

УДК 541.64:539 (2+3)

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК**

*Белавцева Е. М., Сенькевич С. И., Аскадский А. А.,  
Казанцева В. В.*

Изучен процесс структурообразования полиакриловой кислоты молекулярной массы 1 200 000 из водных и водноспиртовых растворов. Показан характер агрегации макромолекул при испарении растворителя в глобулярные и фибриллярные образования в зависимости от типа растворяющей среды. Механические свойства пленок также различны в зависимости от предыстории их получения. Сделан вывод о том, что изучение надмолекулярной структуры в аморфных полимерах целесообразно проводить на стадии формирования образцов из раствора, поскольку реплики с поверхности пленок часто показывают бесструктурную картину.

К настоящему времени имеется большое число работ, в которых сделана попытка охарактеризовать надмолекулярную структуру аморфных полимеров электронно-микроскопическим методом. В этих работах, как правило, исследуются реплики с поверхностей пленок и монолитных образцов полимера либо реплики с поверхностей их сколов. В первом случае получаемые электронно-микроскопические картины показывают чаще всего наличие глобул либо бесструктурную картину, что можно объяснить сглаживанием рельефа поверхности за счет действия сил поверхностного натяжения при формировании пленки или блока. Во всяком случае, уже неоднократно отмечалось, что такой метод оценки структуры может быть непригодным и его применение дает однотипную для большинства полимеров картину, не выявляя особенности элементов надмолекулярной структуры [1].

Во втором случае (реплики с поверхностей сколов) электронно-микроскопические картины являются более рельефными, но при этом возможно появление на поверхности разрушения линий, вызванных пластической деформацией при образовании сколов. В результате этого с поверхности скола можно получить совершенно разные электронно-микроскопические картины даже для одного и того же образца в различных его местах [2]. Однако при надлежащей интерпретации электронно-микроскопических картин с учетом возможных артефактов метод сколов является более информативным, чем метод реплик с поверхности, хотя он должен применяться с известной осторожностью.

С развитием методов электронно-микроскопических исследований появляется возможность изучения структуры полимеров в растворе в условиях, когда агрегаты макромолекул достаточно разобщены. Один из этих методов будет изложен ниже.

Можно было ожидать, что если удастся проследить процесс структурообразования полимера в растворе при увеличении его концентрации в условиях, когда агрегация структурных элементов слабо выражена, то информация о структуре была бы более объективной и свойства сформо-

ванных из этих растворов пленок можно связать с их структурой. С этой целью нами в качестве объекта исследования была выбрана полиакриловая кислота (ПАК), макромолекулы которой, как известно, могут обладать различными конформациями в растворе в зависимости от состава растворителя [3]. При растворении ПАК в воде макромолекулы принимают форму клубков, что проявляется в малой вязкости системы. При добавлении в водный раствор этилового спирта макромолекулы принимают более вытянутые формы, в результате чего вязкость системы резко возрастает при одной и той же концентрации полимера в растворе. В связи с этим представляло интерес проследить за структурообразованием в растворах ПАК разной концентрации и разного состава растворяющей среды вплоть до готовой пленки. Следует отметить, что некоторые сведения об электронно-микроскопических исследованиях ПАК имеются в литературе [4], хотя проведены они были отличными от нашего методами.

Исследованная нами полиакриловая кислота имела молекулярную массу 1 200 000. Растворы ПАК готовили в воде при комнатной температуре, а также в смеси воды с этиловым спиртом. Соотношение воды и спирта для первой серии объектов составляло 75 : 25 (%), для второй — 25 : 75 (%). Препарирование объектов производили методом замораживания — высушивания капли раствора на опорной сетке, покрытой формваровой пленкой [5]. Низкотемпературную фиксацию структуры растворов осуществляли путем погружения сетки с каплей раствора в жидкий фреон, охлажденный жидким азотом до температуры  $-150^{\circ}$ . О применении криогенного метода препарирования к электронно-микроскопическому методу исследования структуры растворов полимеров сообщалось ранее в работах Рушера [5, 6]. В отличие от Рушера мы применили низкотемпературную фиксацию с большей скоростью охлаждения (более 100 град/сек), что позволило избежать артефактов, вызванных расслоением раствора, характерным при малых скоростях охлаждения [7, 8]. Для того чтобы еще больше увеличить скорость замораживания, на сетки наносили микрокапли раствора, полученные путем разбрзгивания либо пульверизатором, либо с помощью устройства ультразвукового диспергатора УЗДМ-1. Далее объект помещали в специальный держатель, находящийся в среде жидкого азота. При переносе объекта в вакуумную установку сохранялась температура ниже  $-150^{\circ}$ , что позволяло избежать расслоения переохлажденного нестабильного раствора и не приводило к появлению артефактов. При использовании метода замораживания — высушивания целесообразно поддерживать температуру по возможности более низкую (не выше  $-70^{\circ}$ ) [9, 10]. Однако рядом авторов показано, что при лиофильном высушивании растворов полимеров ( $-40^{\circ}$ ) на сетке для просвечивающего электронного микроскопа удается избежать артефактов [6, 11]. Принимая во внимание рекомендации вышеуказанных авторов, для препарирования объектов методом замораживания — высушивания работали с растворами ПАК при температуре  $-150^{\circ}$ , после чего высушивали при  $-80^{\circ}$  в течение 8 час. Все preparативные операции проводили в вакуумной установке ВУП-2, для которой был изготовлен специальный столик объектов. Он был снабжен диском, находящимся при температуре жидкого азота, вследствие чего отсутствовали загрязнения и сохранялась заданная температура во всем объеме образца.

Для определения времени высушивания на сетку наносили микрокапли дистиллированной воды, которые подвергали замораживанию — высушиванию при температуре  $-80^{\circ}$  в течение различного времени. Результаты электронно-микроскопического исследования показали, что через 8 час. лед полностью сублимируется. Далее объекты оттеняли сплавом золото — палладий и исследовали в электронном микроскопе «УЭМВ-100В».

Для высоких концентраций растворов ПАК (13%) применяли метод реплик со сколов замороженного объекта при температуре  $-150^{\circ}$ . Как было показано ранее, препарирование объекта при этой температуре позволяет избежать расслоения растворов [12].

Электронно-микроскопическое исследование растворов ПАК показало, что морфология их существенно зависит от природы растворителя. Для водных растворов малой концентрации (0,001%) наблюдаются ассоциаты макромолекул в виде сферических частиц с диаметром 150–300 Å и отсутствуют фибриллярные образования (рис. 1, а). При использовании в качестве растворителя 75% воды и 25% этилового спирта наряду со сферическими частицами появляются фибриллярные образования (рис. 1, в). Добавление еще большего количества спирта к раствору<sup>1</sup> (соотношение воды и спирта 25 : 75) приводит к появлению большого числа фибриллярных образований (рис. 1, д).

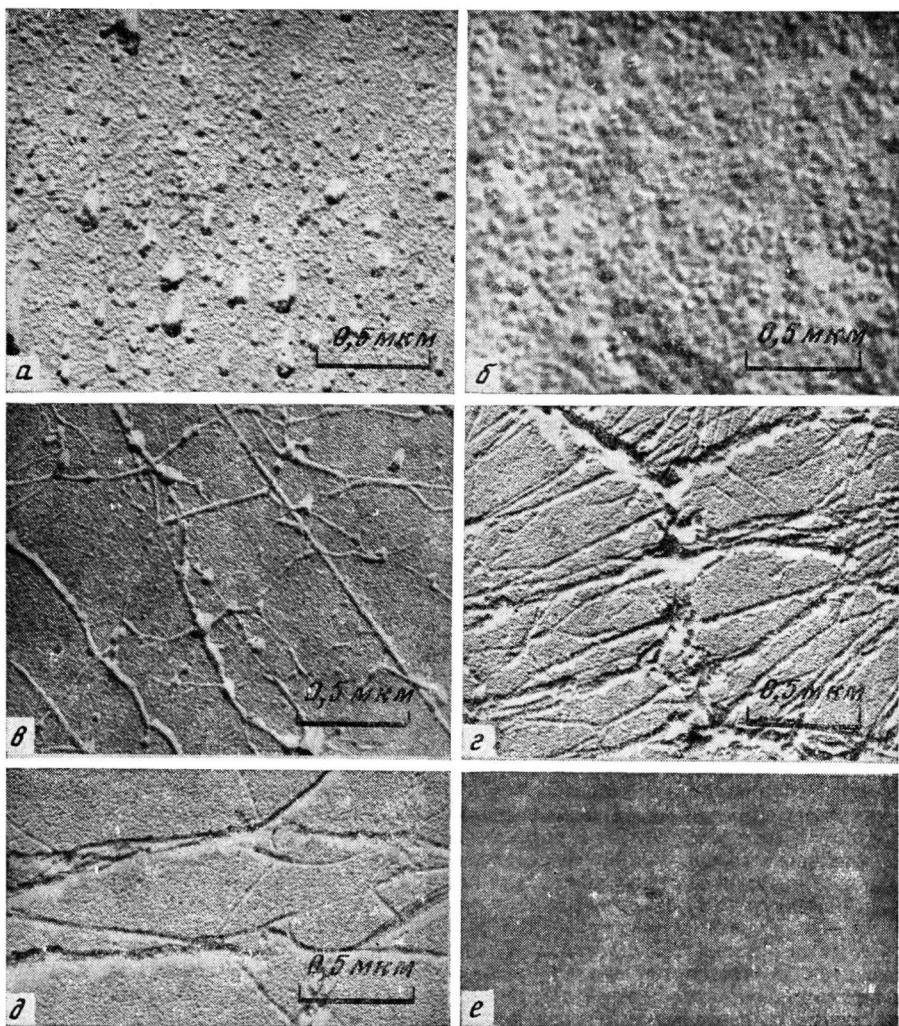


Рис. 1. Электронные микрофотографии растворов ПАК в различных растворителях:

*a* — вода, концентрация 0,001%; *б* — вода, концентрация 13%; *в* — вода : спирт (75 : 25), концентрация 0,001%; *г* — вода : спирт (75 : 25), концентрация 0,1%; *д* — вода : спирт (25 : 75), концентрация 0,001%; *е* — поверхность пленки ПАК после полного испарения растворителя

Следует отметить, что при увеличении концентрации от 0,001 до 13% морфология элементов структуры не меняется для водных растворов ПАК, а увеличивается лишь количество сферических частиц (рис. 1, б). При этом существенной зависимости размеров частиц от концентрации раствора не наблюдалось. При концентрации 13% частицы ПАК склонны к образованию более крупных сферических частиц, а в отдельных случаях — и сетчатых структур, сходных со структурой гелей полимеров. Ранее показано, что эти структуры характерны лишь в начальный момент гелеобразования [13]. Для водно-спиртовых растворов ПАК с ростом концентрации полимера в растворе наблюдается увеличение числа фибриллярных элементов и возрастание их толщины (рис. 1).

Следует обратить внимание на тот факт, что количество структурных элементов, наблюдаемое на микрофотографиях даже при большом разбавлении, очень велико. Это связано с тем, что после лиофильной сушки капли раствора в поле зрения попадают частицы, лежащие на поверхности

пленки-подложки, и частицы, находящиеся в объеме замороженной капли раствора. Таким образом, происходит как бы наложение картин в разных плоскостях объекта.

После высушивания пленок ПАК из водных или водно-спиртовых растворов нами также были изучены поверхности этих пленок методом реплик. Полученные электронно-микроскопические фотографии (рис. 1, e) показывают наличие бесструктурной картины с отдельными включениями, видимо, примесного происхождения, как это часто наблюдается и для других полимеров. Можно предположить, что причиной такой бесструктурной картины, как уже было отмечено выше, является сглаживание поверхности при образовании пленки. Однако поскольку макромолекулы

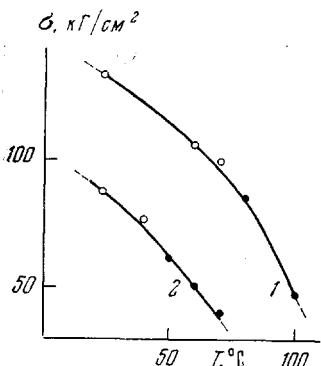


Рис. 2

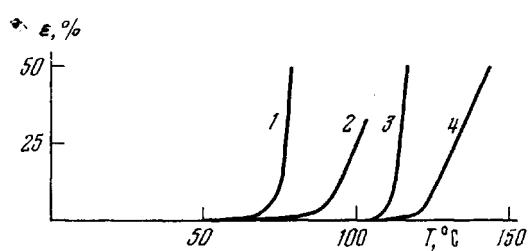


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость предела вынужденной эластичности  $\sigma_{вз}$  (темные точки) и предела хрупкости  $\sigma_{хр}$  (светлые точки) от температуры для образцов ПАК, полученных из водного раствора (1) и 94%-ного спиртового раствора (2)

Рис. 3. Термомеханические кривые для пленок ПАК, полученных из 94%-ного спиртового раствора (1, 2) и водного раствора (3, 4) при напряжениях 99 (1, 3) и 7,2 кг/см (2, 4)

в растворах с разным составом растворяющей смеси имеют неодинаковую конформацию и агрегируются либо в глобуллярные, либо в фибриллоподобные образования, можно ожидать некоторого различия в свойствах полученных из этих растворов пленок.

В связи с этим нами были проведены следующие опыты. Поскольку получение пленок из водно-спиртовой смеси указанного выше состава могло привести к быстрому испарению спирта из системы вследствие того, что смесь была не азеотропной, нами для сравнения были получены пленки из раствора ПАК в воде и в 94%-ном спирте, что соответствует азеотропному составу. Одновременно указанным выше способом был проведен анализ надмолекулярной структуры в этом растворе, который показал аналогичную картину с той, которая получалась при формировании пленки из водно-спиртовых смесей указанных выше составов. Для пленок, полученных из водного и 94%-ного спиртового растворов, были проведены испытания на растяжение в широком интервале температур, а также термомеханический анализ при различных постоянных напряжениях. На рис. 2 показаны температурные зависимости предела хрупкости  $\sigma_{хр}$  и вынужденной эластичности  $\sigma_{вз}$  для обеих пленок. Видно, что для пленки, полученной из водного раствора, эти зависимости лежат выше, чем для пленок, полученных из 94%-ного спиртового раствора. При этом хрупкое разрушение первой пленки наступает при более высокой температуре, чем второй. Это можно объяснить тем, что фибриллизация структурных элементов всегда приводит к снижению температуры хрупкости. На рис. 3 приведены термомеханические кривые пленок, определенные при двух постоянных напряжениях. Хорошо видно, что температуры размягче-

ния пленок, полученных из спиртового раствора, ниже, чем пленок, полученных из водного раствора.

Это можно объяснить тем, что, поскольку размягчение полимера связано с проявлением сегментальной подвижности при нагревании и разрушением межмолекулярных связей в макромолекулах, скрученных в глобулы, такая подвижность может проявиться при более высоких температурах, чем в макромолекулах, имеющих более вытянутую форму. Учитывая, что механические напряжения способствуют разрушению межмолекулярных связей и снижению энергетических барьеров релаксационных процессов, различие в температурах размягчения двух исследуемых типов образцов проявляется еще больше. Повышение температуры размягчения пленок, полученных из водного раствора, приводит к большим значениям предела вынужденной эластичности при равных температурах (рис. 2).

Таким образом, имеется вполне определенная зависимость между механическими свойствами пленок и предысторией их получения.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева, М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., 8, 1742, 1966.
2. В. А. Марихин, I Всесоюзный симпозиум по криогенным методам в электронной микроскопии, Пущино, 1975, стр. 25.
3. Т. М. Бирштейн, В сб. Состояние и роль воды в биологических объектах, «Наука», 1967, стр. 28.
4. М. А. Асаубеков, Изв. АН КазССР, серия химич., 1, 81, 1976.
5. С. И. Сенькович, Е. М. Белавцева, Э. В. Каменская, Ю. А. Клячико, II Всесоюзный симпозиум по криогенным методам препарирования, Пущино, 1977, стр. 54.
6. C. H. Ruscher, J. Polymer Sci., C16, 2923, 1967.
7. Bachmann, W. W. Schmitt, Naturwissenschaften, 58, 217, 1971.
8. A. Gröbe, R. Maron, H. J. Purz, Faserforsch. und Textiltechn., 17, 458, 1966.
9. Е. М. Белавцева, Е. Ф. Титова, Высокомолек. соед., 14, 1659, 1972.
10. T. Nei, In Principles and Techniques of SEM, ed. by M. A. Hayat, v. 1 1974, N. Y., p. 113.
11. M. Čen, V. Marinković, Stärke, 4, 125, 1963.
12. Е. М. Белавцева, Е. Ф. Титова, II Всесоюзный симпозиум по криогенным методам препарирования, Пущино, 1977, стр. 51.
13. E. F. Titova, E. M. Belavtseva, E. E. Braude, V. B. Tolstogusov, Colloid and Polymer Sci., 1974, 252.

---

#### ELECTRONIC MICROSCOPY STUDY OF THE STRUCTURIZATION OF POLYACRYLIC ACID AND MECHANICAL PROPERTIES OF FILMS

*Belavtzeva E. M., Sen'kevitch S. I., Askadskii A. A., Kazantzeva V. V.*

#### Summary

The process of the structurization of polyacrylic acid with molecular mass 1200000 from aqueous and water-alcoholic solutions has been studied. The dependence of the type of the aggregation of macromolecules as the result of the evaporation of the solvent is shown. Mechanical properties of films vary depending on the prehistory of their formation. The expedience of the study of the supermolecular structure in amorphous polymers on the stage of the formation of samples from solution is concluded, as the replicas of the films surface show often the nonstructurated picture.

---