

УДК 539.2 : 541.64

**НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕЛЕЙ
ПОЛИЦЕТИЛАКРИЛАТА**

***В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Л. В. Владимиров,
Н. А. Платэ, С. Н. Бандурян, М. М. Иовлева***

Используя электронно-микроскопический метод и результаты малоуглового рассеяния поляризованного света, изучена надмолекулярная структура гелей полицетилакрилата (ПА-16) в *n*-октаноле. Показано, что процесс гелеобразования сопровождается кристаллизацией ПА-16 с образованием монокристаллических структур, размером в несколько микрон, контакты которых как непосредственно друг с другом, так и с помощью проходных цепей создают пространственную сетку геля и обуславливают потерю текучести.

Систематические исследования гребнеобразных полимеров (поли-*n*-алкилакрилатов, простых и сложных поливиниловых эфиров и др.) показали, что кристаллизация и существование слоевой упорядоченности в расплавах этих полимеров обусловлены сильным внутри- и межмолекулярным взаимодействием боковых метиленовых ответвлений [1—4]. Склонность к упорядочению проявляется как в их разбавленных растворах, что выражается в реализации ориентационного порядка в боковых группах [4, 5], так и в возникновении термообратимых гелей, образуемых гребнеобразными полимерами в растворителях типа *n*-алифатических спиртов и углеводородов [6—8]. Гелеобразование в подобных системах сопровождается кристаллизацией полимера в характерной для него гексагональной ячейке [8].

Изучению процессов гелеобразования и исследованию структуры гелей кристаллических полимеров посвящено сравнительно небольшое число работ, что обусловлено, по-видимому, ограниченностью и трудностью использования традиционных структурных методов (рентгенография, электронография, электронная микроскопия и др.) для изучения гелей. Все это усложняется, как правило, низкой стабильностью таких систем, легко подвергающихся синерезису и разделяющихся со временем на две фазы — растворитель и кристаллический полимер. В случае гребнеобразных полимеров, имеющих ярко выраженный дифильный характер макромолекул, стабильность гелей настолько высока, что даже длительное выдерживание их в течение нескольких лет не вызывает разделения системы на две фазы.

С целью установления причин агрегативной устойчивости таких гелей и исследования характера их надмолекулярных образований в работе на примере гелей полицетилакрилата (ПА-16) в *n*-октаноле изучена кинетика формирования геля и его надмолекулярная структура. В качестве методов изучения структуры и морфологии гелей выбраны методы прямого электронно-микроскопического исследования (с использованием газовой камеры) и малоуглового рассеяния поляризованного света, который позволяет помимо структурных параметров получать информацию о кинетике гелеобразования.

ПА-16 синтезировали по методике [1]; молекулярный вес, определенный вискосимметрически, составлял 400 000. Гели готовили нагреванием смеси полимера и растворителя в запаянных ампулах до 100° в течение 12–15 час. Образование гелей происходило при медленном охлаждении растворов до комнатной температуры. Получали образцы с концентрацией 0,02–90 вес.% полимера.

Изучение малоуглового рассеяния поляризованного света проводили на специально сконструированной установке; в качестве источника монохроматического излучения с $\lambda=6380$ Å использовали Не-Не лазер ЛГ-55. Регистрацию картин рассеяния производили фотографическим методом. Фотометрирование негативов проводили на микротометре МФ-4.

Образцы с концентрацией до 5 вес.% исследовали в плоской кювете с толщиной слоя 1 мм; гели с концентрацией 5% и выше, вплоть до чистого полимера, исследовали между покровными стеклами. Совпадение рассчитанных величин среднедифракционных размеров рассеивающих частиц в 5%-ных образцах, приготовленных как в кювете, так и между покровными стеклами, указывает на правомочность сравнения формы и размеров рассеивающих частиц в широком концентрационном интервале.

Для электронно-микроскопических наблюдений 1%-ные гели ПА-16 в октаноле получали в виде тонких слоев из капли нагретого раствора на угольной или стеклянной подложках, а также на диафрагме газовой микрокамеры. Гель со стекла снимали на поверхности дистиллированной воды. При этом гель легко расщеплялся, подобно слюде, на тончайшие слои, которые помещали на опорные сетки. Образцы, препарированные описанными способами, просматривали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100 Б, используя газовую микрокамеру, которая позволяет избежать высыхания гелей [9]. Часть экспериментов проведена с гелями, которые вакуумировали перед электронно-микроскопическими исследованиями.

ПА-16 относится к числу легкоизделивающихся гребнеобразных полимеров [1]. Пленка, полученная его кристаллизацией из расплава, характеризуется приведенными на рис. 1 картинами рассеяния поляризованного света (см. вклейку к стр. 245). В случае H_v -поляризации (поляроиды скрещены) дифрактограммы имеют «клевероподобную» четырехлепестковую форму, а при V_v -поляризации (поляроиды параллельны) — форму восьмерки. Для интерпретации этих дифрактограмм нами была использована модель «совершенного сферолита» Стейна и Род [10], под которой подразумевается сферически симметричный ансамбль кристаллов с определенной ориентацией оптических осей относительно радиуса сферолита. Среднедифракционные размеры сферолита R , рассчитанные по формуле Стейна $R=\lambda/\pi \sin \theta/2$ (где λ — длина волны света в образце, θ — полярный угол рассеяния), оказались равными 1,5 мкм. Введение в полимер *n*-октанола в количестве до 40% практически не влияет на характер картины, а размеры сферолитов возрастают до 2 мкм. При этом наблюдается депрессия температуры плавления исходного ПА-16 (рис. 2).

Дальнейшее разбавление приводит к изменению вида дифрактограмм: на H_v -дифрактограмме появляются два различных максимума (рис. 3); причем при изменении поляризации от H_v к V_v максимумы «большого креста» вырождаются в рефлексы, лежащие под углами $\mu=0$ и 180°. Подобный характер дифрактограмм остается практически неизменным в широком концентрационном интервале от 0,5 до 60 вес.%. Температура в этом интервале концентраций, как видно из рис. 2, также не изменяется.

Таким образом, в процессе введения растворителя в полимер в системе в области концентраций 50–60 вес.% полимера наблюдается переход от сферолитных структур к иному типу надмолекулярной организации, характер которой практически остается неизменным в области 0,5–60 вес.%.

Структурно-морфологическая картина 1%-ного геля в *n*-октаноле, ко-

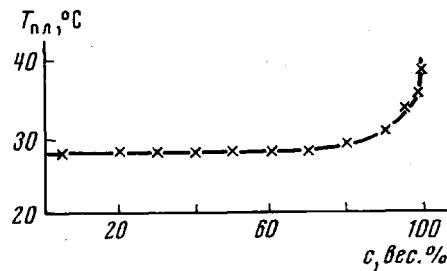


Рис. 2. Зависимость температуры плавления гелей ПА-16 в *n*-октаноле от концентрации полимера

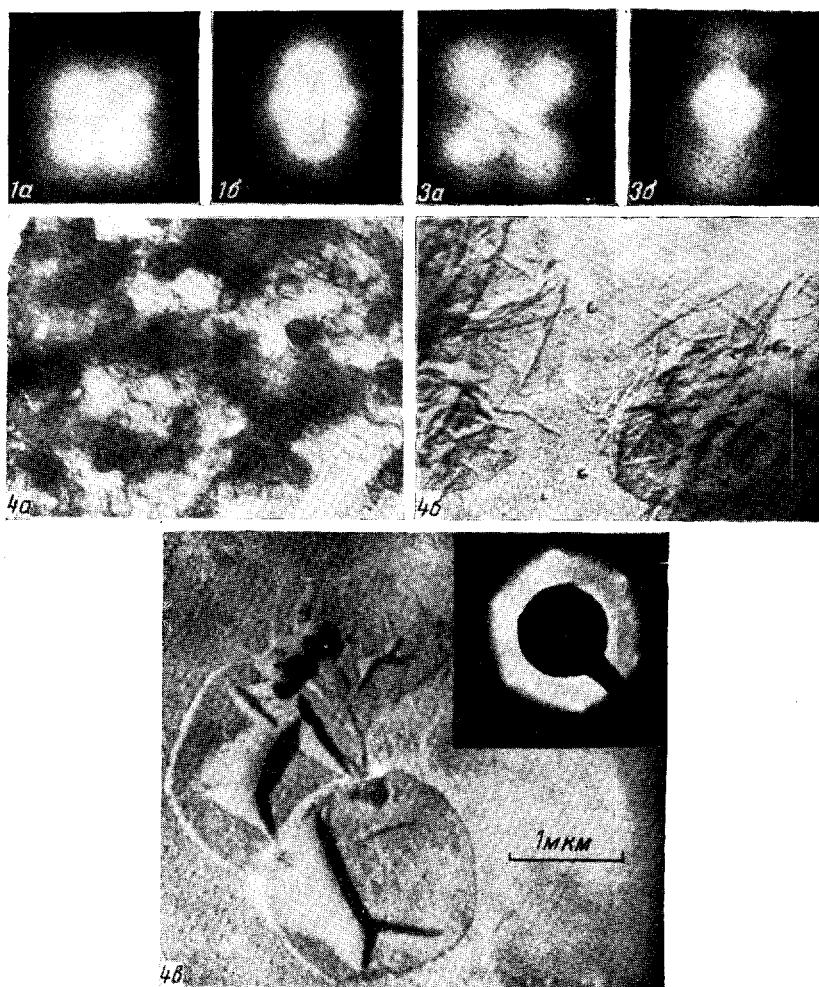


Рис. 1. H_{v^-} (а) и V_{v^-} -дифрактограммы (б) пленок ПА-16, полученные кристаллизацией из расплава

Рис. 3. H_{v^-} (а) и V_{v^-} -дифрактограммы (б) 2%-ных гелей ПА-16 в *n*-октаноле

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии 1%-ного геля ПА-16 в *n*-октаноле:

а — общий вид геля в газовой микрокамере; б — агрегация монокристаллических образований; в — монокристаллы в геле и микродифракция, снятая с одного из них

торую можно наблюдать в газовой микрокамере электронного микроскопа, а также после вакуумирования образцов представляет собой собрание дискретных образований, весьма монодисперсных по размеру ($R=1 \text{ мкм}$) (рис. 4, a). Их размеры совпадают с размерами, рассчитанными из соответствующих дифрактограмм по положению максимумов «большого креста». Термические условия гелеобразования (резкое и медленное охлаждение растворов полимеров) не оказывают влияния на форму и размеры этих агрегатов (таблица). Эти результаты позволяют отнести появление максимумов на H_v -дифракционной картине и соответствующих им дугообразных рефлексов на V_v -дифрактограммах к рассеянию от этих образований, обладающих оптической анизотропией.

Влияние условий гелеобразования на размеры надмолекулярных образований в гелях ПА-16 в *n*-октаноле

(Концентрация ПА-16 — 2 вес. %)

Условия гелеобразования	Размеры надмолекулярных структур, рассчитанные по положению максимумов на H_v -дифрактограммах, мкм	
	«большой крест»	«малый крест»
Медленное охлаждение $100^\circ \rightarrow 22^\circ$	1,0	2,5
Резкое охлаждение $100^\circ \rightarrow 22^\circ$	0,9	1,7
Резкое охлаждение $100^\circ \rightarrow 0^\circ$	—	0,9

образованием более крупных агрегатов. Возможно, что причиной появления малого креста на H_v -дифрактограмме являются подобные образования; при этом имеет место суперпозиция двух оптических эффектов: рассеяние от единичных дисков и рассеяние от их агрегатов.

Как видно из рис. 4, a, дискретные образования размером 1–3 мкм, контактируя друг с другом, заполняют весь объем студня. Из рис. 4, б видно, что каждое такое образование представляет собой пластину или диск, в центральной части которых отчетливо просматривается наличие складок (хребтов или морщин). Наложение пластин (или дисков) обуславливает образование многолепестковых структур (рис. 4, б), отдельные элементы которых сильно деформированы, а хребты или складки располагаются беспорядочно, в том числе и по краям этих сложных образований. Толщина отдельных пластин (дисков) составляет 50–60 Å, в то время как высота складок или хребтов значительно превышает указанные размеры, что хорошо видно из микрофотографий по длине тени. Микродифракция (рис. 4, в), снятая с единичного диска, свидетельствует о том, что это монокристаллы, где боковые цепи макромолекул располагаются в гексагональной ячейке перпендикулярно плоскости подложки. Характер образующихся «морщинистых» пластин и данные микродифракции дают основания предполагать, что в данном случае, как и при кристаллизации полиэтилена из суспензии [11], мы имеем дело с полыми неплоскими (возможно, пирамидальными) кристаллами ПА-16, которые при медленном испарении растворителя коллапсируют с образованием хребтов. Возможно, одним из факторов их образования является медленная скорость испарения растворителя (в условиях вакуумирования образцов), однако все факторы, влияющие на образование полых пирамидальных монокристаллов (как и в случае полиэтилена), окончательно не установлены. Что касается характера упаковки макромолекул в таких монокристаллах, то имеющиеся в нашем распоряжении данные дают основание рассматривать их образование как соединение отдельных плоскостей (или слоев), образованных каждой гребнеобразной макромолекулой.

Однозначная интерпретация центральных рефлексов («малый крест») на H_v -дифрактограммах в настоящее время не представляется возможной. Однако необходимо отметить, что термические условия гелеобразования оказывают существенное влияние на размеры структур, ответственных за появление этих максимумов (таблица). Из рис. 4, б видно, что дискретные дискообразные структуры контактируют с

Необходимость смещения каждой плоскости складывания на единичную группу CH_2 , требуемая для образования полых (пирамидальных) кристаллов полиэтилена [12], легко достигается в случае гребнеобразных макромолекул за счет регулярного сдвига отдельных плоскостей на метиленовую группу в направлении осей боковых цепей. Такая упаковка должна соответствовать толщине монопластины, равной удвоенной длине боковой цепи (56 \AA), что хорошо совпадает с указанными выше экспериментальными значениями толщины монокристаллов. Приведенные выше данные хорошо объясняют полученные результаты, однако, безусловно, детальная картина конформационного состояния гребнеобразных макромолекул в их монокристаллах еще ждет своего решения.

Приведенные данные показывают, что кристаллизация ПА-16 в гелях в широком концентрационном интервале идет с образованием монокристаллических пластин или дисков, достигающих микронных размеров. Естественно возникает вопрос о взаимосвязи обнаруженных кристаллических агрегатов с процессом гелеобразования. Очевидно, что эта взаимосвязь может проявиться либо в том, что возникновение этих образований становится причиной превращений растворов ПА-16 в гели, либо в том, что гелеобразование является условием возникновения кристаллических форм.

Изучение кинетики процессов гелеобразования показало, что переход от оптически изотропного раствора к «рассевающему» происходит скачкообразно, и на H_v -дифрактограммах появляются оба дифракционных максимума. На рис. 5 представлены результаты фотометрирования H_v -дифрактограмм (для $\mu=45^\circ$) 1%-ных гелей ПА-16 в *n*-октаноле, полученные через различные промежутки времени после начала гелеобразования. Линия А соответствует положению максимума «малого», а линия Б — положению максимума «большого» креста. Как видно из рисунка, в процессе гелеобразования наблюдается увеличение интенсивности рассеяния во времени, при этом положение максимумов дифракции не меняется. Это означает, что в процессе гелеобразования не наблюдается увеличения размеров возникающих кристаллических агрегатов, а увеличение интенсивности обусловлено лишь накоплением этих агрегатов, и, возможно, ростом оптической анизотропии последних.

Связывание таких монокристаллических образований в единую сетку геля осуществляется либо путем их непосредственного контактирования (рис. 4, *a*, *b*), либо за счет соединения проходными цепями отдельных монокристаллических структур или их агрегатов. Таким образом, на основании вышеизложенного и ранее полученных результатов [4, 6–8] можно представить механизм гелеобразования как кристаллизацию полимера с образованием монокристаллических структур, контакты которых как непосредственно друг с другом, так и с помощью проходных цепей приводят к потере текучести растворов, т. е. к образованию геля.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 IX 1973

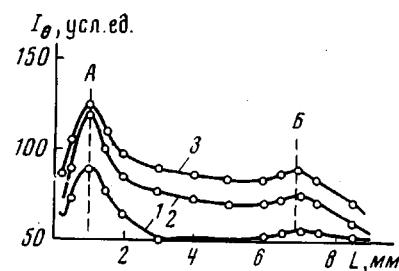


Рис. 5. Изменение интенсивности рассеяния поляризованного света в процессе гелеобразования ПА-16 в *n*-октаноле через 15 сек. (1), 15 мин. (2) и 1,5 месяца после начала гелеобразования (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A12, 140, 1970.
3. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Успехи химии и физики полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Химия», 1973, стр. 127.
5. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A13, 2226, 1971.
6. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B13, 4, 1971.
7. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Н. Л. Струсовская, Тезисы 18-й конференции по высокомолекулярным соединениям, «Наука», 1973, стр. 119.
8. Р. В. Тальрозе, Ю. К. Овчинников, Л. А. Штейнберг, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B15, 289, 1973.
9. В. М. Лукьянович, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960.
10. R. S. Stein, M. B. Rhodes, J. Polymer Sci., 45, 521, 1960.
11. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968.
12. D. H. Reneker, P. H. Geill, J. Appl. Phys., 31, 1916, 1960.