

УДК 541.6:539.2:678.674

## СТРУКТУРА ИГОЛЬЧАТОГО ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*B. С. Рыскин, А. И. Слуцкер*

Получение полимерных объектов с распрымленными и параллельно ориентированными цепными молекулами представляет значительный интерес с научной и с практической стороны. Таким объектом явился бы полимерный монокристалл, если бы молекулы в нем были «растянуты» на всю их длину. Однако полимерные монокристаллы, выращенные из разбавленных растворов, как известно, построены из многократно склоненных в складки молекул [1—3]. Поэтому обследуются иные пути получения полимерных кристаллов, среди которых значительное развитие приобрел метод полимеризации в твердой фазе [4—8]. Именно этим способом, когда мономерное вещество было взято в виде кристаллов, удавалось получить игольчатые полимерные кристаллы, обладавшие совершенным строением и большой прочностью [9]. По дан-

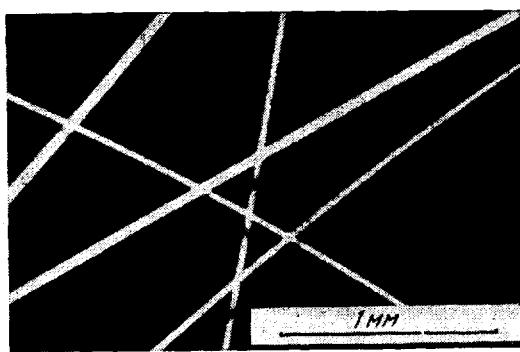


Рис. 1. Фотография игольчатых кристаллов («усов») поликсимиленена

ным рентгеновской дифракции [9—14] и ядерного магнитного резонанса [14—16], молекулы в этих кристаллах не были складчатыми, а получались при полимеризации сразу же распрымленными.

В нашей предыдущей работе [17] сообщалось о распространении полимеризации кристаллического мономера — триоксана — на случай особого кристаллического состояния: одномерных игольчатых образований («усов»). Усы триоксана легко вырастают при наличии паров этого мономера в замкнутом сосуде с градиентом температуры по его объему. Они имеют вид игл длиной до нескольких сантиметров и диаметром в несколько десятков микрон. Полимеризацию проводили комбинированным катализитически-радиационным способом [17], в результате чего были получены игольчатые полимерные образования, фотография которых представлена на рис. 1. Что касается деталей строения этих объектов, то прежде всего следует отметить их двухслойность; это является следствием двухступенчатого хода полимеризации (рис. 2). Сначала на поверхности мономерного уса создавалась относительно тонкая «рубашка» полимера, образующегося под действием катализатора ( $\text{SnCl}_4$  или  $\text{BF}_3$ ), вводимого в атмосферу вокруг уса. Затем усы подвергали  $\gamma$ -облучению и последующему прогреву, когда и происходила радиационная пост-полимеризация сердцевины уса. Здесь была необходима рубашка для предотвращения испарения триоксана и обеспечения возможности развития радиационно-инициированной полимеризации.

В результате были получены объекты, которые по внешнему виду, как видно из рис. 1, могли быть названы «полимерными усами». Однако их внутреннее строение изучено не было.

Настоящая работа и посвящена изучению строения данных игольчатых объектов, а именно, исследованию строения сердцевины этих объектов, полученной радиационной полимеризацией триоксана и составляющей основную долю объема иглы.

Исследование структуры вели методами рентгеновской дифракции под большими и малыми углами. Изучение дифракции под большими углами проводили фотографическим способом при точечной коллимации первичного пучка и расстоянии образец — пленка в 30 м.м.

Малоугловые измерения проводили на щелевой установке со спиритуальной регистрацией рассеянного излучения. Во всех случаях оси игольчатых образцов устанавливали перпендикулярно оси первичного пучка. Использовали Си  $K_{\alpha}$ -излучение с никелевым фильтром.

Результаты изучения дифракции под большими углами. Путем анализа ряда фоторентгенограмм, снятых под большими углами, были получены ответы на основные вопросы молекулярного строения синтезированных игольчатых объектов.

Прежде всего следовало установить, какова ориентация цепных молекул в игольчатых объектах полиоксиметилена, полученного в результате полимеризации усов триоксана. Для этого был сложен пучок из нескольких десятков одиночных игл (их укладывали параллельно друг другу с произвольной азимутальной ориентацией) и произведена съемка. Съемка пучка требовалась для обеспечения текстуры вращения на рентгенограмме, которая и позволила бы провести идентификацию рентгенограммы. Результаты такой съемки показаны на рис. 3, а. Полученная рентгенограмма с ее характерной системой рефлексов полностью идентична приводимым в работах [4, 5, 10, 13, 18] рентгенограммам ориентированных кристаллов полиоксиметилена. Следовательно, при полимеризации усов триоксана получен обычный полиоксиметилен в кристаллическом состоянии. Еще более интересным вопросом был вопрос о направленности осей цепных молекул полиоксиметилена в полученных иглах.

Приводимый на рис. 3, а вид рентгенограммы, где ось игольчатого образца совпадала с осью текстуры (вертикалью), позволяет утверждать (на основе сопоставления с данными работ [4, 5, 18, 19]), что оси молекул преимущественно идут вдоль оси иглы. Наличие рефлексов, отвечающих наклонному двойнику\*, характерному для твердофазной полимеризации триоксана [13, 15, 19, 20], не изменяет заключения о преимущественной ориентации полимерных молекул вдоль оси игольчатых образцов. Прорастание цепных молекул именно вдоль оси мономерной иглы согласуется с данными о взаиморасположении кристаллических решеток мономера (триоксана) и полимера (полиоксиметилена) и с ориентацией решетки мономера относительно оси мономерного уса [8, 12, 16, 19, 21].

Направленность осей полимерных молекул вдоль оси игольчатого продукта полимеризации является важной и интересной особенностью данных объектов (особенно для их механических свойств).

\* Закономерности двойникования при полимеризации в игольчатых монокристаллах триоксана нами пока не изучены. Это является самостоятельным вопросом и подлежит отдельному выяснению.

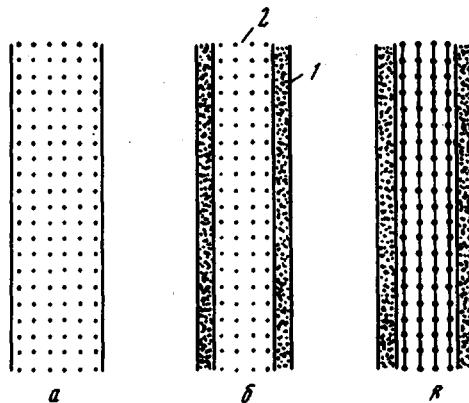


Рис. 2. Схема процесса каталитически-радикальной полимеризации «усов» триоксана:

a — исходный кристалл мономера; б: 1 — катализически заполимеризованный поверхностный слой («рубашка»); 2 — незаполимеризованная сердцевина; в — двухслойный игольчатый кристалл полиоксиметилена

Следующим вопросом являлось обследование кристаллического состояния одиночных игольчатых объектов из полиоксиметилена. Их рентгенограммы (рис. 3) заметно отличаются от рентгенограммы пучка игл (рис. 3, б, в). Это отличие заключается в небольшом числе рефлексов в несимметричном (относительно вертикальной оси) характере рентгенограммы. На рис. 3, б, в показаны две рентгенограммы, полученные от одного и того же образца, но для разного положения этого образца: в случае в он был повернут на 90° вокруг своей оси по сравнению со случаем б. Видно, что одни рефлексы «погасли», а другие появились. Такое поведение рефлексов характерно для лауз-типа дифракции (в отличие от дебаевского типа, когда текстура вращения делает рентгенограмму нечувствительной к поворотам образца) и свидетельствует о том, что данные полиоксиметиленовые иглы являются не просто кристаллическими образованиями, но монокристаллами с характерной для монокристаллов азимутальной анизотропией. Подобная несимметричность рефлексов наблюдалась ранее [12, 13] для неподвижных образцов полиоксиметилена.

Если съемки с поворотами образцов вокруг оси позволили сделать вывод о монокристалличности полимерных игл по всему их поперечному сечению, то для выяснения степени протяженности монокристалла вдоль оси иглы проводили съемки, когда азимутальное положение образца не менялось, а место съемки перемещалось вдоль оси иглы (на расстоянии в несколько мм). Пример таких съемок показан на рис. 3, г, д. Видно, что система рефлексов практически не изменилась. Следовательно, монокристалличность в игольчатых образцах полиоксиметилена распространяется на значительное расстояние вдоль оси полимерной иглы, т. е. эти монокристаллы достаточно велики по своей длине.

И, наконец, обратим внимание на малые угловые размеры рефлексов от полимерных игл (рис. 3). Видно, что эти рефлексы имеют «точечный» вид. Если прежде всего подчеркивать малый дуговой размер рефлексов, означающий малость разориентации участков кристаллической решетки в образце, то это хорошо согласуется с заключением о монокристалличности данных объектов.

Интересно отметить, что в волокнах полиоксиметилена (полиформальдегида), где ориентированное состояние достигалось вытяжкой, никогда не удается достичь столь малого дугового размытия рефлексов. Для примера приведем ряд рентгенограмм ориентированных волокон полиоксиметилена (рис. 4), где есть и волокна с максимально доступной в настоящее время степенью ориентации (рис. 4, в) \*.

Таким образом, метод направленной полимеризации в мономерных усах приводит к резко повышенной кристаллической ориентации.

Изучение дифракции под малыми углами. Если исследования дифракции под большими углами позволили получить информацию о молекулярных характеристиках игольчатых полимерных образований, то данные о надмолекулярной структуре и степени совершенства этих объектов на уровне в десятки — сотни Å могут быть получены из изучения дифракции под малыми углами.

Как известно [3], в меридиональном направлении для ориентированных кристаллизирующихся полимеров, как правило, наблюдаются малоугловые дифракционные пики, появляющиеся за счет продольной аморфнокристаллической гетерогенности с периодом в десятки — сотни Å [22, 23].

Есть предположения о связи этих больших периодов со складчатостью цепных молекул (молекулы складываются на себя у границ кристаллит — аморфная область, и лишь часть молекул проходит сквозь аморфную слойку в следующий кристаллит) [22, 23].

Подобные пики малоугловой рентгеновской дифракции, а следовательно

\* Авторы выражают признательность сотрудникам лаборатории Б. Я. Левину и А. В. Савицкому за любезное предоставление образцов.

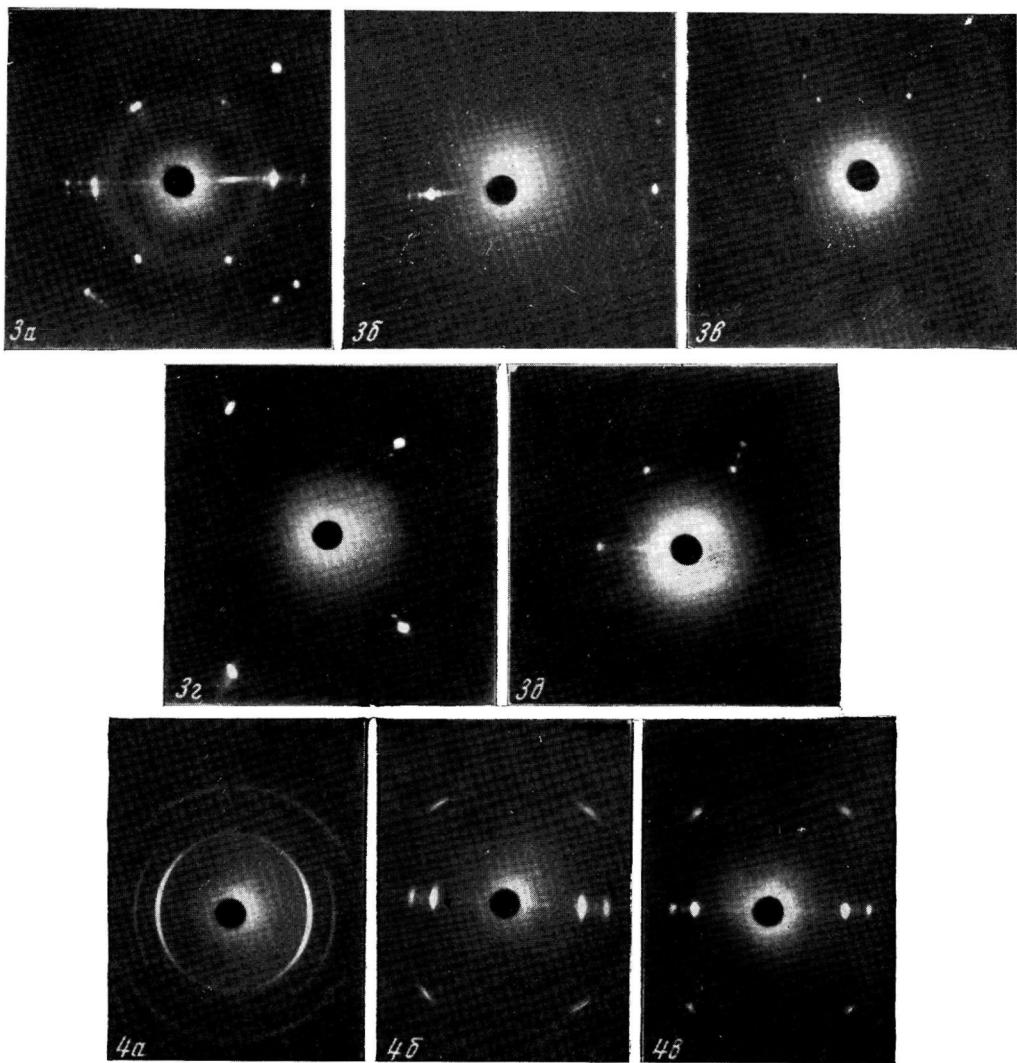


Рис. 3. Рентгенограммы:

*a* — пучок игольчатых образцов полиоксиметилена (ось образцов вертикальна); *б* — одиночный кристалл полиоксиметилена; *в* — тот же образец, что и *б*, но повернут на 90° вокруг своей оси; *г* — игольчатый образец полиоксиметилена; *д* — тот же образец, что и *г*, но перемещен вдоль оси на 3 мм

Рис. 4. Рентгенограммы волокон полиоксиметилена:

*а* — слабовытянутое волокно; *б* — степень вытяжки 600%; *в* — волокно с предельно достигнутой в настоящее время степенью вытяжки (1500%)

и периоды чередования аморфных и кристаллических участков, наблюдаются и в ориентированных волокнах полиоксиметилена (рис. 5, кривые 1, 2), и лишь в наиболее вытянутых ориентированных волокнах этот пик практически исчезает (рис. 5, кривая 3).

В полимерных же иглах, полученных из мономерных усов, так же как и ранее в игольчатых объектах из полиоксиметилена, отщепляемых от блока [9], малоугловые пики отсутствуют (рис. 5, кривая 4). Это позволяет сделать вывод об отсутствии регулярной гетерогенности в виде чередования аморфных и кристаллических участков. Следствием такого строения может явиться отсутствие складчатой конформации молекул; т. е. может быть сделан вывод о полной распрямленности цепных молекул. Как отмечалось раньше [9], сама специфика хода твердофазной полимеризации делает весьма вероятной именно такую линейную конформацию молекул.

Это обстоятельство позволяет говорить о резком отличии игольчатых полимерных монокристаллов, полученных направленной полимеризацией в мономерных усах, от пластинчатых монокристаллов, выращенных из слабых растворов.

При отсутствии малоуглового пика в полимерных иглах наблюдается монотонно спадающее диффузное рассеяние (рис. 5, кривая 4). Оно несомненно свидетельствует о том, что в этих иглах имеются неоднородности, разбросанные хаотически по объему образцов. Размеры этих неоднородностей (оцениваются по угловому ходу рассеяния [24]) составляют десятки — сотни Å. По-видимому, это дефекты типа пор, сосредоточенные в сравнительно «рыхлой» рубашке, полученной катализитической полимеризацией\*, и в остальной части образца, где за счет неполноты конверсии мономера в полимер возникают различные искажения.

Таким образом, строение полиоксиметиленовых игл вырисовывается в виде весьма совершенной на значительных участках решетки, но с разбросанными по объему полимерных игл дефектами.

Эти дефекты, по всей вероятности, должны повлиять на такое свойство полимерных игл, как прочность. Отметим, что предварительное обследование позволило установить значительную прочность полимерных игл, достигающую сотен  $\text{kG}/\text{мм}^2$ , но все еще пока далекую от теоретической прочности  $1500-2000 \text{ kG}/\text{мм}^2$  \*\*. Одной из причин этого и могут являться регистрируемые малоугловой дифракцией дефекты.

В целом же результаты настоящей работы позволяют считать, что полимеризация в игольчатых монокристаллах триоксана привела к получению полимерных усов — игольчатых монокристаллов полиоксиметилена.

Авторы выражают признательность С. Н. Журкову за обсуждение результатов и внимание к работе.

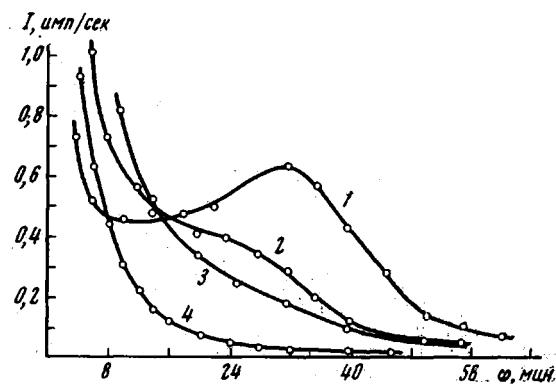


Рис. 5. Рассеяние рентгеновых лучей при малых углах в полиоксиметилене (меридиональное направление):

1 — слабовытянутое волокно полиоксиметилена; 2 — степень вытяжки 600%; 3 — степень вытяжки 800%; 4 — игольчатые монокристаллы

\* О рыхлости рубашки свидетельствует мутновато-белесый вид этой рубашки, резко отличающийся от прозрачной и однородной сердцевины иглы, полученной радиационной полимеризацией.

\*\* Подробные результаты изучения прочности данных объектов будут опубликованы в журнале «Механика полимеров».

## Выводы

1. Исследована структура игольчатых объектов из полиоксиметилена, полученных направленной полимеризацией в «усах» триоксана — игольчатых монокристаллах мономера.
2. Установлено, что полимерные цепи идут вдоль оси игольчатых объектов.
3. Данные объекты являются монокристаллами по всему сечению и на значительном расстоянии вдоль оси образца.
4. В игольчатых монокристаллах полиоксиметилена отсутствуют большие перионы, что позволяет предполагать отсутствие складчатой конформации молекул. Обнаружены лишь нерегулярно разбросанные неоднородности, дефекты.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
5 VI 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Geil, J. Polymer Sci., 44, 449, 1960.
2. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
3. A. Keller, Polymer, 3, 393, 1962.
4. S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi, J. Polymer Sci., 58, 925, 1962.
5. M. Magat, Polymer, 3, 449, 1962.
6. A. Chapiro, J. Polymer Sci., C4, 1551, 1964.
7. S. Okamura, Chimia, 1, 9, 1963.
8. H. Morawetz, J. Polymer Sci., C12, 1966.
9. А. И. Слуцкер, А. Е. Громов, В. С. Пшежецкий, Физика твердого тела, 6, 456, 1964.
10. J. B. Lando, N. Morosoff, H. Morawetz, B. Post, J. Polymer Sci., 60, S. 24, 1962.
11. G. Carazzolo, M. Mammì, J. Polymer Sci., A1, 965, 1963.
12. S. Okamura, K. Hayashi, M. Nishii, J. Polymer Sci., 60, S26, 1962.
13. K. Hayashi, M. Nishii, S. Okamura, J. Polymer Sci., C4, 839, 1964.
14. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. Д. Ермолов, М. С. Акутин, Ж. структ. химии, 6, 192, 1965.
15. М. Б. Нейман, И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, Nature, 202, 693, 1964.
16. И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, А. В. Кессених, Э. В. Прут, Высокомолек. соед., А10, 119, 1968.
17. В. С. Рыскин, А. И. Слуцкер, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., Б10, 571, 1968.
18. K. Hayashi, Y. Kitanishi, M. Nishii, S. Okamura, Makromolek. Chem., 47, 237, 1961.
19. K. Hayashi, S. Okamura, Conference on Radiation Polymerization, USA, 1962.
20. H. Nauta, Philos. Mag., 13, 1023, 1966.
21. S. E. Jamison, H. D. Hoether, J. Polymer Sci., B1, 51, 1963.
22. K. Hess, H. Kiessig, Kolloid-Z., 130, 10, 1953.
23. R. Hosemann, Polymer, 3, 349, 1962.
24. A. Guinier, A. Fournet, Small-Angle Scattering of X-rays, London, 1955.

---

## STRUCTURE OF NEEDLE-LIKE POLYOXYMETHYLENE

V. S. Ryskin, A. I. Slutsker

Structure of needle-like polyoxymethylene obtained by directional polymerization of trioxane needle-like crystals has been studied by means of low and wide angle X-ray diffraction. The obtained formations are polyoxymethylene monocrystals with the chains directed along the axis of the needle. Monocrystallinity is remained on several millimeters along the sample. The obtained monocrystals do not show folded conformations typical to the monocrystals grown from the diluted solutions. The needle-like samples have different defects and inhomogeneities probably due to incomplete conversion of the monomer to the polymer.

---