

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1962

К ВОПРОСУ О МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПОРЯДОЧЕННОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Е. Е. Рылов

В настоящее время вопросу молекулярной упорядоченности полимеров уделяется весьма большое внимание. Важность этого вопроса очевидна, так как от характера молекулярной упорядоченности зависят многие физико-химические и механические свойства полимеров. Знание этих практически важных характеристик полимеров позволяет разумно подходить к переработке их в изделия.

В ряде работ [1—3] исследовались вопросы молекулярной упорядоченности полимеров, находящихся в различном состоянии. В работе [1] сравнивались структуры аморфных полимеров, осажденных из раствора, и тех же самых полимеров, не подвергнутых переосаждению. Было показано, что при термообработке осажденных полимеров их надмолекулярная структура изменяется. Чегодаев [2] исследовал степень кристалличности полимеров в средах, в которых они не растворимы. Автором было показано, что если кристаллический полимер расплавить, а затем вновь закристаллизовать, то уже невозможно получить такую же степень кристалличности, какая была в исходном образце до плавления. Чегодаев и Бугоркова [3] изучали кристаллизацию фторсодержащих полимеров в процессе образования пленки при испарении растворителя. Ими было показано, что пленки сополимеров, полученные из растворов при низких температурах (20—50°), имеют малую степень кристалличности.

Целью настоящей работы явилось исследование вопроса о соотношении степени молекулярной упорядоченности в аморфных полимерах, не подвергавшихся какой-либо обработке (плавление, закалка, переосаждение), и в пленках, полученных из растворов этих полимеров и при испарении растворителя.

Наряду с этим представляло интерес изучить влияние температурных условий пленкообразования при испарении растворителя на степень молекулярной упорядоченности в соответствующих образцах.

Экспериментальная часть

Для исследования был взят эмульсионный поливинилхлорид (ПВХ). Выбор ПВХ связан с тем, что это один из аморфных полимеров, молекулярная упорядоченность которого может изменяться в широких пределах в зависимости от способа его обработки [1]. Оценка степени упорядоченности производилась по электронограммам пленок полимера, приготовленных при различных температурах. Формирование пленки ПВХ выше его температуры стеклования производили на поверхности глицерина, насыщенного циклогексаноном, при 120°. Пленку, полученную путем нанесения нескольких капель 0,1% раствора ПВХ в циклогексаноне, после испарения растворителя переносили на поверхность дистиллированной воды при комнатной температуре. Последовательными переносами в свежие порции воды пленку отмывали от глицерина, затем вылавливали на коллоксилиновую подложку, высушивали и помещали в электронограф.

Электронограмма такого образца приведена на рис. 1, в. Снимали также электронограммы пленок, приготовленных ниже температуры стеклования (T_c) поливинилхлорида (рис. 1, а), и тех же пленок, отожженных при 120° (рис. 1, б). При этой температуре пленки прогревали в течение такого времени, когда дальнейший прогрев больше не приводил к сколько-нибудь заметному улучшению дифракционной картины.

Для оценки степени упорядоченности ПВХ в исходном состоянии

исследованию был подвергнут латекс ПВХ. Как известно, полимерные частицы, полученные эмульсионно-латексным способом полимеризации, имеют небольшой размер ($0,01$ — $0,1 \mu$). Это позволило снимать электронограммы непосредственно с полимера, который не подвергался растворению. Латекс ПВХ разбавляли до определенной концентрации и каплю такого латекса наносили на коллоксилиновую подложку (рис. 2).

Обсуждение результатов

Основным показателем степени упорядоченности аморфного ПВХ мы считали наличие или отсутствие на электронограммах дополнительного рефлекса с $d = 4,65 \text{ \AA}$. Из сравнения электронограмм *б* и *в* (см. рис. 1) видно, что упорядоченность полимерных цепей в пленках, полученных при комнатной температуре, ниже, чем в пленках, прогретых выше T_c , а также сформированных при 120° . Это и естественно. Равновесное состояние полимерных цепей в разбавленном растворе отличается от состояния в массе. Переход в конденсированное состояние в процессе пленкообразования при комнатной температуре осуществляется достаточно быстро.

Образование пленки при этих условиях приводит полимер к неравновесному состоянию. Структура полимера в подобной пленке в какой-то мере напоминает по своему беспорядку состояние полимерных молекул, находящихся в растворе. При данной температуре релаксационные процессы настолько замедлены, что полимерные молекулы не успевают принимать равновесное для них состояние не только за время испарения растворителя, но и при последующем пребывании пленки при комнатной температуре. В этом случае не реализуется порядок полимера, характерный для аморфного равновесного состояния. На электронограмме отсутствует дополнительный рефлекс (рис. 1, *а*). Когда формирование пленки происходит выше температуры стекловидности, то, по-видимому, уже в процессе пленкообразования полимерные молекулы, находясь в состоянии высокой эластичности и обладая большой подвижностью, принимают равновесные конформации. При этом образуются более совершенные пачечные структуры. Поэтому электронограмма такой пленки (рис. 1, *в*) указывает на достаточную степень упорядоченности полимера (наличие дополнительного рефлекса). То же самое происходит в пленке, полученной при комнатной температуре, при ее прогреве (рис. 1, *б*).

Однако ни в том, ни в другом случае не наблюдается такой сравнительно высокой степени упорядоченности полимерных цепей, как в исходном ПВХ, не подвергвшемся растворению. Об этом свидетельствует наличие четкого дополнительного рефлекса с $d = 4,65 \text{ \AA}$, а также обострение максимумов всех линий на электронограмме латексного ПВХ (рис. 2). Значит в процессе полимеризации аморфного ПВХ его молекулы занимают такое пространственное расположение, что в нем создается наибольшая степень молекулярной упорядоченности, которую может иметь данный полимер. Любое воздействие на полимер может только снизить степень порядка в пачках, который в большинстве случаев с трудом может снова приблизиться к исходному.

Если провести некоторую аналогию между структурой пленки ПВХ, полученной при комнатной температуре испарением растворителя и структурой переосажденного полимера при температурах ниже T_c , то в связи с вышесказанным легко объясняется факт несовпадения кривой, ограничивающей область образования прозрачных образцов при прессовании переосажденного, а затем отожженного ПВХ с кривой для исходного полимера, приведенный одним из нас в работе [1]. Поскольку электронографический метод чаще всего позволяет изучать структуру полимеров в виде пленок, полученных из растворов, то к оценке полученных результатов надо подходить с некоторой осторожностью. Как явствует из изложенного, дифракционной картиной, полученной электронографи-

*К статье Д. Н. Борта, Ю. В. Овчинникова,
Е. Е. Рылова*

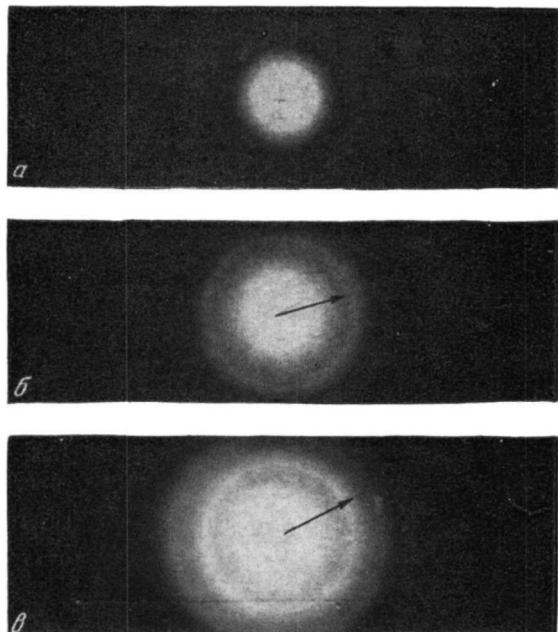


Рис. 1. Электронограммы пленок аморфного поливинилхлорида:

α — пленка, полученная при комнатной температуре;
β — пленка, полученная при комнатной температуре и отожженная при 120° ; *γ* — пленка, полученная при температуре 120° . На рис. 1 и 2 стрелкой указан рефлекс $d = 4,65 \text{ \AA}$

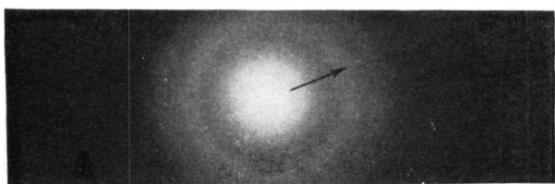


Рис. 2. Электронограмма латексного поливинилхлорида

ческим методом, с максимальным приближением можно характеризовать структуру исследуемого полимера только в том случае, если пленки получены или прогреты выше T_c . Это относится не только к аморфным, но и к кристаллическим полимерам. Так, например, изотактический полипропилен, имеющий $T_c = 30^\circ$, при исследовании пленки, полученной при комнатной температуре, дает электронограмму, характерную для высоко-кристаллического полипропилена. Прогрев такой пленки к улучшению дифракционной картины не приводит.

Кристаллический ПВХ, который описан в работе [4], имеющий $T_c = 80^\circ$, дает аморфную картину, если пленкообразование проходило при комнатной температуре. В том случае, когда пленка получена выше T_c , например при 130° , или прогрета при этой температуре (если образование пленки шло при комнатной температуре), дифракционная картина соответствует кристаллической структуре. Это надо учитывать также при исследовании полимеров рентгеновским методом, так как очень часто, стремясь очистить полимер, его переосаждают. Если переосаждение ведется ниже T_c , то рентгеновская картина, снятая для переосажденного полимера, не будет соответствовать структуре полимера, полученного в процессе полимеризации. Это наблюдали Каргин с сотрудниками [4], которые, исследуя изотактический полистирол, показали, что если осаждение полимера вести ниже его T_c , то рентгенограмма подобного полимера указывает на аморфную структуру. Если же осаждение вести из горячих растворов, то получается частично кристаллическая структура.

Выводы

Электронографическим методом показано, что пленки одного и того же полимера, полученные выше и ниже T_c , имеют различную молекулярную упорядоченность. Большой степенью молекулярной упорядоченности обладают пленки, полученные выше T_c .

Аморфный ПВХ, получающийся непосредственно в процессе полимеризации, обладает наибольшей степенью молекулярной упорядоченности, возможной для данного полимера.

Поступила в редакцию
25 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Игонин, А. В. Еромолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Карагини, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.
- Д. Д. Чегодаев, Ж. физ. химии, 33, 96, 1959.
- Д. Д. Чегодаев, Н. А. Бугоркова. Ж. физ. химии, 33, 262, 1959.
- В. А. Каргин и др., Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
- В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.

MOLECULAR ORDERING IN POLYMERS

D. N. Bort, Yu. V. Ovchinnikov, E. E. Rylov

S u m m a r y

The degree of molecular ordering in amorphous polymers that were not subjected to any treatment (melting, annealing, reprecipitation) has been compared with that in films prepared by vaporization of solutions of these polymers. The effect of the temperature of film formation during vaporization of the solvent upon the degree of molecular ordering in the corresponding specimens has also been investigated. The molecular ordering was estimated by electron diffraction technique. It has been shown that the highest possible degree of ordering for polyvinylchloride is observed in the amorphous polymer prepared directly in the process of polymerization. The temperature of formation of films from solutions considerably influences the molecular ordering of the polymer.