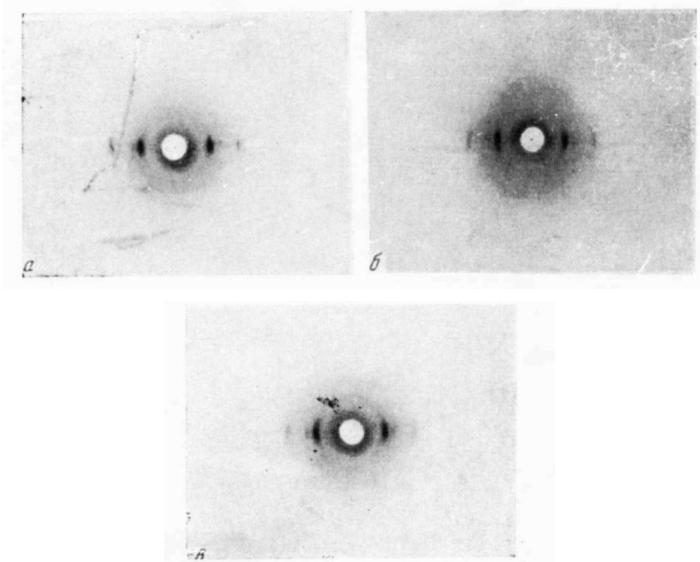


Рис. 6. Рентгенограммы высокоориентированного полиакрилонитрильного волокна
 $a = 20^\circ$ (исходный); $b = 180^\circ$; $c = 20^\circ$ (охлаждение после 180°)

Для оценки ориентации вычислены нормированные кривые распределения участков цепей по углам ориентации (рис. 5).

Кривые свидетельствуют о том, что ориентация цепных участков при различных температурах меняется очень незначительно.

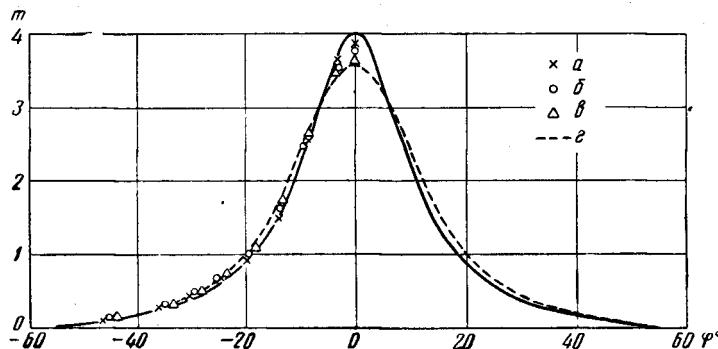


Рис. 5. Нормированные кривые распределения участков цепей по углам ориентации для пропиометакрилата целлюлозы:

— 20° (исходный, сплошная кривая); *a* — охлаждение после 165°;
— *b* — охлаждение после 185°; *e* — 165°; *g* — 180°

Рентгенограммы высокоориентированного поликарилонитрильного волокна (рис. 6) имеют два довольно резких экваториальных рефлекса, показывающих высокую степень порядка в направлении, перпендикулярном оси текстуры. Вычисленные значения периодов идентичности 5,25 и 3,05 Å находятся в удовлетворительном согласии с данными других авторов [10, 11, 12]. Периоды идентичности в высокоэластическом состоянии составляют 5,31 и 3,10 Å.

Очень диффузное меридиональное отражение с $d = 2,45$ Å, имеющееся и на рентгенограммах, полученных при повышенных температурах, свидетельствует о незначительной степени порядка в направлении, перпендикулярном оси волокна.

При нагреве волокна в области 130—150° происходит его терморелаксация, в результате чего ориентация участков цепей несколько понижается. Дальнейший нагрев волокна вплоть до 200° не меняет ориентацию, о чем свидетельствуют рассчитанные нормированные кривые распределения участков цепей по углам ориентации (рис. 7). Кривые ориентации сегментов цепей в расплаве при 165, 180 и 190° и в охлажденном после расплава состоянии (20°) совпадают.

При растяжении каучуков СКС-30-1, СКН-26, СКФ-26-31 относительная интенсивность основного аморфного кольца на рентгенограммах увеличивается по экватору, что является свидетельством ориентации участков цепей под действием внешней силы. Охлаждение не вносит нового в дифракционную картину; добавочных элементов порядка не возникает.

Нормированные кривые распределения цепных участков по углам ориентации показывают одинаковую ориентацию участков цепей у каучуков в высокоэластическом и стеклообразном состояниях (рис. 8).

Все полученные данные свидетельствуют об одинаковой упорядоченности цепных участков у амфорных полимеров в стеклообразном и высокоэластическом состояниях и об отсутствии структурных превращений в аморфных полимерах в области температур размягчения. Явлений самопроизвольной упорядоченности у аморфных полимеров не наблюдается.

Структуру рассмотренных аморфных полимеров можно представить себе как систему приблизительно параллельно расположенных молекулярных цепей с хаотичным распределением ориентаций молекул по азимуту. Повышение температуры, благоприятствуя аксиальным по-

воротам сегментов цепей, не меняет общей картины беспорядочной азимутальной ориентации молекул. Поэтому дифракционные картины аморфных полимеров при различных температурах существенно не меняются.

Это отличает аморфные полимеры от кристаллических, для которых в области плавления дифракционная картина резко меняется; после охлаждения вновь возникает высокая упорядоченность.

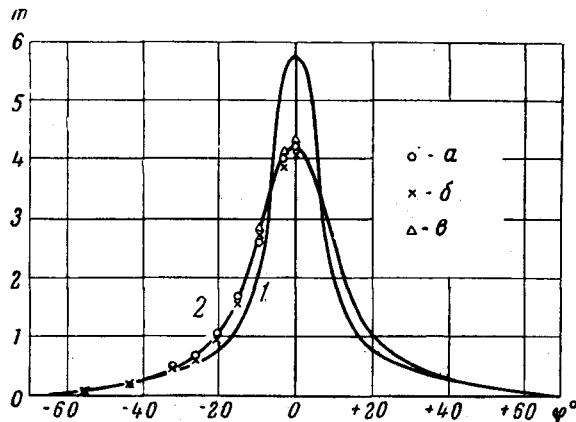


Рис. 7. Нормированные кривые распределения участков цепей по углам ориентации для поликарилонитрила:

1 — 20° (неотрелаксированное волокно); 2 — отрелаксированное волокно; $\alpha = 165^\circ$; $\beta = 180^\circ$; $\gamma = 190^\circ$

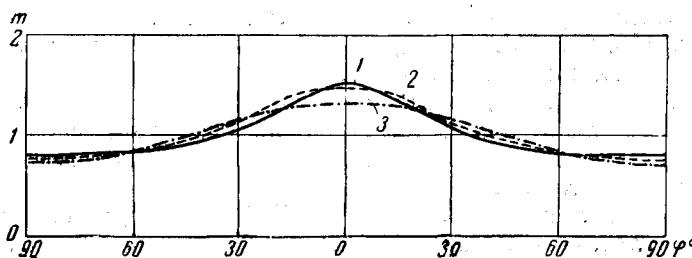


Рис. 8. Нормированные кривые распределения цепных участков по углам ориентации для синтетических каучуков:

1 — СИС-30-1, $\alpha = 6,0$; 2 — СКН-26, $\alpha = 4,0$; 3 — СКФ-26-31, $\alpha = 4,0$

Следовательно, ощущимые изменения упорядоченности цепей в области размягчения происходят лишь у кристаллических полимеров. Только фазовые превращения приводят к самопроизвольному возникновению высокой упорядоченности.

Выводы

- Получены рентгенограммы высокоориентированных аморфных полимеров (поликарилонитрила, пропиометакрилата целлюлозы) в широком интервале температур от 20° до значительно превышающих их температуры размягчения.
- Получены рентгенограммы ориентированных синтетических каучуков (СИС-30-1, СКН-26, СКФ-26-31) при 20° и при охлаждении образцов жидким азотом.
- Показано отсутствие структурных превращений в аморфных полимерах в области температур размягчения.

4. Установлено, что только фазовые превращения приводят к самоиз произвольному возникновению высокой упорядоченности.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед. 1, 1214, 1959.
2. Р. Ф. Бойер, Р. С. Спенсер, Химия больших молекул, сб. 2, Изд. ин. лит., 1948, стр. 9—86.
3. В. А. Каргин, Г. С. Маркова, Ж. физ. химии, 29, 1275, 1955.
4. В. А. Каргин, И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 25, 345, 1951.
5. S. Krimm, J. Phys. Chem., 57, 22, 1953.
6. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Коллоидн. ж., 4, 272, 1954.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1943.
8. Н. В. Михайлов, В. О. Клесман, Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, вып. 3, 1955 г. Изд. АН СССР.
9. Г. А. Гольдер, Сб. Рентгеновские методы исследования в химической промышленности, Госхимиздат, 1953, стр. 139.
10. R. G. Houtz, Textile Research J., 20, 787, 1950.
11. D. M. Cates, H. J. White, J. Polymer Sci., 20, 155, 1956.
12. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.

STRUCTURAL CHANGES IN ORIENTED CRYSTALLINE AND AMORPHOUS POLYMERS IN THE SOFTENING TEMPERATURE REGION

V. I. Selikhova, G. S. Markova, V. A. Kargin

Summary

An x-ray study of the structural changes taking place in oriented amorphous polymers (polyacrylonitrile, cellulose propionmethacrylate, a number of synthetic rubbers) has been made over a wide range of temperatures including the glass temperature and the region of the high elastic state of the polymers. The objective of the study was to compare the structural changes of oriented crystalline and amorphous polymers in the softening temperature region. Distribution curves of the chain sites with respect to the orientation angles have been plotted. In the case of amorphous polymers it was shown that no structural changes take place in the region of the softening temperatures. Comparison of the amorphous and crystalline polymer structures in the softening region showed that only phase transitions lead to spontaneous appearance of high order.