

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1969

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Многообразие надмолекулярных структур, имеющихся в полимерах, и большая склонность полимеров к образованию их привело к мысли, что первичные процессы упорядочения происходят еще в ходе полимеризации, а также в расплавах и растворах полимеров.

Данная работа посвящена изучению структуры расплавов некоторых полимеров, отличающихся химическими и физико-механическими свойствами.

В литературе опубликован большой экспериментальный материал по исследованию жидкого состояния вещества. Этому вопросу были посвящены исследования многих советских и зарубежных ученых [1].

Так, Стюарт в своих работах с органическими веществами, молекулы которых имеют сильно вытянутую форму (парафины, спирты, жирные кислоты и эфиры), приходит к выводу, что эти системы состоят главным образом из агрегатов параллельно расположенных молекул, названных им «сботаксическими» группами [2]. Исследовав переход из жидкого в жидкокристаллическое состояние, автор приходит к заключению, что жидкие кристаллы являются большими агрегатами одинаково ориентированных сботаксических областей.

Несмотря на большое значение работ Стюарта по изучению структуры жидкого состояния, не все выводы достаточно им обоснованы. В литературе приведены критические замечания Мюллера [3], Уоррена [4] и Данилова по поводу вывода Стюарта, что при переходе из твердого в жидкое состояние парафины меняют гексагональную упаковку на квадратную. Как будет указано далее, наши данные подтвердили справедливость этого замечания.

Огромным вкладом в изучение жидкого состояния являются работы Данилова с сотр. [5]. Обобщая материалы, посвященные изучению рассеяния рентгеновых лучей в жидкостях (органических и неорганических), Данилов приходит к выводу, что при охлаждении внутри жидкости возникают структурные образования, обязанные своим происхождением, по-видимому, тем же силам, какими молекулы связаны в твердых кристаллах.

Наличие таких квазикристаллов (сботаксических групп по Стюарти) не противоречит понятию жидкого состояния.

В этом заключении имеется в виду термодинамически однофазная система со всеми физическими свойствами, характерными для жидкости. Эти квази-кристаллические группы молекул, по-видимому, не имеют границ, подобных граям кристаллов.

Большое внимание вопросу о природе сботаксических групп и «роев» по Орнштейну отводится в монографии Френкеля [6]. Реальное существование подобных образований в анизотропных или аморфных жидкостях с сильно вытянутыми молекулами, по мнению автора, не подлежит сомнению. При отсутствии внешних воздействий эти роевые образования достигают размеров $\sim 10^{-5}$ см (если судить по данным магнитной восприимчивости).

Значительно меньше данных в литературе по структуре полимерных систем, но даже имеющиеся сведения говорят о весьма своеобразном состоянии, встречающемся во многих полимерах. Они занимают промежуточное положение между чисто кристаллическими и аморфными системами. Исследование этого состояния посвятили ряд работ Китайгородский [7]. Им было предложено понятие «газокристаллического» состояния, которое предполагает наличие дальнего порядка в расположении центров молекул и отсутствие ближнего порядка в отношении ориентации молекул.

Многочисленные исследования по электронной микроскопии, выполненные под руководством Каргина, работы Китайгородского по газокристаллическому состоянию

и исследования в области реологии расплавов и растворов послужили основой для создания «пачечной» теории [8].

Эта теория предполагает существование в полимерах некоторых агрегатов с параллельной укладкой молекул, размеры которых в поперечнике достигают сотни ангстрем. Пачка, по мнению авторов, является той исходной структурной единицей, на базе которой создаются все высшие надмолекулярные структуры в кристаллизующихся полимерах. Пачка является основным составным элементом аморфных полимеров, полимерных расплавов и растворов.

Существование подобных агрегатов было экспериментально обосновано исследованиями полимеров как в стеклообразном и высокоэластическом состояниях [9], так и в растворах [10]. На рецикликах со сколов быстрозамороженного раствора были обнаружены регулярные образования малого размера, которые, по мнению авторов, являются пачечными образованиями. Результаты этой работы явились непосредственным подтверждением выводов, полученных на основании данных по реологии растворов [11]. В работе [12] показано, что при концентрации раствора полизобутилена $> 0,5$, в нем, по-видимому, существует высокоупорядоченные надмолекулярные структуры, которые наблюдаются и в самих полимерах.

Пачечная теория получила дальнейшее подтверждение в многочисленных работах по реологии расплавов. В работах Виноградова с сотр. [13] проведены исследования вязко-текущего состояния самых различных полимеров. В результате исследования для всех полимеров при повышении скорости деформации на кривых были обнаружены экстремумы. По мнению авторов, появление этого экстремума соответствует интенсивное разрушение надмолекулярных структур, сохраняющихся в расплавах.

Очень интересные результаты получены в работе, посвященной исследованию плавления и кристаллизации полимеров термомеханическим методом на звуковых частотах [14]. В этой работе, несомненно, наиболее важным является факт появления в расплавах гистерезисных явлений, что свидетельствует о существовании надмолекулярных структур в расплавах кристаллизующихся полимеров и о задержке их образования при понижении температуры.

Исследованию необратимого течения каучукоподобных полимеров (полизобутилен) посвящены работы [15]. Наличие экстремума на деформационной кривой также объяснено авторами как результат процесса разрушения надмолекулярных структур.

В работе [16] приводится исследование реологических свойств пластифицированных систем, в частности, поливинилового спирта. Значительное снижение вязкости при увеличении градиента скорости сдвига, по мнению авторов, свидетельствует о наличии в системе структуры.

Порядок в расположении макромолекул был обнаружен в расплавах полипропилена и гуттаперчи при изучении сорбционной способности полимеров при температурах, превышающих температуры их плавления [17, 18].

На упорядоченность, сохраняющуюся в расплаве различных полимеров (фторопласт-4, фторопласт-3, полиэтилентерефталат, полиформальдегид) указывают данные [19].

На основании результатов вышеприведенных работ можно утверждать, что в полимерах обнаруживается много черт, сходных с жидкими кристаллами, и, в первую очередь, высокая упорядоченность во взаимном расположении молекул. Некоторые полимеры (биополимеры) обнаруживают чисто жидкокристаллические свойства, что показано в [20]. Много общего поэтому есть и в теориях жидкокристаллического состояния и полимеров в жидкком состоянии. Известна теория роеv, предложенная для жидкокристаллического состояния Бозе [21] и развитая Орнштейном [22] и Цветковым [23].

Обобщая весь изложенный материал, можно сказать, что аморфному состоянию полимеров, будь то раствор, расплав или твердое состояние, свойственны отдельные черты, присущие субокислическим группам, по Стюарту, газокристаллическому и жидкокристаллическому состояниям. В данной работе стояла задача экспериментально установить, в какой мере структуре полимеров свойственны черты описанных выше состояний и дать количественную структурную характеристику исследуемых систем.

Экспериментальная часть

В данной работе нами был использован метод дифракции электронов для исследования структуры расплавов следующих полимеров: полистилена (ПЭ) высокой плотности, гуттаперчи, полигильторхлорэтилена (ПГХЭ), полиэтиленсебацината (ПЭС) и полидиметилсилооксана (ПДМС). Пленки полимеров приготавливали из растворов на медных электролитических сетках без какой-либо подложки. Электронограммы от исследуемых полимеров получали на горизонтальном электронографе ЭГ при ускоряющем напряжении около 60 кВ. К электронографу было присоединено секторное устройство, выравнивающее интенсивность по дифракционному полю.

После плавления и последующего охлаждения образцов, дифракционная картина соответствовала исходной от кристаллического полимера, что указывало на отсутствие необратимых процессов, происходящих под действием пучка электронов.

Расчет кривых радиального распределения проводили при помощи электронно-вычислительной машины «Минск-2».

Методика электронографического исследования расплавов полимеров описана нами ранее [24]. Метод расчета кривых интенсивности разработан на примере ПЭ и дан в работе [25].

Результаты эксперимента

Полиэтилен. Как сообщалось нами ранее [24, 25], наиболее подходящим объектом исследования явился ПЭ, ввиду простоты его молекуларной цепи и хорошей устойчивости пленки расплава на сетке. Имеющиеся данные по структуре кристаллического ПЭ и его физическим свойствам в твердом и жидкоком состояниях позволяют контролировать достоверность полученных структурных данных по расплаву этого полимера. Это же одновременно являлось и контролем выбранной методики.

В [25] нами приведена разностная кривая для распределения электронного потенциала в расплаве ПЭ, рассчитанная с помощью штрипов [26] для последовательных значений радиуса r от 0,4 до 8,8 Å. На этой кривой обнаружен один суперпозиционный межмолекулярный максимум. Применение электронно-вычислительной машины позволило расширить расчетную область до 25–35 Å, одновременно с уменьшением интервала до 0,05 Å. На разностных кривых распределения электронного потенциала (рис. 1) сразу же выявилось несколько порядков межмолекулярных максимумов, снижающихся по интенсивности в зависимости от температуры и радиуса. То, что максимумы на кривой являются межмолекулярными, подтверждается схемой распределения межатомных радиусов в кристаллическом ПЭ ([24], рис. 5). В соответствии с приведенной на рис. 5 схемой, основной вес в области $r > 4$ Å приходится на межмолекулярные максимумы.

Дополнительно с целью идентификации межмолекулярных максимумов был произведен расчет кривой радиального распределения для образцов аморфизованного быстрыми электронами ориентированного ПЭ.

В этом случае, используя распределение интенсивности по экватору, была построена так называемая функция цилиндрического распределения атомов в проекции на базисную плоскость образца (плоскость перпендикулярна оси растяжения).

Расчет функции был проведен с помощью интеграла Фурье — Бесселя:

$$2\pi rZ(r) = 2\pi rZ_0 + 4\pi^2 r \int_0^{R_{\max}} i(R) I_0(2\pi rR) R dR, \quad (1)$$

где $R = \frac{2 \sin \theta_{\text{экв}}}{\lambda}$, а $I_0(2\pi rR)$ — функция Бесселя нулевого порядка.

Цилиндрическое распределение $2\pi rZ(r)$ показывает число атомов, заключенных в круговом поясе (радиуса r , толщиной dr) плоскости, перпендикулярной оси образца. По аналогии со сферическим распределением, нами рассматривалась только разностная кривая $2\pi rZ(r) + 2\pi rZ_0$, поскольку нас интересовало в первую очередь положение межмолекулярных максимумов. Разностная кривая представлена на рис. 2, а положение максимумов сведено в табл. 1.

Как видим, на кривой выявляются четыре широких максимума, указывающих на межмолекулярные расстояния в образце, несмотря на то, что разностная функция относится к распределению атомов. Это обусловлено тем, что наибольшее число атомов в проекции приходится на атомы, расположенные вдоль оси молекулы. Следовательно, основной вклад в пики разностной кривой вносят именно эти «осевые» атомы.

Изучая распределение интенсивности вдоль меридиана, можно по-

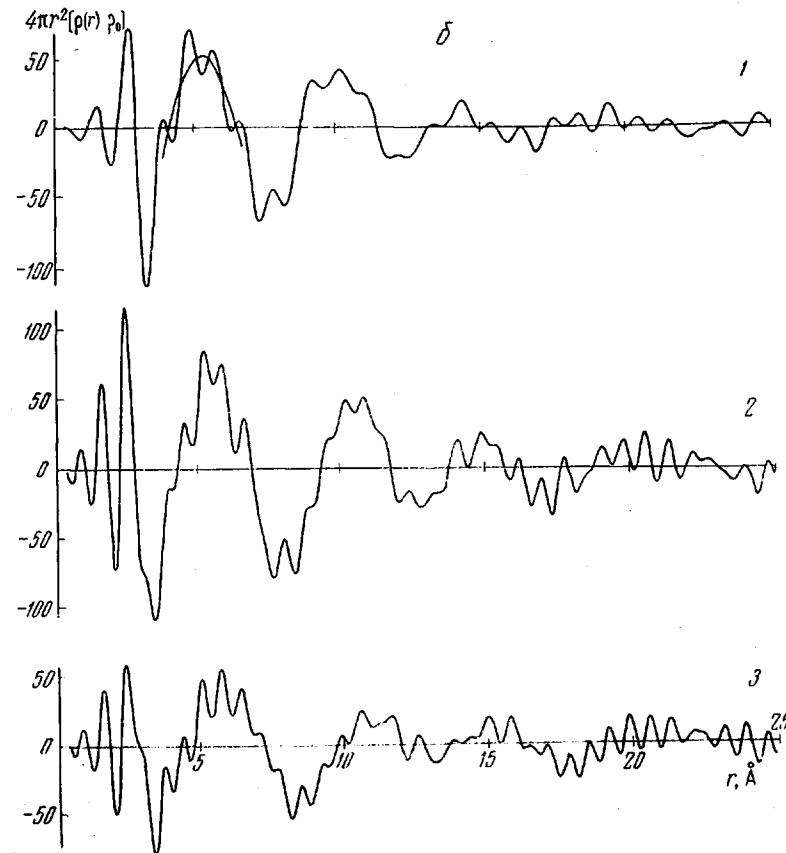
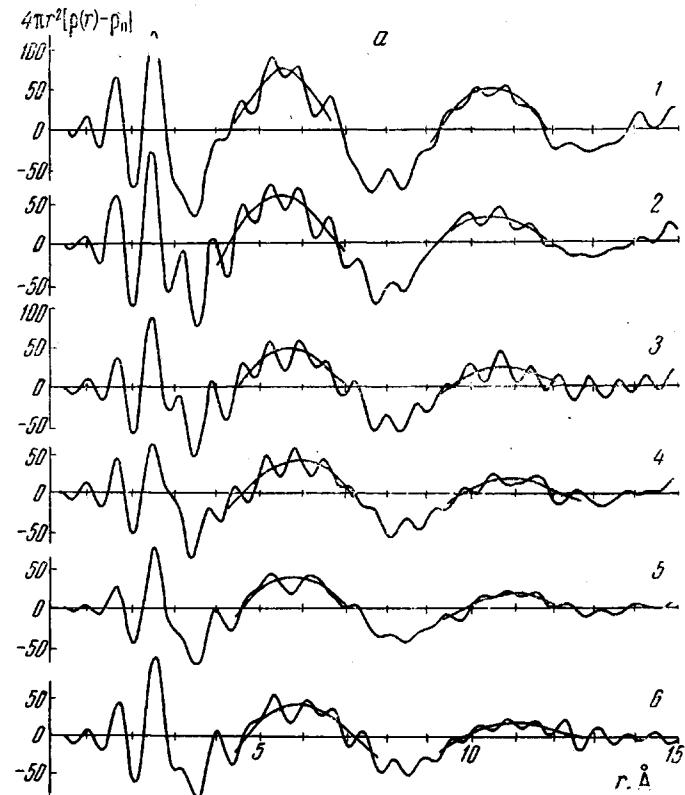


Рис. 1. Функция распределения $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$
а — в расплаве полиэтилена: 1 — 145; 2 — 162; 3 — 187; 4 — 211; 5 — 255; 6 — 317°; б — в аморфизованном полиэтилене (1) и расплаве (2, 3): 1 — 18; 2 — 145;
3 — 211°

Таблица I

Межатомные радиусы

| T, °C | Внутримолекулярные радиусы и их полуширина, Å | | | | Межмолекулярные радиусы, Å | | | |
|----------------------|---|--------------|------|------|----------------------------|-------|-------|-------|
| Полиэтилен | | | | | | | | |
| 145 | 1,60 0,38 | 2,50 0,49 | 3,20 | 4,00 | 5,60 | 10,55 | 15,15 | — |
| 162 | 1,60 0,39 | 2,45 0,45 | 3,15 | 3,90 | 5,60 | 10,60 | — | — |
| 187 | 1,60 0,38 | 2,45 0,48 | 3,10 | 3,90 | 5,80 | 10,80 | — | — |
| 211 | 1,60 0,39 | 2,45 0,49 | 3,00 | 3,85 | 5,90 | 11,20 | — | — |
| 233 | 1,60 0,39 | 2,45 0,49 | 3,10 | 3,90 | 6,00 | 11,20 | — | — |
| 255 | 1,60 0,41 | 2,50 0,51 | 3,15 | 3,95 | 5,90 | 11,10 | — | — |
| 276 | 1,60 0,40 | 2,45 0,50 | 3,15 | 3,90 | 6,00 | 11,20 | — | — |
| 317 | 1,60 0,40 | 2,50 0,49 | 3,20 | 3,95 | 6,00 | 11,30 | — | — |
| 18 | 1,55 0,50 | 2,65 0,30 | — | 3,90 | 5,35 | 10,10 | — | — |
| Аморфизованный | | | | | | | | |
| Гуттаперча | | | | | | | | |
| 88 | 1,50 0,42 | 2,50 0,50 | 4,05 | 4,90 | 6,05 | — | — | — |
| 125 | 1,45 0,44 | 2,45 0,53 | 4,10 | 4,90 | 6,10 | 11,00 | — | — |
| 157 | 1,50 0,43 | 2,50 0,51 | 4,15 | 4,90 | 6,20 | 11,60 | — | — |
| Политрифторметилен | | | | | | | | |
| 228 | 1,45 0,55 | 2,60 0,72 | 4,25 | 5,25 | 7,25 | 13,35 | 19,2 | 24,55 |
| 239 | 1,45 0,50 | 2,60 0,82 | 3,90 | 5,30 | 7,35 | 13,50 | 19,0 | 24,50 |
| 250 | 1,45 0,52 | 2,60 0,72 | — | 5,20 | 7,35 | 13,25 | 19,75 | 25,25 |
| 260 | 1,50 0,48 | 2,65 0,76 | 3,90 | 5,35 | 7,25 | 13,70 | — | — |
| 271 | 1,45 0,54 | 2,65 0,65 | 3,75 | 5,25 | 7,25 | 13,1 | — | 24,6 |
| 281 | 1,45 0,52 | 2,55 0,68 | 4,15 | 5,15 | 7,45 | 13,65 | — | — |
| 292 | 1,45 0,52 | 2,60 0,65 | 3,65 | 5,10 | 7,40 | 13,25 | — | — |
| 314 | 1,45 0,50 | 2,60 0,72 | 4,20 | 5,10 | 7,50 | 14,2 | 22,5 | — |
| 324 | 1,50 0,50 | 2,65 0,63 | 3,65 | 5,25 | 7,25 | 13,85 | — | — |
| 335 | 1,45 0,50 | 2,55 0,62 | 3,50 | 5,10 | 7,25 | 13,75 | — | — |
| Кристаллический | | | | | | | | |
| 1,45 0,45 | 2,45 0,72 | 4,00 | 5,40 | 6,90 | 12,15 | 17,2 | 22,15 | — |
| Полиэтилен сеабапнат | | | | | | | | |
| 109 | 1,50 0,52 | 2,50 0,55 | 3,65 | 5,25 | 9,90 | 14,25 | 19,00 | — |
| 141 | 1,45 0,50 | 2,45 0,57 | 3,60 | 5,30 | 10,0 | 14,30 | — | — |
| 163 | 1,45 0,50 | 2,45 0,55 | 3,60 | 5,35 | 10,30 | 14,75 | 19,50 | — |
| 185 | 1,50 0,50 | 2,50 0,55 | 3,60 | 5,65 | 10,50 | 14,55 | 20,50 | — |

| $T, ^\circ\text{C}$ | Внутримолекулярные радиусы и их полуширина, \AA | | | Межмолекулярные радиусы, \AA | | |
|---------------------|--|--------------|------|---------------------------------------|-------|-------|
| Полиэтилен сеабинат | | | | | | |
| 223 | 1,45 0,50 | 2,50 0,58 | 3,70 | 5,75 | 10,65 | — |
| 250 | 1,45 0,50 | 2,50 0,62 | 3,75 | 5,70 | 10,65 | — |
| 271 | 1,45 0,52 | 2,50 0,60 | 3,65 | 5,65 | 10,60 | 15,50 |
| 292 | 1,45 0,52 | 2,50 0,58 | 3,60 | 5,85 | 10,70 | — |

строить функцию линейного распределения атомов вдоль оси текстуры, воспользовавшись для этого одномерным интегралом Фурье

$$\rho(r) = \rho_0 + \frac{1}{\pi} \int_0^{S_{\max}} i(S) \cos Sr dS. \quad (2)$$

Так же как и ранее, мы рассматриваем только разностную часть кривой (рис. 2). Кривая рассчитана нами для расстояний до 15 Å. В этих условиях на кривой имеются два максимума, отвечающие расстояниям вдоль цепи между соседними атомами углерода и через один атом. Затем в области от 4 до 6 Å выявляется широкий межмолекулярный максимум с наложенными на него внутримолекулярными максимумами, а далее идет чередование острых пиков, интенсивность которых падает с возрастанием радиуса. При этом расстояние между максимумами уменьшается до 1,35 Å, что отвечает проекции С—С-связи на ось молекулы. Несмотря на то, что рассматривается интенсивность только по меридиану, на кривой радиального распределения выявился один межмолекулярный максимум. В общем это не является неожиданным, поскольку невозможно получить идеально ориентированное состояние для полимера. Следовательно, даже на меридиане присутствует доля рассеяния, вызванная

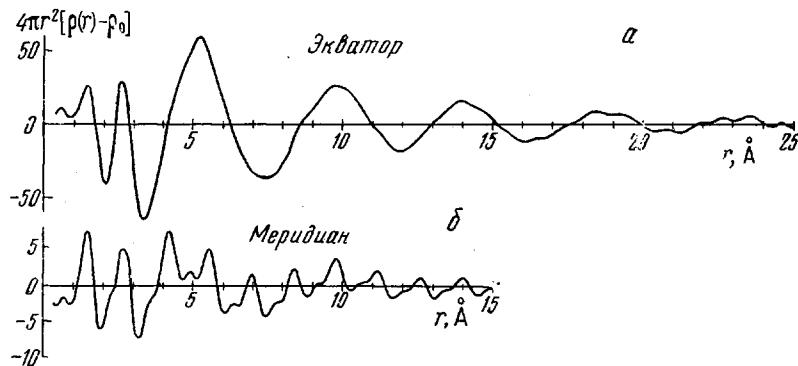


Рис. 2. Цилиндрическая функция распределения $2\pi[rZ(r) - Z_0]$ (а) и функция линейного распределения атомов вдоль оси текстуры $[\rho(r) - \rho_0]$ (б) в ориентированном аморфизованном полистилене

межмолекулярными расстояниями, что при обращении Фурье дает межмолекулярный максимум. За появление этого максимума в какой-то мере, по-видимому, ответственно рассеяние и от истинно аморфных участков, практически всегда присутствующих в полимере.

На основании схемы (см. [24], рис. 5) и расчета разностных кривых для цилиндрического и одномерного распределения, нам удалось с достаточным основанием установить, что широкие максимумы на расстояниях более 4 Å являются межмолекулярными. Этот вывод в дальнейшем был подтвержден сопоставлением расчетной плотности расплава, полу-

ченной нами из дифракционных данных, с результатами по непосредственному измерению плотности.

Таким образом, в расплаве ПЭ мы обнаружили три межмолекулярных максимума. Факт достаточно неожиданный, если учесть, что молекулы имеют большую длину.

Существует единственно возможный вариант укладки участков длинных молекул, при котором возможно появление такого числа межмолекулярных максимумов. Этот вариант предполагает параллельную уклад-

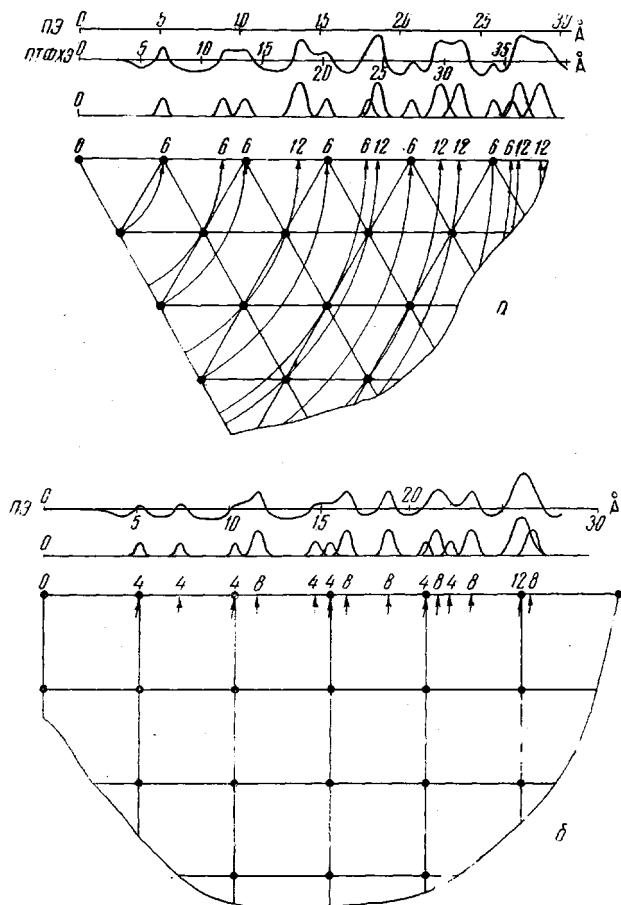


Рис. 3. Схема межмолекулярных радиусов при гексагональной (а) и квадратной (б) упаковке цилиндрических молекул

ку участков молекул. Это означает, что в объеме исследуемого расплавленного полимера имеются флюктуационные области параллельно уложенных молекул. Как будет показано далее, изо всех способов параллельной укладки молекул наиболее благоприятным для выявления межмолекулярных максимумов является гексагональная плотная упаковка. Схема распределения максимумов в этом случае представлена на рис. 3, а. При такой упаковке молекул на кривых возможно появление до 5 максимумов, но при этом не надо забывать, что в подобном рассмотрении мы совсем не принимаем во внимание внутримолекулярных радиусов, а это неизбежно приведет к ухудшению выявляемости максимумов, в особенности дальних. Таким образом, можно надеяться на появление 3—4 максимумов, что и подтвердилось в нашем исследовании.

Для проверки возможности осуществления квадратной упаковки нами

была построена схема, аналогичная гексагональной (рис. 3, б). Сразу же было обнаружено несоответствие схемы и реальных кривых радиального распределения. В случае ПЭ, например, если мы задаемся совпадением первых максимумов на схеме и на кривой радиального распределения, то максимум на схеме в области ~ 7 Å приходится на минимум кривой радиального распределения, а межмолекулярные максимумы на схеме в области более 15 Å распределены значительно более равномерно, чем в гексагональной упаковке, что, естественно, уменьшает их выявляемость. Таким образом, это сравнение показывает предпочтительность гексагональной упаковки. Дальнейшие расчеты плотности подтвердили это заключение.

Тщательное рассмотрение полученных экспериментальных кривых и сравнение их со схемой гексагональной упаковки показало, что положение межмолекулярных максимумов, особенно дальних, не совпадало со схемой. Эти отличия были больше, чем можно было бы предположить на основании точности эксперимента, чему могут быть две причины: либо упаковка в расплаве ПЭ не гексагональна, что маловероятно, либо

имеются неточности в истолковании полученных экспериментальных данных.

Рассмотрим на примере ПЭ схему пересечения сферы интегрирования с цилиндрическими молекулами (на примере полиэтилена) в плоскости, перпендикулярной осям молекул. А — сфера интегрирования

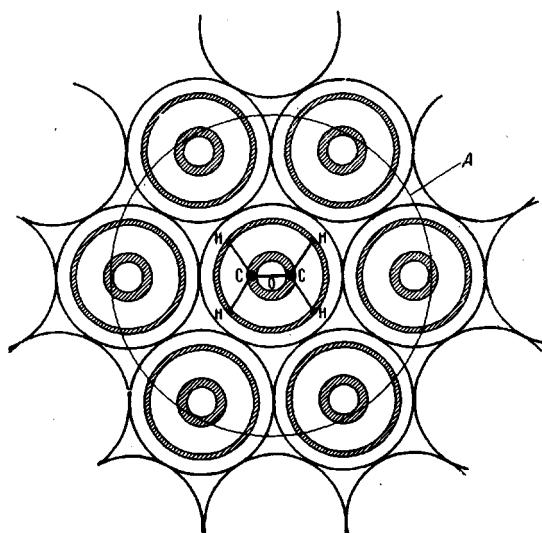


Рис. 4. Схема пересечения сферы интегрирования с цилиндрическими молекулами (на примере полиэтилена) в плоскости, перпендикулярной осям молекул. А — сфера интегрирования

сматривать именно с центральным цилиндром, а не с внешним цилиндром, отвечающим водородам, ибо плотность потенциала внутреннего цилиндра на порядок, а то и больше, выше плотности внешнего цилиндра.

Используя другую схему (рис. 5), представляющую изометрию пересечения сферы и цилиндра, находим точное положение максимума. Линия пересечения сферы с цилиндром максимальна, когда радиус сферы равен R , а наибольшая длина линии пересечения будет соответствовать максимуму на кривой радиального распределения. Таким образом, максимум на кривой будет смещен от истинного положения в область больших R на радиус цилиндра r , т. е. на половину толщины остова молекулы (в частности, для ПЭ это смещение будет равно 0,42 Å). При вычитании этой величины из положения межмолекулярных максимумов экспериментальная кривая радиального распределения приходит в хорошее соответствие со схемой для гексагональной упаковки. Нечто подобное обнаружил Уоррен [4], рассчитывая из пробной модели кривую интенсивности для

ларафинов. Он обнаружил, что максимум интенсивности, наблюдаемый в случае парафинов, обязан своим возникновением концентрации рассеивающей материи на расстоянии 5,4 Å, хотя реальный диаметр парафиновой молекулы при расчете был взят равным 4,7 Å.

Рассмотрим подробнее кривые радиального распределения для ПЭ, которые представлены на рис. 1. Вначале распределение было построено для всех температур до 15 Å. Затем для проверки дальних межмолекулярных максимумов были построены кривые для двух температур до 25 Å (рис. 1, б). На всех кривых присутствует волна ошибок, вызванная неточностью нормировки и обрывом экспериментальной кривой интенсивности со стороны малых и больших углов. Поэтому приходится находить положение максимума по своего рода приведенной кривой.

На кривой радиального распределения ПЭ при 145° выявляются три максимума. При введении поправки на смещение максимумов, которое для ПЭ равно 0,42 Å, кривая радиального распределения приходит в хорошее соответствие со схемой гексагональной упаковки.

На рис. 3, а дана масштабная шкала для ПЭ, рассчитанная на основании расстояния до первого межмолекулярного максимума, равного 5,6 Å за вычетом 0,42 Å. При температуре более 211° на кривых обнаруживаются всего два максимума, причем происходит смещение их в область больших

r и снижение их интенсивности (см. табл. 1).

Таким образом, нам удалось обнаружить, что при плавлении происходит изменение орторомбической упаковки кристаллического ПЭ до гексагональной упаковки в расплаве. На рис. 6 представлена картина упаковки молекул ПЭ в плоскости, перпендикулярной оси молекул. Нетрудно видеть, что даже небольшая раздвижка молекул дает им возможность свободно перегруппироваться в гексагональную упаковку. Увеличение расстояния между молекулами происходит до 220—230°, что показано на рис. 7.

Такого рода график с насыщением можно объяснить следующим образом: после плавления происходит активное раздвижение молекул до тех пор, пока молекулы не обретут полную свободу вращения. Это, вероятно, достигается в интервале температур 220—230°. При дальнейшем повышении температуры расстояние между молекулами увеличивается незначительно. К сожалению, нам не удалось проследить поведение полимера при температуре выше 330°, ввиду деструкции ПЭ.

Рис. 6. Схема упаковки молекул в кристаллическом полиэтилене:
а — 7,36; б — 4,92 Å

раздвижение молекул до тех пор, пока молекулы не обретут полную свободу вращения. Это, вероятно, достигается в интервале температур 220—230°. При дальнейшем повышении температуры расстояние между молекулами увеличивается незначительно. К сожалению, нам не удалось проследить поведение полимера при температуре выше 330°, ввиду деструкции ПЭ.

Полученные данные позволили произвести расчет плотности расплава ПЭ при 145° по формуле

$$\rho = \frac{N \cdot M \cdot m_H}{V},$$

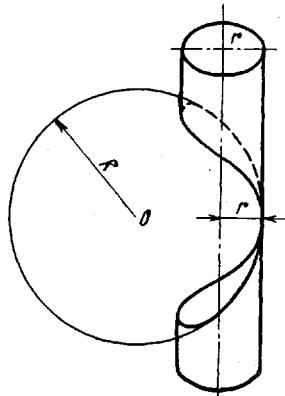
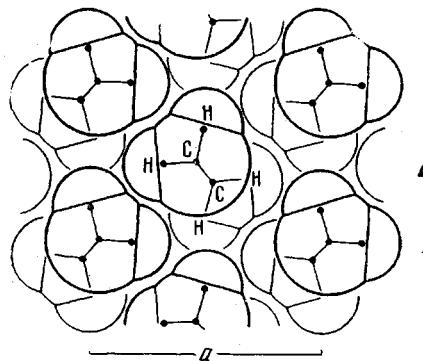


Рис. 5. Изометрия пересечения сферы интегрирования с цилиндрической молекулой



где ρ — плотность вещества ($\text{г}/\text{см}^3$); V — объем элементарной ячейки (\AA^3); M — молекулярный вес; $m_h = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г — вес атома водорода; N — количество молекул в элементарной ячейке.

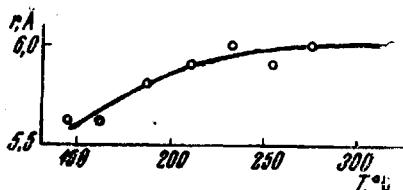


Рис. 7. Изменение радиуса первой координационной сферы в расплаве полиэтилена в зависимости от температуры

Предполагая гексагональную упаковку, можно рассчитать объем элементарной ячейки

$$V = a \cdot \frac{a \sqrt{3}}{2} \cdot c,$$

где a, c — параметры ячейки. В данном случае параметр a находится из кривой радиального распределения как расстояние до первого межмолекулярного максимума за вычетом поправки на полутолщину остова молекулы, т. е. $a = 5,6 \text{ \AA} - 0,42 \text{ \AA} = 5,18 \text{ \AA}$. Тогда $V = \frac{1,732}{2} \cdot 26,83 \cdot 2,534 = 58,88 \text{ \AA}^3$. На элементарную ячейку в гексагональной упаковке приходится одна мономерная груша с молекулярным весом $M = 2C + 4H = 24,02 + 4,03 = 28,05$.

Подставляя значения V и M , получим

$$\rho = \frac{28,05 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ г}}{58,88 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3} = 0,786 \text{ г}/\text{см}^3.$$

что прекрасно совпало с литературными данными по непосредственному измерению плотности $\rho = 0,787 \text{ г}/\text{см}^3$ [27].

Далее нами был произведен расчет электронографической плотности в предположении квадратной упаковки. Полученное расчетное значение плотности $\rho = 0,684 \text{ г}/\text{см}^3$ значительно ниже данных, приведенных в литературе [27]. Этот расчет является дополнительным подтверждением гексагональной упаковки молекул в расплаве ПЭ.

Нами был проведен контрольный расчет кривой радиального распределения для ПЭ аморфизованного пучком быстрых электронов при 18° (рис. 1, б). На кривой выявляется всего два хорошо выраженных межмолекулярных максимума. Эти данные показывают, что по количеству максимумов картина для аморфизованного ПЭ ближе к сильно перегретому расплаву, но положение максимумов изменилось: первый межмолекулярный максимум выявляется при расстоянии $5,35 \text{ \AA}$. Если теперь рассчитать плотность аморфного ПЭ с учетом смещения максимума на половину толщины остова молекулы, то получим $\rho = 0,868 \text{ г}/\text{см}^3$. Эти данные сравнительно хорошо совпадают с литературными данными по плотности аморфного ПЭ $\rho_{\text{ам}} = 0,852 \text{ г}/\text{см}^3$ [28].

Как говорилось ранее, первые два максимума на кривых радиального распределения с хорошей точностью отвечают внутримолекулярным расстояниям вдоль цепи между соседними атомами углерода и через один атом. Соответственно измерив полуширины этих максимумов, можно узнать среднюю амплитуду отклонений атомов углерода из начального положения. Амплитуда отклонений в направлении С—С-связи вычисляется из первого максимума; отклонение же атомов углерода в направлении оси молекулы вычисляется из второго максимума (рис. 8), при этом необходимо помнить, что отклонение в этом направлении суммируется

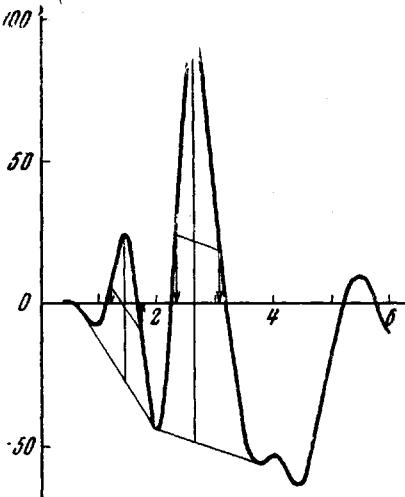


Рис. 8. Схема определения полуширины внутримолекулярных максимумов

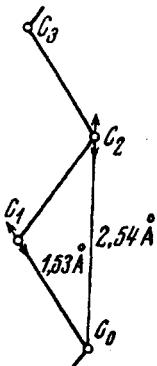
из колебаний двух атомов (рис. 9). Результаты измерений сведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, отклонение атомов из своих средних положений почти не зависит от температуры, хотя, как было показано выше, с ростом температуры раскачка молекулярной цепи увеличивается. Вероятно, это происходит за счет колебаний, направленных перпендикулярно оси молекулы.

На основании этих данных можно сказать, что колебания атомов углерода в разных направлениях неодинаковы, т. е. поверхность средних отклонений атомов из положения равновесия не является сферой. Подобное предположение было сделано и Банном [29] для объяснения экспериментальных интенсивностей, полученных в случае кристаллических низкомолекулярных парафинов.

Гуттаперча. Наше предположение, что при расчете кривой радиального распределения лучше всего выявляются максимумы в гексагональной упаковке, мы ре-

Рис. 9. Схема колебаний атомов углерода в молекуле полистирина

| $T, ^\circ\text{C}$ | 145 | 162 | 187 | 211 | 233 | 255 | 276 | 317 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\Delta R_{\text{c}_0-\text{c}_1}, \text{\AA}$ | 0,38 | 0,39 | 0,38 | 0,39 | 0,39 | 0,41 | 0,40 | 0,40 |
| $\Delta R_{\text{c}_0-\text{c}_2}, \text{\AA}$ | 0,49 | 0,45 | 0,48 | 0,49 | 0,49 | 0,51 | 0,50 | 0,49 |



шили проверить, взяв вещество с молекулами эллиптического сечения, которым трудно по стерическим причинам образовать гексагональную упаковку. Для этой цели была выбрана гуттаперча с т. пл. 60° , вязкость $[\eta]$ в бензole при 25° 0,834 дL/g.

На рис. 10 изображены произвольно ориентированные эллиптические сечения параллельно уложенных молекул. Как видно из рис. 10, сфера интегрирования одновременно может пересекать начальную молекулу и молекулы первого координационного слоя, или же пересекать только молекулы первого координационного слоя, но в различных местах, что неизбежно приведет к размыванию межмолекулярных максимумов или же вообще к их исчезновению.

В дальнейшем расчет кривой интенсивности гуттаперчи показал, что для всех рассмотренных температур (рис. 11, a) на кривых радиального распределения выявляется один межмолекулярный максимум, расположенный на расстоянии $\sim 6 \text{ \AA}$. По этому максимуму трудно судить о взаимном расположении молекул, скорее всего этот максимум отвечает расстоянию между центрами параллельно лежащих эллипсов. Если бы упаковка молекул гуттаперчи была гексагональной за счет полного вращения молекул, то на кривой радиального распределения выявились бы сильно размытые максимумы, расположенные на расстояниях, равном расстоянию между центрами двух эллипсов, лежащих длинными осями на одной прямой. Это в нашем эксперименте не было обнаружено.

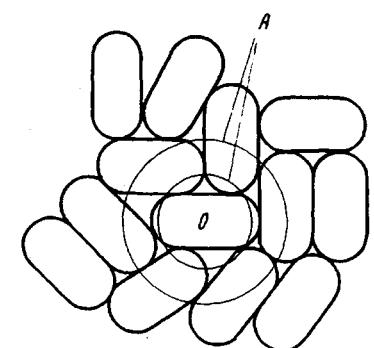


Рис. 10. Схема пересечения сфер интегрирования (A) с молекулами эллиптического сечения в плоскости, перпендикулярной оси молекул

нию между центрами двух эллипсов, лежащих длинными осями на одной прямой. Это в нашем эксперименте не было обнаружено.

В табл. 1 представлены результаты замера полуширины внутримолекулярных максимумов. Их полуширина $\sim 0,40 \text{ \AA}$ для C—C-связи и $\sim 0,50 \text{ \AA}$ для атомов углерода вдоль цепи, чередующихся через один атом.

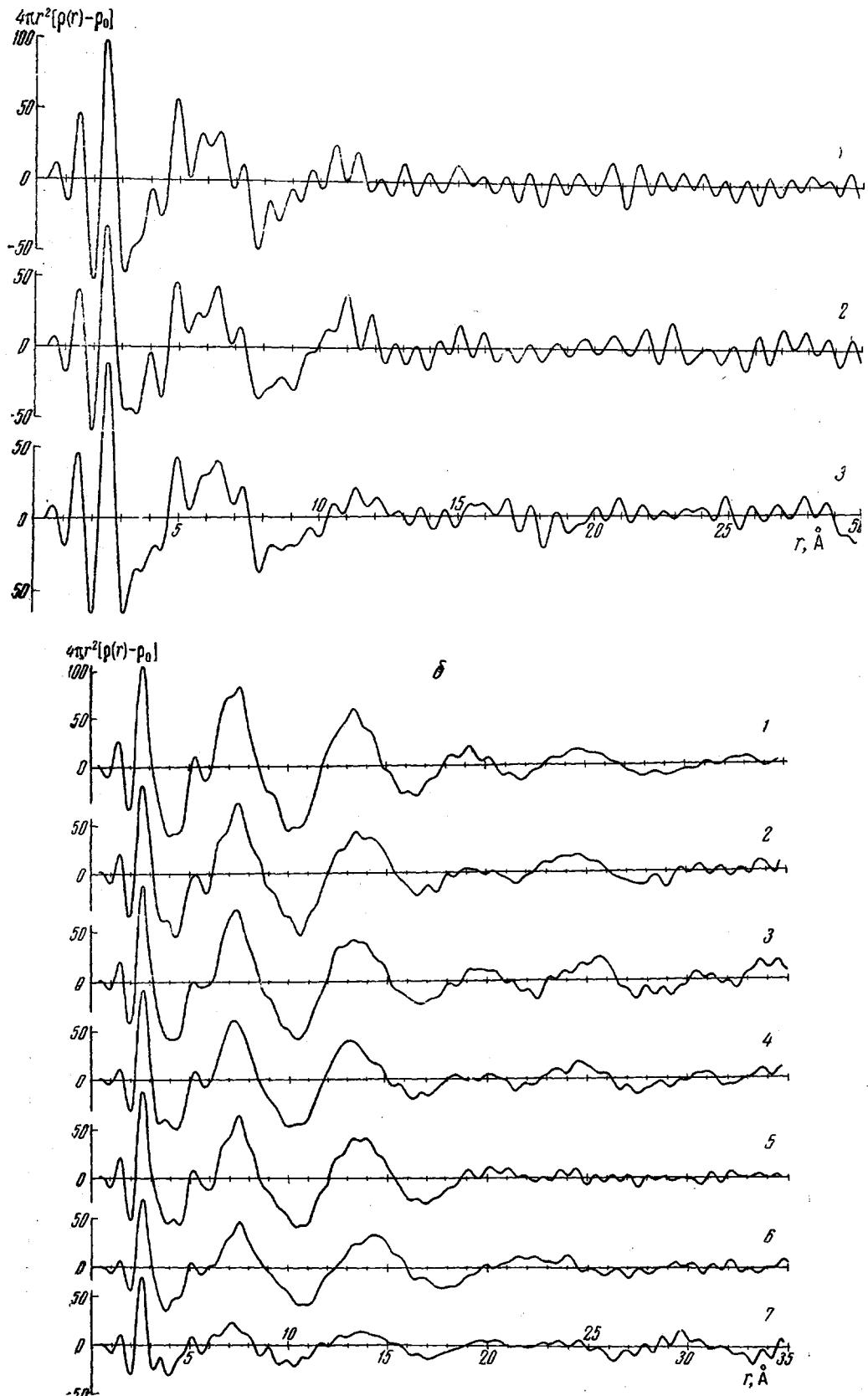


Рис. 11. Функция распределения $4\pi r^2[\rho(r) - \rho_0]$ в расплаве:

a — гуттаперча, рассчитанная до 30 Å: 1 — 88; 2 — 125; 3 — 157°; 5 —
ПТФХЭ: 1 — 228; 2 — 239; 3 — 250; 4 — 271; 5 — 281; 6 — 314; 7 — 335°;

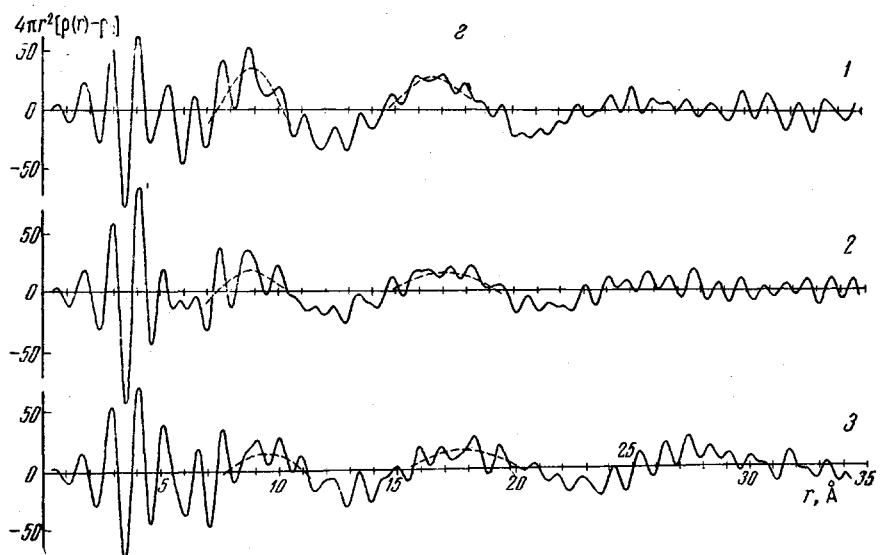
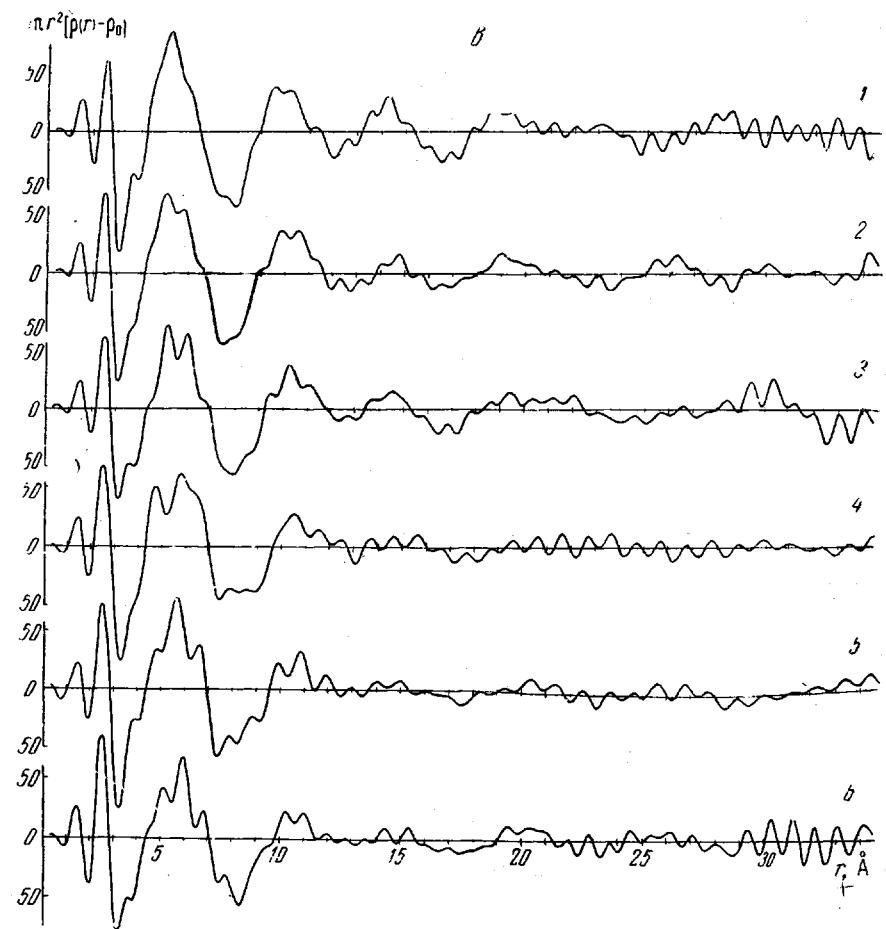


Рис. 11.

e — ПЭС: 1 — 103; 2 — 163; 3 — 185; 4 — 223; 5 — 250; 6 — 292°;
e — ПДМС, рассчитанная до 35 Å: 1 — 20; 2 — 217; 3 — 303°

Как и в случае ПЭ, полуширина этих максимумов не зависит от температуры.

В заключение надо отметить, что гуттаперча с методической точки зрения является довольно сложным объектом. Практически невозможно получить на сеточке в расплавленном состоянии пленку оптимальной толщины, она всегда плотнее, что дает большое фоновое рассеяние, затрудняющее нормировку кривой интенсивности. Неточность нормировки наряду с обрывом кривой интенсивности со стороны малых и больших углов приводит, в конечном счете, к сравнительно большой волне ошибок. Следует однако учитывать, что на фоне возрастающей средней плотности, да и на кривой вероятности относительная величина волны ошибок будет значительно меньше.

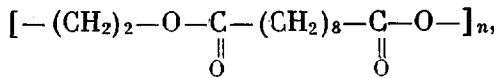
Политрифт охлорэтилен. Следующим объектом исследования явился ПТФХЭ; т. пл. 210–212°. Выбор полимера определялся тем, что, во-первых, в его цепи содержатся атомы F и Cl, что должно благоприятно сказаться на выявляемости молекул. Во-вторых, было интересно проследить за изменениями в структуре ПТФХЭ при переходе его из кристаллического состояния в расплав, если известно, что уже в кристаллическом состоянии полимер имеет гексагональную упаковку. Немаловажным явилось и то, что ПТФХЭ прекрасно сохраняется на сеточке в расплавленном состоянии. Были получены электронограммы для десяти температур в диапазоне от 228 до 335° и построены кривые радиального распределения. На рис. 11, б представлены кривые только для семи температур, положение же максимумов для всех десяти температур сведены в табл. 1.

На всех кривых выявляется от 3 до 4 внутримолекулярных максимумов. К сожалению, по этим максимумам ничего нельзя сказать об амплитудах колебаний связей C—C, C—F, и C—Cl, так как эти максимумы являются сложными. В частности, первый максимум, соответствующий связям C—C = 1,54 Å, C—F = 1,48 Å и C—Cl = 1,76 Å, сместился в сторону меньших расстояний, что, по-видимому, объясняется большей весовой долей в этом максимуме связи C—F. В пользу того, что максимум является сложным, говорит еще и тот факт, что полуширина его увеличилась до 0,55 Å. Положение внутримолекулярных максимумов практически не зависит от температуры. Несколько иначе обстоит дело с межмолекулярными максимумами. Во-первых, как мы и предполагали, на кривой радиального распределения выявилось четыре межмолекулярных максимума, т. е. больше, чем во всех остальных случаях. Все четыре максимума сохраняются вплоть до 271°. При температуре выше 271° на кривой радиального распределения сохраняются только два максимума. Положение первого межмолекулярного максимума практически не зависит от температуры, и только несколько сдвигается в сторону большего радиуса второй межмолекулярный максимум (на 0,3–0,4 Å). Нами была получена и рассчитана дифракционная картина от кристаллического ПТФХЭ при 18°. Установлено, что внутримолекулярные максимумы сравнительно хорошо совпадают с аналогичными максимумами на кривой для расплавленного образца. На кривой для кристаллического ПТФХЭ в области $r > 5$ Å выявляется около пяти межмолекулярных максимумов, причем их положение несколько иное, чем в расплаве, так как все максимумы сдвинуты в сторону меньших радиусов (см. табл. 1). Первый межмолекулярный максимум на кривой радиального распределения для расплавленного ПТФХЭ находится при 6,90 Å, хотя мы знаем, что в кристаллическом ПТФХЭ в случае гексагональной упаковки молекулы расположены на расстоянии 6,5 Å [28]. Таким образом, мы получили, что первый межмолекулярный максимум выявляется на большем расстоянии, чем этого можно было бы ожидать, причем величина сдвига равна 0,4 Å, т. е. половине толщины остова молекулы. Это еще раз подтвердило наше предположение, что смещение межмолекулярных максимумов при рас-

чете кривых радиального распределения является довольно характерной чертой линейных полимеров. Теперь, если изо всех максимумов в кривой радиального распределения вычесть полутолщину остива молекулы, то картина хорошо согласуется со схемой распределения межмолекулярных максимумов в гексагональной упаковке (см. рис. 1, б) (на схеме приведена шкала в Å для ПТФХЭ, рассчитанная на основе первого межмолекулярного максимума за вычетом 0,42 Å). Надо отметить, что в отличие от ПЭ и, как впоследствии мы увидим, от полиэтиленсебацината (ПЭС) в ПТФХЭ не происходит смещения межмолекулярных максимумов в зависимости от температуры. Скорее всего это связано с сечением молекулы. Чем молекула более цилиндрична, тем меньше надо раздвигать соседние молекулы, чтобы молекула обрела свободу вращения.

На основании полученных данных был произведен расчет электронографической плотности расплава ПТФХЭ; $\rho_{расч} = 1,90 \text{ г/см}^3$, что хорошо согласуется с литературными данными $\rho = 1,94 \text{ г/см}^3$ при 220° [30].

Полиэтиленсебацинат. Далее было интересно исследовать чувствительность метода к незначительным химическим изменениям в цепи полимера. С этой целью был взят ПЭС



т. пл. $80-82^\circ$; $[\eta] = 0,79 \text{ дL/g}$ в бензоле при 25° .

Были получены кривые радиального распределения для восьми температур (табл. 1 и рис. 11, в). На всех кривых радиального распределения выявляются внутримолекулярные максимумы в областях $1,45-1,50$; $2,45-2,50$ и $3,60-3,75 \text{ \AA}$. Первый максимум, по-видимому, отвечает связи $\text{C}-\text{C}$ в комплексе со связью $\text{C}-\text{O}$. Сложный характер максимума подтверждается расширением максимума до $0,50 \text{ \AA}$. Второй максимум, по всей вероятности, также является сложным и соответствует расстояниям вдоль цепи между атомами углерода через один атом и между атомами углерода и кислорода, расположеннымми через атом углерода. Трудно что-либо сказать по поводу третьего максимума из-за его плохой выявленности. Как видно из табл. 1, положение и полуширина внутримолекулярных максимумов практически не зависят от температуры.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния для кристаллического полидиметилсилоксана

| Межплоскостные расстояния, Å | Интенсивность линий на электронограмме * ПДМС | Межплоскостные расстояния, Å | Интенсивность линий на электронограмме * ПДМС |
|------------------------------|---|------------------------------|---|
| 6,73 | с | 2,06 | ср. |
| 4,12 | с | 1,97 | ср. |
| 3,54 | о. с. | 1,83 | сл. |
| 2,92 | сл. | 1,77 | сл. |
| 2,69 | сл. | 1,64 | сл. |
| 2,39 | ср. | 1,52 | о. сл. |
| 2,25 | ср. | 1,26 | о. сл. |

* Электронограмма снята сосектором.

Приложение. о. с. — очень сильная; ср. — средняя; сл. и о. сл. — слабая и очень слабая интенсивность.

292° , на кривых радиального распределения выявляется только два межмолекулярных максимума. Из рис. 12 видно, что возрастание первого межмолекулярного радиуса идет неравномерно: сравнительно быстро до 200° и несколько медленнее при более высокой температуре. Поведение первого

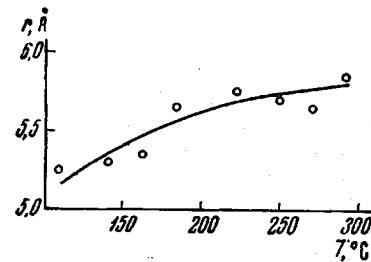


Рис. 12. Изменение радиуса первой координационной сферы в расплаве полиэтиленсебацината

максимума из-за его плохой выявленности. Как видно из табл. 1, положение и полуширина внутримолекулярных максимумов практически не зависят от температуры.

Рассмотрим поведение межмолекулярных максимумов. На всех кривых в интервале температур от 109 до 185° выявляются четыре межмолекулярных максимума, интенсивность которых понижается с температурой, особенно 3- и 4-го. Начиная с температуры 223° и вплоть до

межмолекулярного максимума с температурой напоминает аналогичную кривую для ПЭ с тем отличием, что для ПЭС первый межмолекулярный максимум, как это ни странно, выявляется при меньшем радиусе. По положению межмолекулярного максимума можно вычислить плотность расплава ПЭС:

$$\rho_{\text{расч}} = 1,10 \text{ г/см}^3 \text{ при } 109^\circ.$$

Плотность кристаллического ПЭС $\rho = 1,148 \text{ г/см}^3$.

Полидиметилсилоксан (ПДМС). Нами был исследован ПДМС. Картина дифракции для кристаллического полимера получена при -100° .

В табл. 2 представлены межплоскостные расстояния для кристаллического полимера с визуальной оценкой интенсивности рефлексов по пятибалльной шкале.

Картина дифракции от ПДМС практически не зависит от температуры; это отразилось и на кривых радиального распределения, которые приведены на рис. 11, г и в табл. 3. Как мы видим, вплоть до 303° в расплаве обнаруживаются два межмолекулярных максимума; интенсивность их несколько падает с температурой.

В начальной области кривых радиального распределения обнаружены шесть внутримолекулярных максимумов. Такое количество максимумов, по-видимому, объясняется тем, что молекулы ПДМС сравнительно далеко отстоят друг от друга и тем самым вплоть до 8 \AA исключается взаимное наложение внутримолекулярных и межмолекулярных максимумов. Выявляемость внутримолекулярных расстояний облегчена тем, что в цепи полимера присутствуют атомы кремния.

Первый внутримолекулярный максимум при $r = 1,75 \text{ \AA}$, по всей вероятности, является сложным, поскольку этому расстоянию могут соответствовать две неразрешенные связи $\text{C-Si} = 1,88 \text{ \AA}$ и $\text{Si-O} = 1,66 \text{ \AA}$. Это подтверждается и возросшей полушириной максимума, равной $0,65 \text{ \AA}$ (табл. 3). Второй максимум при $2,90 \text{ \AA}$ может соответствовать

Таблица 3

Межатомные радиусы в полидиметилсилоксане

| $T, ^\circ\text{C}$ | Внутримолекулярные радиусы и их полуширины, \AA | | | | | | | Межмолекулярные радиусы, \AA |
|---------------------|--|------|------|------|------|------|------|---------------------------------------|
| | 1,75 | 2,90 | 4,05 | 5,30 | 6,45 | 7,65 | 8,90 | |
| 20 | 0,65 | 0,55 | | | | | | 16,55 |
| | 1,75 | 3,00 | | | | | | |
| 217 | 0,65 | 0,55 | 4,10 | 5,10 | 6,50 | 7,50 | 8,80 | 17,30 |
| | 1,70 | 2,90 | | | | | | |
| 303 | 0,60 | 0,55 | 4,05 | 5,10 | 6,60 | 7,65 | 9,30 | 17,85 |
| | | | | | | | | |

расстоянию между атомами углерода и кислорода, расположеными вдоль цепи через атом кремния.

Для извлечения более полной информации из наших данных была построена пробная модель молекулы ПДМС, которая представлена на рис. 13. Замеры модели молекулы дали следующие результаты: молекула спиральна; период идентичности по оси спирали равен 8,8 Å и включает в себя три повторяющиеся группы — $\text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O}$ —.

Кроме того, из измерений модели можно получить половину толщины остова молекулы, которая в нашем случае равна 1,1 Å. Зная из модели период идентичности вдоль оси молекулы (8,8 Å) и половину толщины остова молекулы (1,1 Å) можно оценить плотность полимера: $\rho \cong 0,88 \text{ г}/\text{см}^3$.

Обсуждение результатов

Как показало проведенное исследование, почти для всех рассмотренных нами полимеров, за исключением гуттаперчи, в значительном интервале температур, на разностных кривых радиального распределения обнаружены от двух до четырех межмолекулярных максимумов. Как говорилось ранее, появление двух и более межмолекулярных максимумов в случае молекул сильно асимметричной формы можно объяснить только параллельной укладкой в расплаве участков молекул. Причем, даже при такой укладке появление максимумов следует ожидать только в том случае, если молекулы можно с хорошим приближением аппроксимировать цилиндрами (т. е. допустить возможность свободы вращения молекул) и если цилиндры образуют наиболее плотную в этом случае гексагональную упаковку.

В этом смысле наш эксперимент явился подтверждением доводов Мюллера и Уоррена относительно гексагональной упаковки молекул парафина [3, 4].

В случае полимеров с сечением асимметричной формы (например, гуттаперча) на кривой происходит наложение максимумов (рис. 10), что приводит к их размытию и искажению. В этом случае можно говорить лишь о среднестатистическом по объему вращении молекул, при отсутствии какого-либо преимущественного азимутального расположения. Это также предполагает, что свободный поворот любой молекулы практически невозможен без согласованного поворота соседних молекул, хотя возможность вращательных колебаний у каждой молекулы в расплаве значительно больше, чем в кристаллическом состоянии. Отсутствие в этом случае межмолекулярных максимумов еще не дает права утверждать хаотичность в расположении молекул, так как для хаотичности это условие необходимо, но недостаточно. Скорее всего структура такого полимера в расплаве также представляет параллельно уложенные участки молекул, но эллиптичность молекул не дает возможности выявить ближний порядок в расположении молекул. В этих двух случаях (цилиндрических и эллиптических молекул) нет никаких оснований говорить о принципиальном отличии упаковок в смысле параллельности молекул, так как все остальные свойства и поведение этих групп полимеров при кристаллизации существенно не отличаются.

Поскольку обнаружено, что молекулы в расплаве исследованных нами полимеров в некоторых областях ориентированы одинаково, а полимер в целом изотропен — это позволяет сделать вывод, что полимер состоит из различно ориентированных агрегатов, внутри которых молекулы располагаются параллельно.

Наши данные не позволяют сделать окончательного вывода относительно размера этих агрегатов, так как мы обнаружили как бы нижний предел их размера. Но мы можем с уверенностью говорить о том, что эти области состоят из двух или трех молекулярных слоев, хотя на самом деле размер этих областей может быть и больше.

До сих пор речь шла лишь о размерах областей в направлении, перпендикулярном оси молекул. Сам факт появления межмолекулярных максимумов на расстояниях до 25 Å (что возможно лишь в случае параллельности молекул на участках не менее 50 Å) и кривая линейного распределения атомов вдоль оси текстуры позволяют говорить о том, что обнаруженные нами упорядоченные области имеют размер в направлении оси молекул не менее 50 Å. Этот размер также является лишь нижним пределом.

Таким образом, мы обнаружили, что в расплавах полимеров имеются флюктуационные области, в которых участки цепных молекул расположены параллельно друг другу. Это означает, что в пределах этих областей должен сохраняться « дальний » порядок в ориентации молекул, в то время как в расположении их центров тяжести, в проекции на плоскость, перпендикулярную оси молекул, дальний порядок отсутствует.

Не обсуждая за недостаточностью данных размеры этих областей, можно говорить об аналогии их структуры с нематическими жидкими кристаллами. Конечно, при этом необходимо учитывать специфику длинных молекул, а именно, возможность расположения одной и той же макромолекулы в высокоупорядоченных («кристалических») участках и аморфных прослойках. Большая длина цепных молекул, возможный разброс по молекулярным весам, а следовательно, и по длине молекул, исключает возможность образования смектической мезофазы. Правда, можно представить себе, что для полимеров с большими боковыми группами по стерическим причинам будет невозможен сдвиг по оси молекулы. Это и будет своего рода смектическое состояние для полимеров. При этом, естественно, не произойдет образование смектических слоев, ввиду длины самой молекулярной цепи.

Нами было рассмотрено также влияние температуры расплава полимера на степень порядка в расположении макромолекул. Это влияние сводится к раздвижению молекул за счет осевого вращения и раскачки молекул в направлении, перпендикулярном оси. С возрастанием температуры происходит ухудшение ближнего порядка в расплаве, но даже значительный перегрев не приводит к полному исчезновению порядка в расположении цепных молекул. По всей вероятности, чисто аморфное состояние (отсутствие ближнего порядка в ориентации молекул) в полимерах, молекулы которых можно представить в виде сильно вытянутых стержней, не достигается.

Таким образом, полученные нами данные являются непосредственным подтверждением теории пачек. Обнаруженные в расплавах полимеров флюктуационные агрегаты с параллельной укладкой молекул, по-видимому, могут служить исходными структурными элементами при кристаллизации полимеров. Существование таких областей объясняет легкость, с которой происходят процессы кристаллизации, что было бы чрезвычайно трудно представить себе с точки зрения полностью аморфного состояния расплава.

Наличие таких упорядоченных областей также позволяет легко понять способность полимеров при кристаллизации к восстановлению в основных чертах структур, существовавших в них ранее. По-видимому, плавление полимеров является, в первую очередь, так называемым «азимутальным» плавлением, в результате которого молекулы приобретают способность к вращению и раздвижению, что приводит к утрате характерных черт кристаллической дифракции. Однако полученный расплав должен нести в себе черты, характерные для кристаллического состояния, в смысле чередования высокоупорядоченных и аморфных областей. С повышением температуры возрастает возможность выравнивания плотностей высокоупорядоченных областей и аморфных прослоек. С этой точки зрения можно объяснить зависимость степени переохлаждения от предварительного перегрева расплава полимера.

В заключение выражаем искреннюю благодарность Ю. А. Зубову за участие в обсуждение результатов работы и ряд ценных советов и замечаний, а также сотрудникам лаборатории математического моделирования за участие в разработке программы и за проведенные расчеты.

Выводы

1. Впервые дифракционным методом исследована структура расплавов полимеров вплоть до температур, значительно превышающих их температуры плавления.
2. Электронографическим методом установлено, что в расплавах ряда полимеров имеются флюктуационные области с параллельной укладкой молекул.
3. Показано, что с ростом температуры происходит постепенное ухудшение ближнего порядка.
4. Проведено исследование возможности использования метода радиального распределения применительно к полимерам различного химического состава и отличающихся конфигурацией молекул.
5. Впервые проведено структурное исследование полидиметилсилоксана электронографическим методом.
6. Установлено, что в расплаве полиэтилена отклонение атомов углерода из среднего положения в молекулярной цепи сферически несимметрично.
7. Обнаружен эффект сдвига межмолекулярных максимумов в сторону больших радиусов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Friedel, Ann. phys., 19, 273, 1922; O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig, 1904; D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig, 1924; В. Фредерикс, В. Цветков, Acta Physicochimica, URSS, 3, 879, 1935. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, изд-во «Наука», 1966; А. Ф. Скрышевский, Рентгенография жидкостей, Изд-во КГУ, 1966.
2. G. W. Stewart, Phys. Rev., 31, 174, 1928; 32, 153, 1928; 35, 291, 726, 1930; G. W. Stewart, Trans. Faraday Soc., 29, 982, 1933.
3. A. Müller, Trans. Faraday Soc., 29, 990, 1933.
4. B. E. Warren, Phys. Rev., 44, 969, 1933.
5. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935; В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, 1956.
6. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
7. А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.
8. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957; В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
9. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 13, 1957; С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962; В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
10. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, Н. И. Никанорова, Докл. АН СССР, 165, 604, 1965; С. Х. Факиров, Диссертация, 1964.
11. В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, А. А. Тагер, В. К. Постников, О. С. Хватова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., А9, 345, 1967.
12. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Успехи химии, 36, 888, 1967.
13. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 1424, 1964; Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, Коллоидн. ж., 27, 499, 1965; Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Т. М. Исмайлова, Г. А. Ермилова, Химич. волокна, 1965, № 2, 7; G. V. Vinogradov, J. M. Belkin, J. Polymer Sci., A3, 917, 1965. Б. В. Радушкевич, Ю. В. Васильев, А. А. Конкин, Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Химич. волокна, 1966, № 1, 17.
14. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, Л. М. Чернова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 2072, 1966.
15. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 133, 88, 1960; Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
16. Н. С. Волкова, А. А. Конкин, Химич. волокна, 1965, № 3, 7.

17. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1965.
 18. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., Б9, 655, 1967.
 19. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Докл. АН СССР, 153, 863, 1963.
 20. C. Robinson, Trans. Faraday Soc., 52, 571, 1956; C. Robinson, J. C. Ward, Nature, 180, 1183, 1957; C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, Disc. Faraday Soc., 25, 29, 1958.
 21. E. Böse, Phys. Z., 8, 513, 1907.
 22. L. S. Ornstein, W. Kast, Trans. Faraday Soc., 19, 932, 1933.
 23. В. Н. Цветков, Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. Герцена, 10, 33, 1938; В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 14, 35, 1949.
 24. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Кагин, Докл. АН СССР, 170, 1368, 1966.
 25. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
 26. Б. Н. Вайнштейн, Л. И. Татаринова, Кристаллография, 4, 782, 1959.
 27. Сб. Полиэтилен и другие полиолефины, под ред. П. В. Козлова и Н. А. Платэ, изд-во «Мир», 1964, стр. 466.
 28. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 44, 391, 1960.
 29. C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., 35, 482, 1939.
 30. F. P. Price, J. Amer. Chem. Soc., 74, 311, 1952.
-

STUDYING OF STRUCTURE OF POLYMER MELTS BY ELECTRONOGRAPHIC TECHNIQUE

Yu. K. Ovchinnikov, G. S. Markova, V. A. Kargin

Summary

By means of electronographic method structure of melts of polymers differing in chemical composition and molecular configuration (polyethylene, guttapercha, polytrifluorochloroethylene, polyethylenesbacate and polydimethylsiloxane) have been studied. Polymeric films are casted from solutions without any substrate. For the first time diffraction from polymer melts up to temperatures much higher than melting temperatures has been observed. In all polymer with exception of guttapercha two—four intermolecular maxima on differential curves of radial distribution have been discovered in wide temperature interval. The phenomenon is explained assuming presence of regions with parallel orientation of segments of chain molecules. Effect of temperature on the molecular order in melts has been considered.