

УДК 678.743:678.01:5

**О ПРИРОДЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ**

Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. А. Каргин

В настоящее время в литературе имеются многочисленные сообщения о наблюдении большого морфологического разнообразия надмолекулярных структур полимеров. Однако не всегда удается установить физическую сущность наблюдаемых структур. Мы попытались это сделать для надмолекулярных структур кристаллического поливинилхлорида (ПВХ).

В работе [1] была описана морфология надмолекулярных образований, хорошо кристаллизующегося низкомолекулярного ПВХ, возникающих в тонких пленках, полученных из 0,5%-ных растворов в циклогексаноне на поверхности воды. Большинство наблюдаемых образований имело форму коротких фибрилл (ранее [1] мы их называли лентами), расположенных параллельно друг другу. Тщательный анализ микрофотографий, приведенных в [1] и в настоящей статье*, позволили заключить, что в основе наблюдаемых образований лежат пластинчатые кристаллы. Действительно, образования, состоящие из коротких фибрилл (рис. 1, 2, г, д [1]), можно по-видимому, считать закрученными краями пластинчатых кристаллов. Очевидно, что такой «закрутке» должны быть больше всего подвергнуты края пластинчатых кристаллов, поэтому очень часто (рис. 1) и наблюдаются краевые фибриллы. Их обнаружение в электронном микроскопе свя зано, таким образом, не с их повышенной кристалличностью, по сравнению с промежуточными образованиями, как это утверждалось в [1], а просто с разной толщиной этих участков. На ряде микрофотографий, полученных с неоттененным металлом образцов (рис. 2, а, б, г [1]), высказанное предположение находит более наглядное подтверждение. На этих микрофотографиях заметны линии, замыкающие фибриллы. Их, вероятно, можно считать контурами краев пластин, которые не подверглись скручиванию. В этом отношении любопытны образования, изображенные на рис. 2, в, г, где наряду с фибриллами, проявляющимися на фотографиях в виде широких контрастных линий, имеются участки, представляющие собой довольно четкие линии, но менее контрастные чем фибриллы. Важно отметить, что эти линии, пересекаясь между собой, образуют нечто подобное острым углам. Исходя из предложенной модели, фибриллы в этих образованиях (рис. 2, в, г) следует считать завернутыми краями пластинчатых кристаллов, а тонкие, слабо заметные линии — контурами тех участков пластинчатых кристаллов, которые не подверглись скручиванию. Наличие же угла может быть подтверждением того, что в основе наблюдаемых структур лежат кристаллоподобные образования.

* Электронные микрофотографии получены с образцов, аналогичных образцам исследованным в [1].

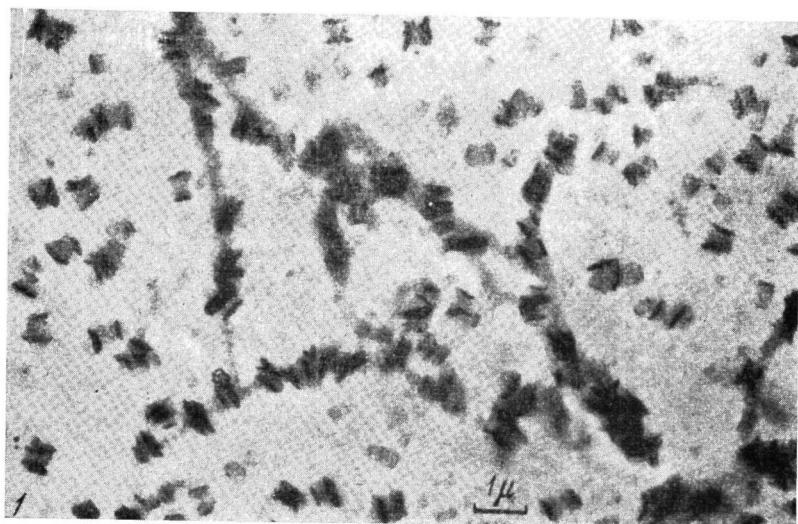


Рис. 1. Электронно-микроскопическая картина пленки кристаллического ПВХ

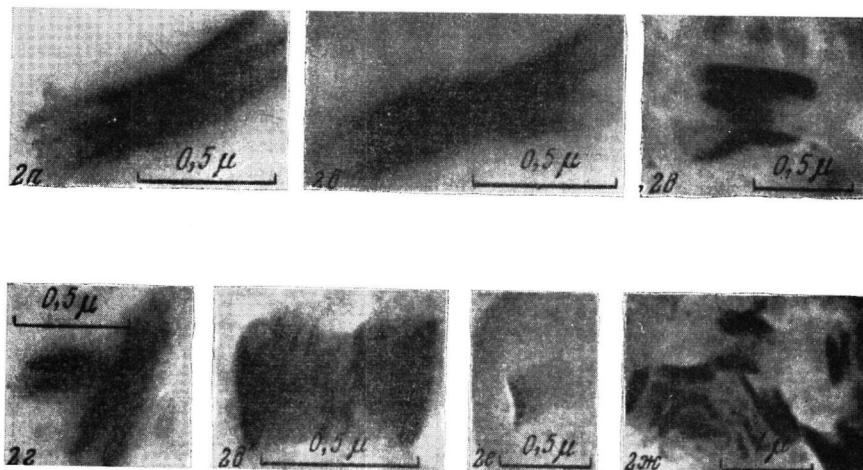


Рис. 2. Отдельные надмолекулярные образования кристаллического ПВХ:
 a, b — образования с фибрillами, переходящими на краях друг в друга;
 c, e — образования, в которых (d) и одной (e) краевыми фибрillами; $ж$ — изолированные фибрillы

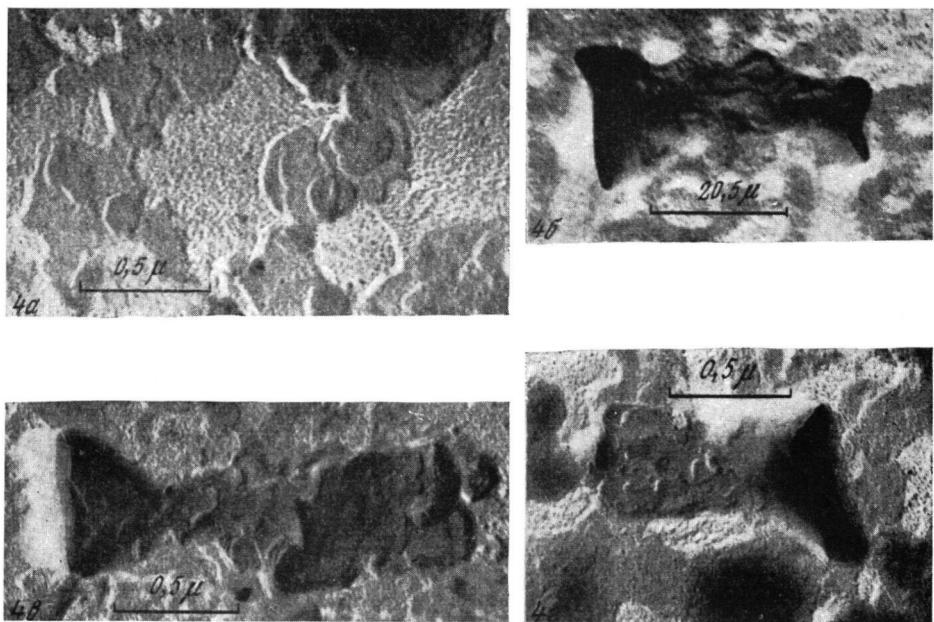


Рис. 4. Пластинчатые образования кристаллического ПВХ:
а — фон пленки ПВХ, состоящей из пластинчатых образований; б — г — образования, характеризующиеся двумя (б) и одной (в, г) краевыми фибрillами

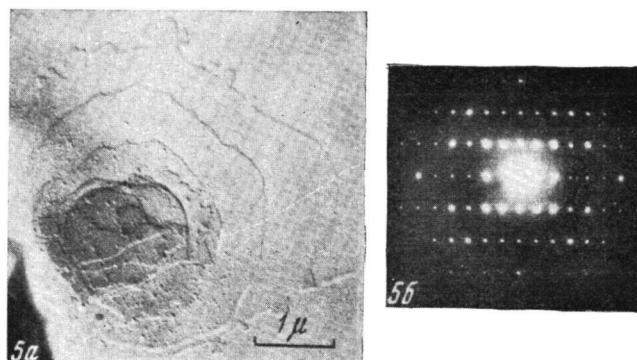


Рис. 5. Монокристалл ПВХ (а) и его дифракционная картина (б)

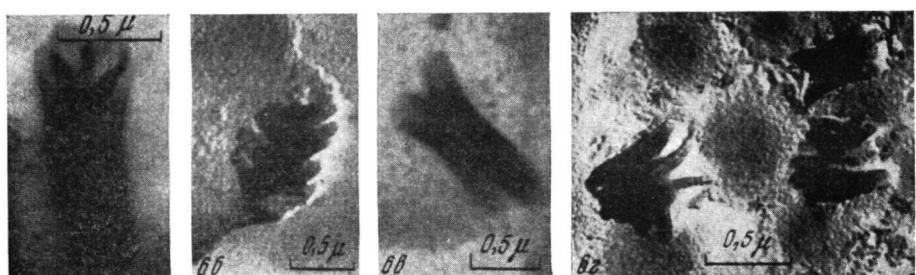


Рис. 6. Надмолекулярные образования с деформированными пластинами:
а — типа «аксиалит»; б, в — спироциклические; г — с сильно деформированными пластинами

Схематически возникновение структур наблюдаемых надмолекулярных образований изображено на рис. 3, где *а* — пластина, как выглядела бы она в несвернутом состоянии; *б* — пластина, свернутая с двух сторон (надмолекулярные структуры, соответствующие такому состоянию, приведены на рис. 2, *г* [1] и 2, *г*, *д*); *в* — пластина, свернутая только с одной стороны. Надмолекулярные структуры последнего типа нами приведены на рис. 2, *е*. В тех случаях, когда кроме двух краевых фибрill в наблюдаемых кристаллах присутствуют и промежуточные фибрillы (рис. 2, *е* [1]), для объяснения подобных картин необходимо, по-видимому, предположить, что скручиванию подвергаются несколько пластинчатых кристаллов, наложенных один на другой. Подобное наслаждение пластин в процессе кристаллизации является известным фактом [2, 3]. Для этого случая приемлемой может оказаться схема, изображенная на рис. 3, *г*, *д*. На рис. 3, *г*,

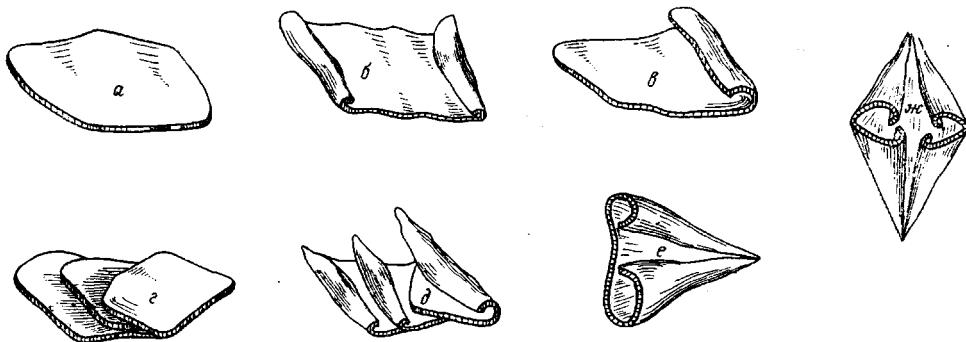


Рис. 3. Схематическое изображение надмолекулярных образований кристаллического ПВХ

Объяснения *а* — *ж* см. в тексте

изображены наложенные друг на друга пластины в несвернутом виде, на рис. 3, *д* показано, как в результате сворачивания некоторых пластин, наложенных друг на друга, могут возникать структуры, в которых наряду с краевыми фибрillами присутствуют и промежуточные, как на рис. 1, 2, *е* [1]. В тех случаях, когда пластины в образце расположены раздельно друг от друга и подвергнуты сильному скручиванию, может наблюдаться картина изолированных фибрill (рис. 2, *ж*). В этом случае, по-видимому, почти каждая пластина полностью свертывается в трубку.

В связи с изложенным становится ясным и характер морфологии структур, возникающих при кристаллизации вблизи температуры стеклования (рис. 2, *и*—*м* [1]). Характерное для них очертание правильных геометрических фигур (ромба, треугольника) связано с подходящим для образования таких форм свертыванием пластин. Так, например, если кристаллическая пластина, представляющая собой прямоугольник, квадрат или ромб, будет сворачиваться не с противоположных сторон, а с вершин, то получаются картины, напоминающие по внешнему виду или ромб, или треугольник, как это видно из рис. 3, *е*, *ж*. Из рисунка видно, что свертывание может осуществляться таким образом, что завернутые края пластины не накладываются друг на друга, тогда между ними остается промежуток с толщиной, соответствующей толщине несвернутой пластины. Такие просветы наблюдаются и на микрофотографиях (рис. 2, *и*, *м* [1]).

Предложенная модель подтвердилась в ходе дальнейших исследований, когда среди наблюдавшихся в электронном микроскопе надмолекулярных образований были обнаружены такие, на которых отчетливо разрешилась пластинчатая структура. Часто пластинчатые образования распределялись почти равномерным слоем по всей площади исследуемой ПВХ-плёнки (рис. 4, *а*). Однако наблюдались и такие образования, которые представ-

ляют собой «стопы» пластин, расположенных вдоль широкой полосы (рис. 4, б—г). Из этих фотографий отчетливо видно, что на краях таких полос пластины подвергаются скручиванию, что выражается в резком усилении контраста в этих местах (ср. рис. 3 и 4). Микрофотографии рис. 4 относятся к низкомолекулярному кристаллическому ПВХ, полученному на системе $\text{FeCl}_2 + \text{CCl}_4 +$ изопропиловый спирт [4]. Этот ПВХ и исследуемый ранее [1] имеют одну и ту же кристаллографическую [5] и морфологическую структуры.

Было показано [5], что для пленочных образцов, исследуемых в данной работе и ранее [1], характерна аксиальная текстура, ось которой перпендикулярна поверхности пленки и совпадает с осями молекулярных цепей. Это позволяет заключить, что в наблюдаемых пластинах оси цепей расположены перпендикулярно их большей поверхности. Отдельные пластинчатые образования можно считать монокристаллами исследуемого ПВХ. Это вытекает из большой аналогии пластинчатой морфологии монокристаллов этого полимера, выращенных нами из растворов [6] (рис. 5, а), и пластинчатыми образованиями, наблюдаемыми в исследуемых пленках. Для первых монокристальная природа доказана точечной электронной микродифракцией [6] (рис. 5, б), а характер дифракционной картины однозначно свидетельствует о перпендикулярности цепей плоскости пластины так же, как и в случае исследуемых пленок [5]. Для вторых нам не удалось получить точечных дифракционных картин. Во всех случаях дифракционные картины, полученные в режиме микродифракции при перпендикулярности пучка к поверхности пленки, представляли собой набор концентрических окружностей.

Невозможность получения точечных электронографических картин с исследуемых пленок в электронном микроскопе в режиме микродифракции объясняется тем, что из-за малых размеров наблюдаемых пластинчатых кристаллов в поле микродифракционной диафрагмы попадает множество кристаллов с широким набором азимутальных углов, в том числе и кристаллов, наслоненных друг на друга.

Мы попытались на основании электронно-микроскопических картин оценить толщину единичного пластинчатого слоя по длине тени. Для большей точности угол напыления определяли по тени от шаровидной латексной частицы, присутствующей на электронно-микроскопической подложке вблизи интересующего нас пластинчатого кристалла. Расчеты показали, что толщина монослоя составляет примерно 40–70 Å. Эта величина того же порядка, что и длина максимально вытянутых молекул, из которых построены пластинчатые кристаллы. По данным одного из нас с соавторами [7], эти молекулы характеризуются степенью полимеризации, равной 10–30, и, следовательно, при наличии плоского молекулярного зигзага в кристаллической области [8] будут обладать длиной, равной 25–75 Å (длина цепи, приходящаяся на одно мономерное звено, равна 2,5 Å [8]). На основании этих расчетных данных можно заключить, что наблюдаемые кристаллы низкомолекулярного ПВХ не характеризуются складчатым строением молекулярных цепей. Кристаллическая решетка в пределах подобных кристаллов строится из полностью выпрямленных макромолекул, торчащих перпендикулярно большей поверхности кристалла.

Скручивание полимерных кристаллов, которым выше было объяснено образование фибрилл в кристаллическом ПВХ, не является новым фактом. Большое разнообразие структурных образований в полиэтилене также связано с аналогичным явлением. Так, например, образование в полиэтилене фибрилл [9], иглок [10], спиралевидных структур [11] авторы цитированных работ объясняют скручиванием пластинчатых монокристаллов. Для парафина также наблюдалось скручивание плоских кристаллов, приводящее к образованию иглок [12]. Скручивание плоских кристаллов, в частности полимерных, происходит, прежде всего, из-за

тенденции к снятию внутренних напряжений, обусловленных слишком большой поверхностью структурных элементов [13]. На рис. 6, а—г мы приводим часто встречающиеся надмолекулярные образования, морфология которых связана, прежде всего, с различной комбинацией пластин, собранных в агломераты, и с различной степенью закрутки каждой пластины. Особенный интерес представляет образование, изображенное на рис. 6, а, которое, по-видимому, лучше всего может быть моделировано раскрытым книгой, в которой листы скручены в трубки, т. е. в таком образовании отдельные пластины срослись вдоль какой-то линии. Подобного типа образования авторы [14] назвали «аксиалитами». Среди образований наблюдаются и такие (рис. 2, б и 6, б, в), которые на основании их внешнего вида, напоминающего снопы, можно считать зародышами сферолитовых структур [15]. При таком допущении образование сферолитов в случае ПВХ должно происходить так же, как и образование всех прочих фибрillлярных структур, приводимых выше и ранее [1], в результате сворачивания пластиначатых кристаллов. Эта точка зрения соответствует известным взглядам других исследователей на процесс образования полимерных сферолитов [13, 16, 17].

Разнообразие наблюдаемых нами форм может быть связано не только с взаимным расположением пластин относительно друг друга, но и с характером их расположения по отношению к плоскости подложки. Этот факт отмечен в работе [14]. Нам кажется, что в образованиях, приведенных на рис. 2, з [1], пластины лежат не параллельно основанию, а под значительным углом к нему. В образованиях же, приведенных на рис. 6, г, такие пластины очень сильно деформированы.

Выходы

- На основании электронно-микроскопических данных предложено считать, что в основе надмолекулярных образований низкомолекулярного кристаллического поливинилхлорида лежат пластиначатые кристаллы. Фибрillлярный характер наблюдавших образований создается в результате скручивания пластиначатых кристаллов.

- Цепи в пластиначатых кристаллах расположены перпендикулярно их самой поверхности и находятся в предельно вытянутом состоянии, не подвергаясь складыванию.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
6 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Д. Н. Борт, А. Н. Кронман, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, **143**, 1345, 1962.
- К. Ерре, E. W. Fischer, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., **34**, 721, 1959.
- Г. Невер, Kolloid-Z., **189**, 112, 1963.
- Г. А. Разуваев, Е. Н. Зильберман, В. И. Зегельман, В. С. Светозарский, Э. Г. Померанцева, Докл. АН СССР, **170**, 1092, 1966.
- В. П. Лебедев, Ж. структ. химии, **8**, 676, 1967.
- Д. Н. Борт, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **B9**, 899, 1967.
- В. И. Зегельман, М. Н. Шлыкова, С. В. Светозарский, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., **A10**, 114, 1968.
- G. Natta, J. W. Bassi, P. Corradini, Atti Acaad. naz. Lincei, **31**, 17, 1961.
- C. Sella, J. J. Trillat, Compt. rend., **248**, 410, 1959.
- E. W. Fischer, Kolloid-Z., **159**, 108, 1958; E. W. Fischer, Disc. Faraday Soc., **25**, 204, 1958.
- М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., **2**, 1715, 1960; Коллоидн. ж., **25**, 174, 1963.
- J. Edwards, Industr. and Engng Chem., **49**, 750, 1957.
- В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.
- D. C. Basset, A. Keller, S. Mitsuhashi, J. Polymer Sci., **A1**, 763, 1963.

45. A. Keller, Химия и технол. полимеров, 1959, № 7, 3.
 46. H. A. Stuart, Pure Appl. Chem., 5, 743, 1962.
 47. A. Keller, A. O. Connor, Disc. Faraday Soc., 25, 114, 1958; В. А. Карагин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Докл. АН СССР, 149, 370, 1963; В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 6, 1136, 1964.
-

NATURE OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES
IN CRYSTALLINE POLYVINYLCHLORIDE

D. N. Bort, V. I. Zegel'man, V. A. Kargin

S u m m a r y

Basing on detail analysis of electron microphotographs of crystalline low molecular polyvinylchloride it is concluded that the main structures are plate-like crystals. Their twisting results in fibrillar structures. Molecular chains within the crystals are perpendicular to their surface are completely stretched and not folded.
