

УДК 541(64+8):539.238

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ  
И ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ПЛЕНОК**

**A. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев**

В настоящее время имеется ряд экспериментальных данных, указывающих на влияние структуры исходного раствора на структуру и свойства выделяемого из этого раствора полимерного материала. Возникновение тех или иных структур в растворе может быть связано с условиями выделения полимера [1, 2], изменением концентрации раствора [3], изменением природы растворителя [4—6].

В работе [7] была показана возможность электронно-микроскопического исследования процессов структурообразования в растворах полимеров с помощью методики теплового прикрепления. В этой же работе удалось показать, что добавление осадителя приводит к возникновению устойчивых надмолекулярных образований в полимерном растворе в области состава, близкой к расслаиванию системы.

Задачей данной работы явилось сравнительное электронно-микроскопическое исследование структуры растворов полимеров вдали от области их расслаивания и вблизи последней. В дальнейшем предполагалось разработать методики получения тонких полимерных пленок из тех и других растворов в идентичных условиях. Эти пленки должны быть пригодны для прямого электронно-микроскопического исследования. Сравнение получаемых результатов дало бы возможность судить о влиянии структуры исходного раствора на структуру образующегося полимерного тела.

**Экспериментальная часть**

В качестве объекта исследования были взяты четыре полимера с различной жесткостью макромолекул: атактический полистирол (ПС) (фракция с вискозиметрическим мол. весом 520 000); полиакрилонитрил (ПАН) с мол. весом 77 600; ацетат целлюлозы (АЦ), полученный по гомогенному периодическому способу с содержанием связанный уксусной кислоты 54,3% и мол. весом 31 000, и полигидрофенил-*L*-глютамат (ПБГ) с мол. весом 195 000, определенный методом светорассеяния. Объектами исследования являлись растворы этих полимеров в смесях растворитель — осадитель и пленки, полученные из соответствующих растворов.

Полимер	ПС	ПАН	АЦ	ПБГ	ПБГ
Растворитель	толуол	диметилформамид (ДМФА)	ацетон.	ДМФА	диоксан
Осадитель	бутанол	вода	вода	вода	—

Все использованные в работе растворители и осадители очищали фильтрованием и перегонкой.

Для всех систем точки расслаивания определяли титрованием растворов полимеров осадителями при 20°. Соотношения компонентов в точке расслаивания приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, точки расслаивания были определены для двух различных исходных концентраций растворов, за исключением систем ПС — толуол — бутанол и ПБГ — диоксан. Это связано с тем, что в большинстве случаев невысокие концент-

рации растворов более удобны при использовании методики теплового прикрепления, однако пленки, изготовленные из таких растворов, оказываются тонкими, непрочными и непригодными для электронно-микроскопического исследования. В связи с этим для приготовления пленок брали более концентрированные растворы.

Для исследования структуры растворов по описанной ранее методике [7], а также для изготовления пленок применяли растворы полимеров в однокомпонентных растворителях, а также в смесях растворитель — осадитель, состав которых приведен в табл. 2.

В работе [7] было показано, что структурообразование происходит относительно задолго до точки расслаивания, приблизительно на 5—6% ниже критической концентрации осадителя. В связи с этим для исследуемых растворов соотношение осадитель — растворитель выбирали таким образом, чтобы концентрация осадителя была приблизительно на 2% ниже критической.

Таблица 1

**Результаты титрования исходных растворов полимеров осадителями**

Полимер	Растворитель	Концентрация полимера в исходном растворе, вес. %	Концентрация полимера в точке расслаивания, вес. %	Концентрация осадителя в точке расслаивания, вес. %
ПС	Толуол	0,5	0,37	35,7
	ДМФА	0,5	0,47	10,9
ПАН	ДМФА	0,01	0,01	7,8
	Ацетон	0,5	0,35	43,8
АЦ	Ацетон	0,2	0,14	43,9
	ДМФА	0,5	0,5	4,4
ПБГ	ДМФА	0,01	0,01	5,0
	Диоксан	0,1	—	—

Таблица 2

**Характеристики исследованных растворов**

Полимер	Концентрация полимера в исследуемом растворе, вес. %		Концентрация осадителя в исследуемом растворе, вес. %	
	тепловое прикрепление	пленка	тепловое прикрепление	пленка
ПС	0,37	0,37	34	34
ПАН	0,01	0,47	6	9
АЦ	0,14	0,35	42	42
ПБГ	0,01	0,5	3	3
	0,1	0,1	—	—

Тонкие пленки, необходимые для прямого исследования в электронном микроскопе, получали на поверхности воды. Так как большинство примененных в работе растворителей легко смешивается с водой, то простое прикашивание раствора полимера на поверхность воды не приводит к образованию пленки. Поэтому при отработке методик получения пленок вместе с раствором полимера добавляли специально подобранный растворитель, не смешивающийся с водой. Чтобы смесь раствора полимера и используемого растворителя лучше растекалась по поверхности воды, воду в кристаллизаторе подогревали. Подогрев воды способствовал также быстрому испарению растворителя. Ниже приведены методики, позволяющие получить пленки, пригодные для электронно-микроскопического исследования.

Для растворов ПБГ и ПС. В кристаллизатор с нагретой до 80—90° бидистилированной водой наносили каплю амиакетата, затем быстро, пока она не рас теклась, добавляли каплю раствора полимера.

Для растворов АЦ. Метод приготовления пленок оставался тем же, с той лишь разницей, что вода в кристаллизаторе была нагрета до 35—37°, чтобы избежать кипения растворителя.

Для растворов ПАН. В кристаллизатор с подогретой до 70—75° бидистилированной водой одновременно наносили каплю декалина и раствора полимера и

добавляли каплю смеси толуола с метилэтилкетоном (1:1). Полученные таким образом пленки вылавливали на электронно-микроскопические сеточки. Для выявления тонкой структуры пленки слегка травили соответствующими растворителями и после оттенения палладием исследовали в электронном микроскопе JEM-7.

## Результаты и их обсуждение

**Полистирол.** На рис. 1, а и б приведены микрофотографии препаратов ПС, полученных методом теплового прикрепления из раствора ПС в толуоле и в смеси толуола с бутанолом. Как видно из рис. 1, а, частицы полимера неоднородны по форме и размерам. Наименьшие из них содержат примерно по 250 макромолекул (при условии, что форма частиц сферическая), а наибольшие имеют размеры до 0,5 мк. Часто на подложке образуется сплошная пленка ПС. Добавление осадителя препятствует образованию такой пленки (рис. 1, б). Однако на подложке видны частицы полимера, достигающие размеров одного микрона.

Из литературных данных известно, что попытки исследовать растворы ПС электронно-микроскопически делались и раньше, однако подобное слизание полимера на подложке не удавалось предотвратить даже при уменьшении концентрации исследуемого раствора полимера до  $10^{-5}\%$  [8].

По приведенной выше методике из растворов ПС в толуоле и в смеси толуол — бутанол были приготовлены пленки. Их структура представлена на рис. 1, в и г соответственно. Эти пленки имеют очень ровный рельеф, в местах дефектов в них возникает шейка. Различие на микрофотографиях состоит в том, что на рис. 1, в шейка образовалась после оттенения, и ее участок выглядит не контрастно, а на рис. 1, г — до оттенения, и поэтому отчетливо видна фибрillярная структура шейки. Таким образом, для ПС, наиболее гибкого из исследованных полимеров, не удается обнаружить структурных изменений в пленках при изменении состава исходного раствора.

**Полиакрилонитрил.** На рис. 2, а—в представлены результаты исследования растворов ПАН в ДМФА (рис. 2, а) и в смеси ДМФА — вода (рис. 2, б, в). При исследовании раствора ПАН в ДМФА (рис. 2, а) на подложке оказываются неоднородные по форме частицы полимера с размерами от 0,05 до 0,3 мк. На рис. 2, б удается проследить процесс образования агрегатов ПАН в растворе его в ДМФА в присутствии воды в качестве осадителя. Частицы, из которых состоят фибрillярные агрегаты на рис. 2, б, соизмеримы с отдельными макромолекулами ПАН, имеющего мол. вес  $\sim 100\,000$ . Так как средневязкостный мол. вес полимера равен 77 600 и в работе использовали нефракционированный образец ПАН, можно предположить, что на микрофотографии видны агрегаты ПАН, состоящие из отдельных макромолекул. Процесс ассоциации ПАН продолжается до образования хорошо развитых фибрillярных структур (рис. 2, в). Таким образом, вблизи области расслаивания раствор ПАН в смешанном растворителе ДМФА — вода содержит агрегаты фибрillярного типа.

Из соответствующих растворов ПАН были приготовлены пленки. Их структура представлена на рис. 2, г — е. На рис. 2, г показана структура пленки, полученной из раствора ПАН в ДМФА. Хорошо видно, что пленка имеет гладкий рельеф, травление ее растворителем приводит к образованию в ней макродырок, а затем к полному ее растворению. Пленки, получаемые в тех же условиях из растворов ПАН в ДМФА в присутствии определенного количества осадителя (воды), имеют ярко выраженную фибрillярную структуру. На рис. 2, д, е показана эта структура на разных стадиях травления пленки растворителем. Таким образом, установлено, что структура исходного раствора ПАН существенно влияет на структуру образующейся пленки.

**Ацетилцеллюлоза.** Результаты электронно-микроскопического исследования АЦ в ацетоне и в смеси ацетон — вода оказываются сход-

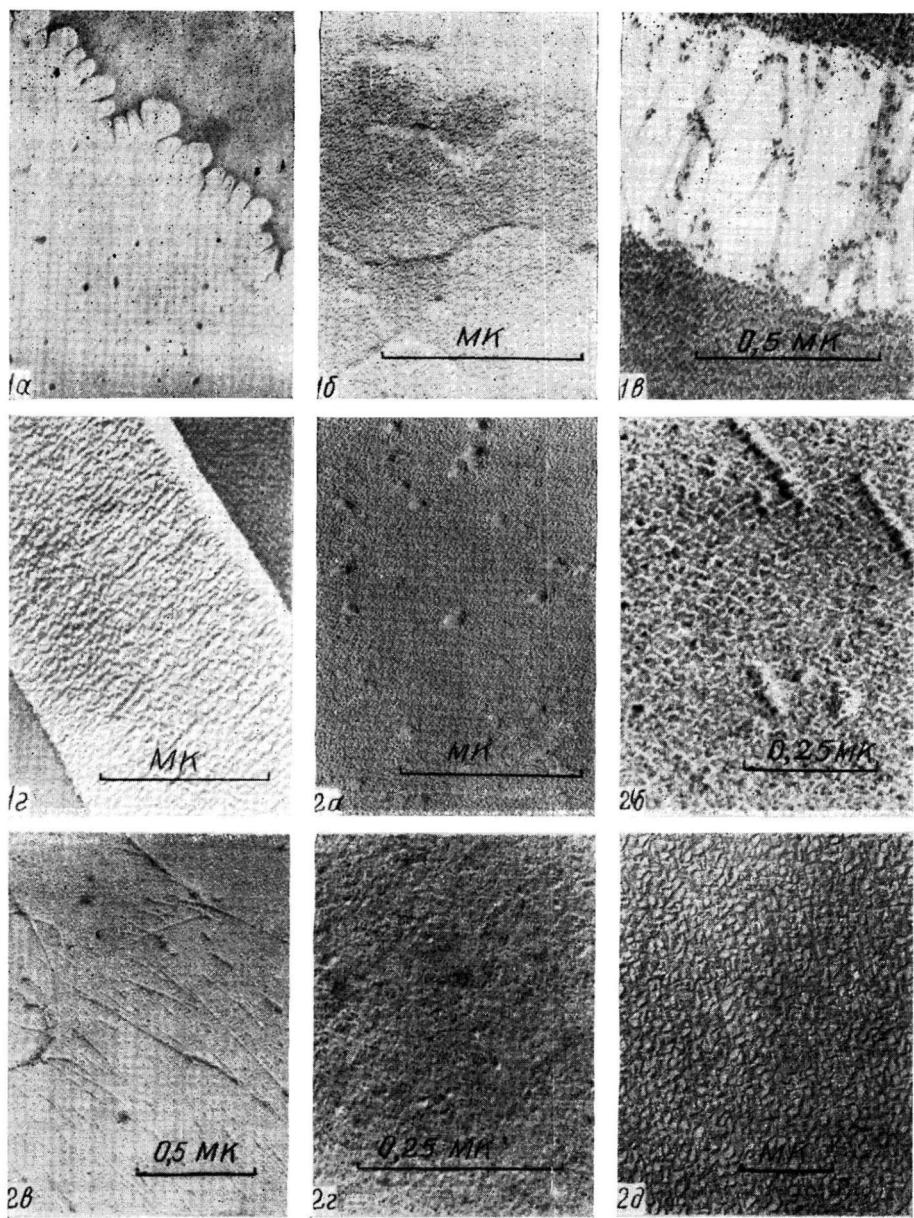


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии:

*a* — результат препарирования по методике теплового прикрепления 0,37% раствора ПС в толуоле; *б* — из 37% раствора ПС в смеси толуол — бутанол (66 : 34, вес.%); *в* — структура пленки, полученной из 0,37% раствора ПС в толуоле; *г* — из 0,37% раствора ПС в смеси толуол — бутанол (66 : 34 по весу)

Рис. 2. Структура 0,01% раствора ПАН в ДМФА (тепловое прикрепление) (*а*); 0,01% раствора ПАН в смеси ДМФА — вода (94 : 6 по весу) (*б*, *в*) и пленки, полученной из 0,47% раствора ПАН в ДМФА (*г*) и из 0,47% раствора ПАН в смеси ДМФА — вода (91 : 9 по весу) (*д*, *е*)

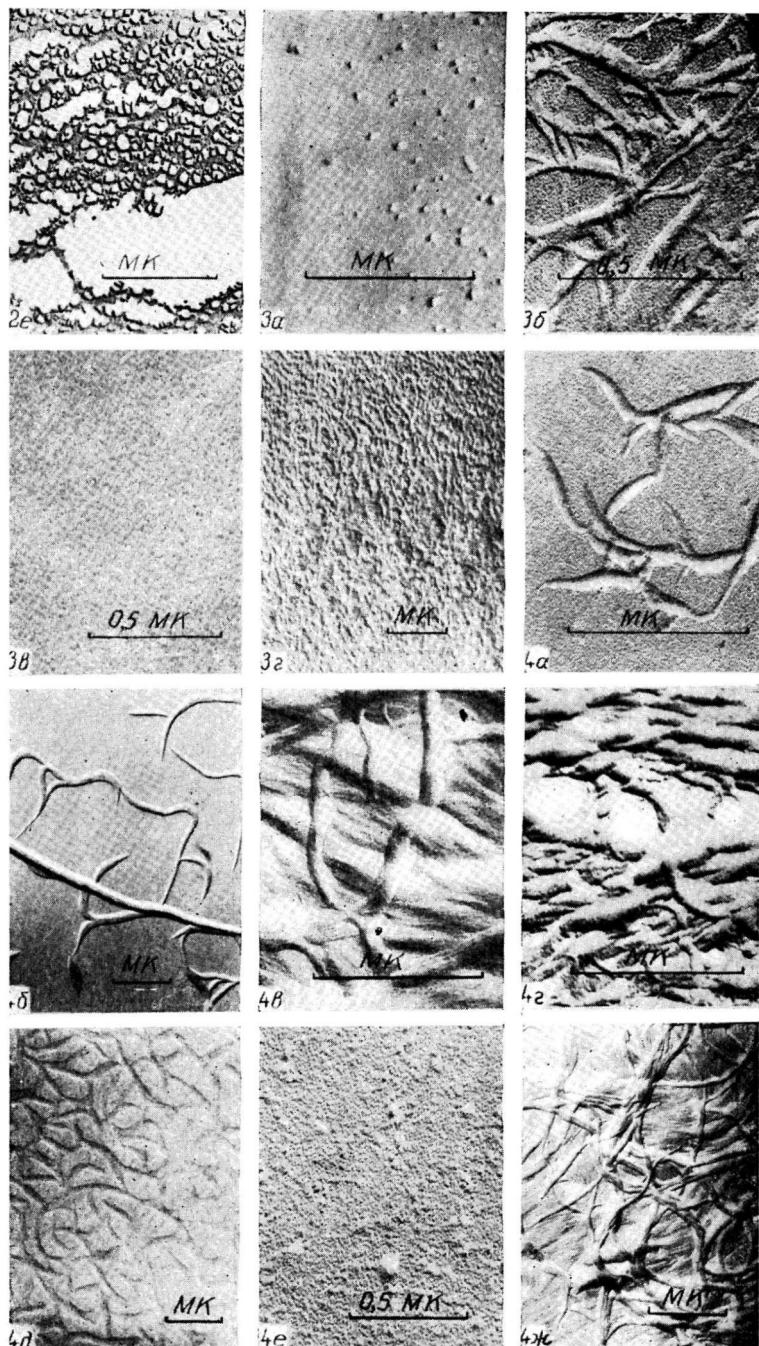


Рис. 3. Результат препарирования по методике теплового прикрепления 0,14% раствора АЦ в ацетоне (а); структура 0,14% раствора АЦ в смеси ацетон — вода (58 : 42 по весу) (б) и пленки, полученной из 0,35% раствора АЦ в ацетоне (в) и из 0,35% раствора АЦ в смеси ацетон — вода (58 : 42 по весу) (г)

Рис. 4. Структура 0,01% раствора ПБГ в смеси ДМФА — вода (97 : 3 по весу) (а); 0,01% раствора ПБГ в ДМФА (б) и пленки, полученной из 0,5% раствора ПБГ в ДМФА (в) и из 0,5% раствора ПБГ в смеси ДМФА — вода (97 : 3 по весу) (г); структура 0,1% раствора ПБГ в диоксане (д); 0,1% раствора ПБГ в диоксане в присутствии следов ДМФА (е) и пленки, полученной из 0,1% раствора ПБГ в диоксане в присутствии следов ДМФА (ж)

ными с результатами, полученными при исследовании растворов ПАН. На рис. 3, а показан результат препарирования раствора АЦ в ацетоне по методике теплового прикрепления. Как видно, в этом случае полимер на подложке агрегирует с образованием неоднородных по размерам и форме частиц, наименьшие из которых содержат  $\sim 100$  макромолекул. При добавлении воды (рис. 3, б) АЦ агрегирует в растворе. На микрографии хорошо видны агрегаты, имеющие фибриллярную морфологию.

Пленка АЦ, полученная из растворов без добавления воды, имеет гладкий рельеф (рис. 3, в), и травление ее не приводит к выявлению каких-либо структурных элементов. На рис. 3, г показана структура пленки АЦ, полученной из ее агрегированных растворов в смеси ацетон — вода. Как и в случае ПАН, видна четкая взаимосвязь между структурой исходного раствора и структурой получаемой пленки.

П о л и - $\gamma$ -б е н з и л - $L$ -г л у т а м а т . При исследовании растворов ПБГ в ДМФА в присутствии в качестве осадителя воды (рис. 4, а) и без нее (рис. 4, б) оказалось, что ПБГ ассоциирован во всей области концентрации осадителя. Агрегаты могут иметь различную форму, но в основе этих образований лежат фибриллы. Эти результаты согласуются с исследованиями [9], где методом рассеяния света была обнаружена ассоциация ПБГ в ДМФА.

Пленки, полученные как из растворов без осадителя (рис. 4, в), так и с осадителем (рис. 4, г), имеют ярко выраженную фибриллярную структуру.

В дальнейшем были предприняты попытки получения неструктурированного раствора ПБГ. Замена ДМФА на диоксан не устранила ассоциации ПБГ в растворе (рис. 4, д). Пленка, полученная из такого раствора, также имеет четкую фибриллярную структуру. Из литературных данных известно, что незначительные добавки ДМФА в раствор ПБГ блокируют межмолекулярные водородные связи и тем самым препятствуют его ассоциации [10]. Ассоциация же ПБГ в ДМФА объясняется тем, что он является плохим растворителем для ПБГ [9]. Чтобы избежать ассоциации ПБГ в растворе его в диоксане, к нему были добавлены следы ДМФА. Этот раствор при исследовании в электронном микроскопе не показывал характерных для ПБГ фибриллярных агрегатов (рис. 4, ж). Однако пленка, полученная из такого раствора, имела фибриллярную структуру (рис. 4, ж).

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что структура исходного раствора полимера в значительной степени определяет структуру получаемой из него пленки. Растворы ПАН и АЦ, близкие к области расслаивания, образуют пленки с ярко выраженной фибриллярной морфологией. Пленки, получаемые из растворов, далеких от расслаивания, подобной структуры не имеют. На все эти явления большое влияние оказывает скелетная жесткость макромолекул, их конформация в растворе. Палочкообразные молекулы ПБГ очень сильно предрасположены к структурообразованию, и поэтому нам не удалось получить из его растворов пленок, не обладающих фибриллярной морфологией даже из растворов в хорошем растворителе. И наоборот, обладающий достаточной гибкостью ПС не образует фибриллярных пленок даже из растворов, близких к расслаиванию.

Однако необходимо отметить, что на основании полученных экспериментальных данных мы не можем однозначно утверждать, что наблюдаемые с помощью методики теплового прикрепления структуры действительно присутствуют в реальном растворе, а не образуются на подложке. Но сравнительное изучение растворов, далеких от области расслаивания и близких к ней, позволяет сделать вывод о том, что в присутствии осадителя полимерный раствор если и не содержит наблюдавших надмолекулярных образований, то, во всяком случае, уже предрасположен к их

быстрому образованию в процессе препарирования. Раствор полимера в хорошем растворителе такой способностью не обладает.

### Выводы

1. Проведено электронно-микроскопическое исследование процесса структурообразования полистирола, полиакрилонитрила, ацетилцеллюлозы и поли- $\gamma$ -бензил-L-глютамата в смесях растворитель — осадитель.
2. Показано на примере полиакрилонитрила, ацетилцеллюлозы и поли- $\gamma$ -бензил-L-глютамата, что вблизи области расслаивания в растворах жесткоцепных полимеров происходит образование фибрillлярных агрегатов.
3. Разработаны методики, позволяющие получить тонкие пленки указанных выше полимеров, пригодные для прямого исследования в электронном микроскопе, и показано, что их структура существенно зависит от структуры исходного раствора.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
30 IX 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Папков, Высокомолек. соед., А10, 2691, 1968.
2. С. И. Бандуриян, М. М. Иовлева, С. П. Папков, Химич. волокна, 1969, № 5, 17.
3. С. Я. Френкель, В. Г. Баранов, Т. И. Волков, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., Б10, 599, 1968.
4. С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, В. М. Лукьянович, Э. И. Евко, Высокомолек. соед., Б10, 524, 1968.
5. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
6. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков, Высокомолек. соед., А11, 486, 1969.
7. А. Л. Волынский, Т. М. Орлова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 202, 1970.
8. M. Richardson, Nature, 198, 4877, 1963.
9. G. Jacob, H. Elias, Makromolek. Chem., 112, 142, 1968.
10. B. Doty, J. Bradbury, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.

---

### AN ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF POLYMER SOLUTION STRUCTURE AND FILMS PREPARED FROM THEM

*A. L. Volynsky, N. B. Zmienko, N. Ph. Bakeev*

#### Summary

The process of structure formation in solutions of polystyrene, polyacrylonitrile, acetylcellulose and poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate was studied by the electron microscope using the heat setting method. It was shown that in polyacrylonitrile, acetylcellulose and poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamate solutions fibril aggregates appear when a precipitator is added in quantities insufficient for phase separation of the system. Films were prepared using specially worked-out methods consisting of direct electron microscopic investigation of both structured solutions and solutions not in the region of phase separation. The direct electron microscopic investigation of the morphology of the prepared films showed that the structure of the initial solution determines the structure of the prepared films to a great degree. This influence is more pronounced in polymers which have a rigid skeleton.

---