

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ ПОЛИМЕРОВ,  
ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА**

**Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников,  
В. А. Карагин**

В последнее время вопросам молекулярной упорядоченности полимеров в конденсированном состоянии уделяется особое внимание. Степень молекулярной упорядоченности определяет многие физико-химические и механические свойства полимеров и поэтому является практически весьма важной характеристикой полимерных материалов. На основании ряда работ был сделан вывод, что представление об аморфных полимерах как системах, построенных из беспорядочно перепутанных между собой цепей, не соответствует реальной модели строения полимеров. Молекулярная упорядоченность полимеров определяется не только химическим строением и гибкостью полимерных цепей, но и условиями получения полимера, и может возникать уже в аморфном состоянии [1]. Было высказано предположение о пачечном строении полимеров, согласно которому длинные молекулы аморфного полимера могут либо в виде развернутых цепей собираться в пачки, либо сворачиваться в отдельные глобулы. Существование молекулярных пачек, состоящих из параллельно расположенных развернутых цепей для аморфных полимеров, было подтверждено в работе [2]. В другом исследовании [3] электронно-микроскопическим методом было показано, что в случае некоторых аморфных полимеров наблюдается упорядоченное расположение молекулярных цепей, приводящее к образованию прямолинейных пачек. За счет регулярных поворотов эти пачки могут образовывать ограниченные геометрически правильные структуры. Кроме того, высокая степень упорядоченности аморфных полимеров, близкая к порядку кристаллического состояния, была обнаружена в электронографическом исследовании некоторых полимеров [4].

В настоящей работе изучено изменение молекулярной упорядоченности поливинилхлорида, полиметилметакрилата и сополимера метилакрилата с метакриловой кислотой в процессе термообработки осажденных из раствора образцов этих полимеров. Было исследовано поведение полимеров при прессовании образцов из переосажденного и термообработанного материала, а также изменение характера электронограмм при термообработке полученных из растворов тонких пленок поливинилхлорида и полиметилметакрилата. Для этого был использован технический поливинилхлорид марки ПФ-4, получаемый суспензионным методом. Молекулярный вес полимера, определенный по значению характеристической вязкости в циклогексаноне, равнялся 65 000.

Образцы полиметилметакрилата готовили из стружки блочного полимера, которую измельчали в ступке и затем просеивали. Для опыта брали фракцию, прошедшую через сито 0,25. Образцы сополимера метилметакрилата (85 %) с метакриловой кислотой (15 %) были приготовлены из блочного сополимера аналогично полиметилметакрилату. Образцы полимеров высушивали до постоянного веса в вакууме при 40° и сохраняли в эксикаторе над хлористым кальцием.

Переосаждение полимеров производили следующим образом: 1% ный раствор поливинилхлорида в свежеректифицированном циклогексаноне осаждали разогнанным метанолом при 5°. Высаженный полимер после многократной тщательной промывки метанолом сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Молекулярный вес переосажденного полимера не отличался от молекулярного веса исходного образца. Полиметилметакрилат осаждали из 1%-ного раствора в разогнанном ацетоне при помощи водно-метанольной смеси (25% воды, 75% метанола) при температуре 5°. Высаженный полимер после многократной промывки сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты осаждали водой из 1%-ного раствора в ледяной уксусной кислоте. После тщательной промывки сополимер тоже сушили при 40° в вакууме до постоянного веса. Все переосажденные полимеры после сушки до постоянного веса дополнительно выдерживали в вакууме при 40° в течение месяца.

Для прессования порошкообразных материалов служила цилиндрическая обогреваемая прессформа. Образцы получали в виде таблеток диаметром 6 мм и толщиной 2–3 мм, при этом температуру и давление прессования изменяли в широком диапазоне. Колебания температуры прессформы не превышали  $\pm 0,5^\circ$ . Прессование проводили на универсальной испытательной машине «Шоффер». Был принят следующий режим прессования образцов: навеску полимера помещали в холодную прессформу между двумя шуансонами и на верхний шуансон давали определенное давление. Затем прессформу быстро нагревали до заданной

температуры и при этой температуре выдерживали 15 минут. После этого прессформу охлаждали до комнатной температуры, снимали давление и извлекали образец из прессформы. Далее визуально оценивали прозрачность образца для видимого света.

На рис. 1 приведены кривые давление — температура для исходного, непереосажденного поливинилхлорида (кривая 1) и для переосажденного полимера (кривая 2). Кривая 1 имеет две ветви, ограничивающие область температур и давлений, при которых получаются прозрачные

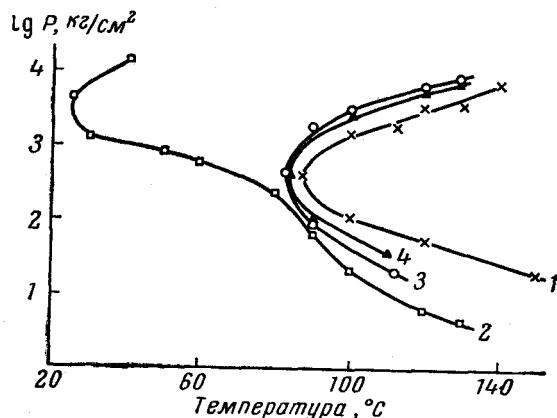


Рис. 1. Области образования прозрачных образцов при прессовании поливинилхлорида:

1 — исходный полимер; 2 — переосажденный; 3 — переосажденный и отожженный; 4 — вторично переосажденный и отожженный

ные образцы; выше и ниже этой области получаются только непрозрачные. Итак, для каждой определенной температуры прессования существуют два предела давлений, внутри которых могут быть получены прозрачные образцы. Существование верхней ветви было объяснено [5] тем, что при достаточно высоких давлениях обнаруживаются эффекты снижения подвижности молекулярной цепи полимера. Это приводит к понижению способности зерен материала к самослипанию (аутогезии). Таким образом, можно полагать, что характер верхней ветви определенным образом связан с высокоэластическими свойствами полимера и отражает его структурные особенности. Мы убедились, что изменение высокоэластических свойств полимера путем пластификации, сополимеризации или спшивания приводит к характерному изменению в положении верхней ветви.

Кривая 2 рис. 1, снятая для переосажденного полимера, существенно отличается от кривой 1. Область, ограничивающая режимы полу-

ния прозрачных образцов, сдвинута значительно левее по температуре; верхняя ветвь расположена выше. При этом снять полностью верхнюю ветвь не удалось в силу ограниченной мощности испытательной машины.

Таким образом, можно сделать заключение, что структура поливинилхлорида, осажденного из раствора, отличается от структуры исходного полимера.

Кривая 3 рис. 1 снята для переосажденного полимера, который 4 часа отжигали в порошкообразном состоянии при температуре 110°. Таким образом, переосажденный полимер, отожженный при температуре выше  $T_c$ , дает кривую температура — давление, ограничивающую область получения прозрачных образцов, близкую к кривой исходного полимера. Если теперь переосажденный и отожженный полимер снова переосадить так, как описано выше, то для него вновь получается кривая 2. Кривая 4 снята для вторично переосажденного и отожженного полимера. Цикл переосаждения и отжига мы повторяли для одного и того же образца полимера пять раз и при этом всегда наблюдали обратимость эффектов переосаждения и отжига.

На рис. 2 приведена кинетика отжига образцов, отпрессованных из исходного (кривая 1) и переосажденного (кривая 2) поливинилхлорида. Образцы прессовали при температуре 130° и давлении 250 кг/см<sup>2</sup>. Выдержка при прессовании была 15 мин. Отжигали в термостате динамометрических весов при температуре 100°. Периодически определяли деформацию образцов, развивающуюся за время 10 сек. под действием постоянно действующей нагрузки в 1,48 кг/см<sup>2</sup>.

Несмотря на то, что ожиг переосажденного полимера частично должен иметь место уже при прессовании образцов, в процессе дополнительного отжига наблюдается заметное упрочнение переосажденного полимера.

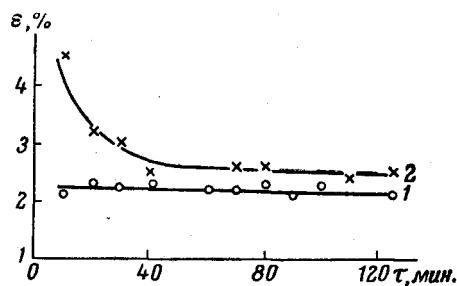


Рис. 2. Кинетика отжига образцов из поливинилхлорида:

1 — исходный; 2 — переосажденный полимер

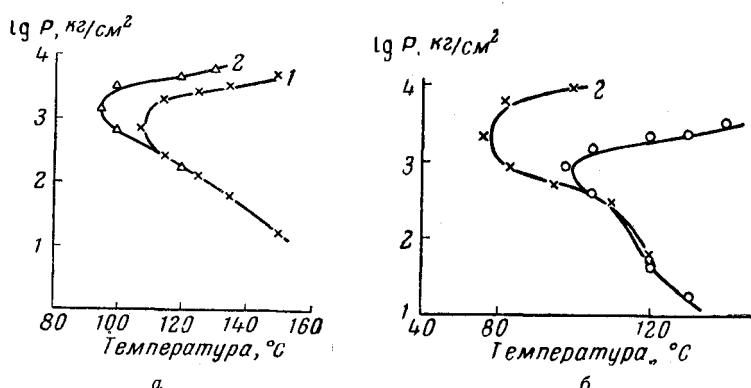


Рис. 3. Области образования прозрачных образцов при прессовании:  
а — полиметилметакрилата, б — сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой:

1 — исходный, 2 — переосажденный сополимер

На рис. 3, а приведены кривые температура — давление, характеризующие область получения прозрачных образцов для полиметилметакрилата, и на рис. 3, б — для сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты. Как и в случае поливинилхлорида, для этих полимеров наблю-

дается заметная, но менее ярко выраженная разница в свойствах исходного и переосажденного полимеров.

Можно сделать предположение, что исходные и осажденные из растворов полимеры отличаются по степени упорядоченности. Осажденные из раствора в известной мере сохраняют мало упорядоченное состояние, характерное для растворов полимеров; при отжиге их происходит упорядочение в расположении молекулярных цепей, при котором цепи полимера образуют более совершенные пачки. Этот процесс сопровождается изменением свойств полимера, которое обычно определяется как возрастание жесткости цепей. При этом, как мы видели выше, наблюдается снижение высокоэластических свойств полимеров, выражющееся в пониженной способности к аутогезии и возрастании модуля эластичности.

Было интересно проследить изменение молекулярной упорядоченности в пленках, полученных из растворов полимеров в процессе их отжига электронографическим методом, который сейчас успешно применяется для подобных целей. В настоящей работе такое исследование проведено для поливинилхлорида и полиметилметакрилата. О степени молекулярной упорядоченности этих полимеров мы судим по кривым относительных интенсивностей, рассчитанным из электронограмм и нормированных по отношению к атомному фактору.

Работа выполнена на электронографе ЭГ конструкции Института кристаллографии АН СССР при ускоряющем напряжении 60 кв. Образцы готовили в виде тонких пленок нанесением нескольких капель раствора полимера в соответствующем растворителе (1%-ные растворы) на поверхность дестиллированной воды и последующим вылавливанием их на латунные сетки. Для поливинилхлорида в качестве растворителя служил циклогексанон, для полиметилметакрилата — ацетон. После высушивания образцы исследуемых полимеров 2—8 часов подвергали термообработке в вакууме. Образцы поливинилхлорида прогревали при 100°, полиметилметакрилата — при 140°. Кроме того, некоторые образцы обоих полимеров прогревали в парах дифтилфталата при 50°.

Полученные электронограммы обоих полимеров содержат по три диффузных кольца, интенсивность которых равномерно распределена по окружности, с периодами идентичности для поливинилхлорида:  $d_1 = 5,3 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 3,6 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 2,2 \text{ \AA}$ , для полиметилметакрилата:  $d_1 = 6,6 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 2,9 \text{ \AA}$ ,  $d_3 = 2,1 \text{ \AA}$ .

Прогрев образцов поливинилхлорида в течение 2—6 час. при температуре 100° не привел к видимому изменению дифракционной картины. Восьмичасовой прогрев при тех же условиях вызывает появление дополнительного рефлекса, соответствующего периоду идентичности 5,05 Å. Такой же эффект в изменении картины рассеяния поливинилхлорида наблюдается уже после двух часов прогрева в парах дифтилфталата при 50°.

Заметного изменения в дифракционной картине полиметилметакрилата после термообработки не обнаруживается.

Для более точной оценки изменения молекулярной упорядоченности полимеров после термообработки мы рассчитали кривые зависимости относительных интенсивностей от углов рассеяния. О степени молекулярной упорядоченности судили по высотам главного максимума на кривой интенсивности, лежащего в области межмолекулярных расстояний (5—6 Å). Кривые интенсивности рассчитывали из электронограмм, полученных при кратных экспозициях. Обработку экспериментальных данных проводили на основании применения закона почернения к фотографированию электронных лучей на фотографических пластинах. Для расчетов строили кривые почернения, из которых вычисляли средние относительные интенсивности [6]. Для сопоставления кривых между собой они были нормированы по отношению к атомному фактору [7], который рассчитывали на одну молекулярную группировку, повторяющуюся в цепи полимера.

На рис. 4, а представлены кривые интенсивностей для образцов поливинилхлорида, полученных из раствора и подвергнутых термообработке при 100° в течение различных промежутков времени. Кривые интенсивности поливинилхлорида содержат три максимума, первый из которых, лежащий в области 5,3 Å, обычно относится к межмолекулярным расстояниям. При прогревании этого полимера, как видно из кривых интенсивностей, происходит постепенное упорядочение в расположении цепных молекул, что сопровождается ростом интенсивности основного максимума.

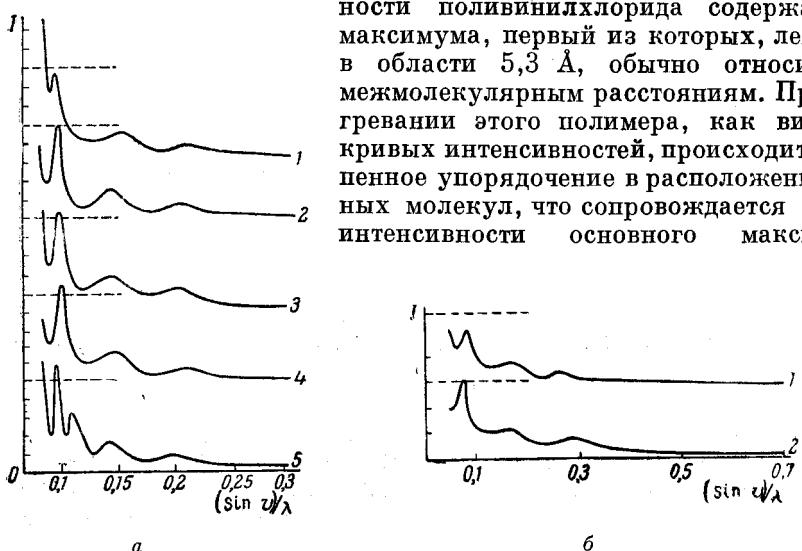


Рис. 4. Кривые зависимости интенсивностей от углов рассеяния: а — для поливинилхлорида:

1 — исходный полимер; 2, 3, 4 — полимеры, отожженные при 100° в течение двух, трех, четырех, шести часов; 5 — полимер, отожженный в течение двух часов при 50° в парах дубитилфталата;

б — для полиметилметакрилата:

1 — исходный полимер, 2 — отожженный в течение 8 часов при 140°. Пунктиром показаны величины относительных интенсивностей, соответствующие а — пяти, б — трем единицам

При более длительном прогреве [8] или в парах дубитилфталата наблюдается появление нового рефлекса, находящегося на расстоянии 5,05 Å.

На рис. 4, б приведены кривые интенсивности для полиметилметакрилата, полученного из раствора и прогретого 8 часов при 140°. Сравнение этих кривых показывает, что прогрев в этом случае тоже вызывает возникновение более упорядоченного расположения молекул, но в меньшей степени, чем в случае поливинилхлорида.

### Выводы

- Изучены изменения упорядоченности поливинилхлорида и полиметилметакрилата, осажденных из растворов, в процессе термической обработки.

- Рассчитанные из электронографических данных кривые интенсивностей показывают, что термообработка приводит к возникновению более упорядоченного расположения цепных молекул этих аморфных полимеров.

- Изменение степени упорядоченности этих полимеров в процессе термической обработки вызывает изменение механических свойств полимеров и способности их к переработке.

- Из полученных данных можно сделать заключение, что форма полимерных молекул и их взаимное расположение в растворе отличается от таковых в конденсированном состоянии.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. В. А. К а р г и н, Г. С. М а р к о в а, Докл. АН СССР, **117**, 427, 1957.
2. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, Коллоидн. ж., **19**, 133, 1957.
3. В. А. К а р г и н, Н. Ф. Б а к е е в, Х. В е р г и н, Докл. АН СССР, **122**, 97, 1958.
4. А. В. Е р м о л и н а, Г. С. М а р к о в а, В. А. К а р г и н, Кристаллография, 1957, 101.
5. Л. А. И г о н и н, Ю. В. О в ч и н尼 к о в, С. А. А р ж а к о в, Докл. АН СССР, **120**, 1062, 1958.
6. Л. И. Т а т а р и н о в а, Труды ин-та кристаллогр., 1955, 101.
7. В. К. В а и н ш т ей н, Докл. АН СССР, **112**, 640, 1957.

**MOLECULAR ORDERING OF POLYMERS PRECIPITATED FROM SOLUTIONS*****L. A. Igonin, A. V. Ermolina, Yu. V. Ovchinnikov, V. A. Kargin*****S u m m a r y**

Changes in the molecular ordering of polyvinylchloride, polymethylmethacrylate and methacrylate-methacrylic acid copolymer in the process of heat pressing of specimens precipitated from solutions have been studied. A study has also been made of the change in character of the electronogram on thermal treatment of thin polymer films obtained from the solutions.

Based on the results obtained it has been concluded that the initial polymers differ in ordering from the precipitated ones. The latter preserves to a certain extent the low ordering characteristic of solutions. On annealing such polymers ordering of the molecular chains takes place accompanied by characteristic changes in the physical properties.