

УДК 541.64:539.2

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖЕСТКОЦЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ КРИОЛИЗА

*Попова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н.,  
Гуль В. Е.*

Приведены результаты исследований влияния криолиза на надмолекулярную организацию жесткоцепного полимера на примере ПВС. Установлено существенное влияние криолиза на характер формирующихся надмолекулярных образований. Показано, что варьируя концентрации акцепторов свободных радикалов, вводимых в криолизуемые пленкообразующие растворы, можно регулировать степень поперечного сшивания криолизованного полимера. Определены структурные параметры сетки ПВС, образующейся в результате криолиза в присутствии акцепторов свободных радикалов в зависимости от концентрации последних.

Известно, что при криолитическом воздействии на растворы полимеров происходит изменение свойств криолизуемой системы [1, 2]. При пленкообразовании из водных растворов ПВС при  $-18^{\circ}$  в результате одновременно протекающих процессов деструкции и структурирования происходит модификация полимера [3, 4]. Исследования влияния криолиза на структуру жесткоцепных полимеров показали, что в зависимости от времени криолиза превалируют на начальных стадиях процессы деструкции, а затем — структурирования. Вследствие этого изменяются структурные параметры образующейся сетки полимера [3], и в конечном счете криолизованный полимер теряет растворимость. Было показано [4], что криолитические процессы, дающие указанный эффект, имеют радикальный характер. Мы предположили, что, изменяя продолжительность криолиза или вводя различные количества акцепторов свободных радикалов, можно регулировать степень сшивания жесткоцепных полимеров. Управление сшиванием таких объектов, как ПВС, представляет существенный интерес. При этом следует ожидать, что происходящие при замораживании системы в процессе пленкообразования химические превращения, приводящие к изменению структуры полимера на молекулярном уровне, вызовут изменение и надмолекулярной организации полимера. Таким образом, свойства конечного продукта будут определяться совокупными изменениями структуры на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение возможности регулирования степени сшивания полимера при криолизе и выяснение влияния криолиза на надмолекулярную структуру ПВС.

Объектами исследования служили пленки, сформированные из водного раствора 10%-ной концентрации ПВС марки 7/2 (ГОСТ 10779-69), из водных 10%-ных растворов ПВС, содержащих различные концентрации свободных стабильных радикалов ( $10^{19}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{10}$ ,  $10^5$  спин/ $\text{см}^3$ ).

Пленкообразование проводили при  $20^{\circ}$  (контроль) и  $-18^{\circ}$  в отсутствие свободных радикалов (в течение 1–10 сут) и с введенными радикалами (в течение 7 сут, так как ранее [3] было показано, что в течение этого времени максимально протекают процессы деструкции и структурирования). Скорость замораживания при криоформировании пленок составляла 0,02 град/с. Остаточную влагу из пленок, криолизованных разное время, удаляли лиофильной сушкой.

В качестве объектов электронно-микроскопических исследований использовали образцы, препарированные из разбавленного до концентрации 0,01%-ного водного раствора ПВС. Каплю раствора наносили на медные сетки с различными подложками (для исключения влияния подложки). Высушивание проводили по режиму получения пленок. Препарированные образцы оттеняли палладием и сразу же просматривали в электронном микроскопе марки «Tesla-613» при прямом увеличении  $\times 64\,000$ . Нами установлено, что надмолекулярные структуры в тонких пленках и в пленках, сформированных из 10%-ных растворов ПВС (образцы препарировали снятием реплик со сколов), идентичны (рис. 1).

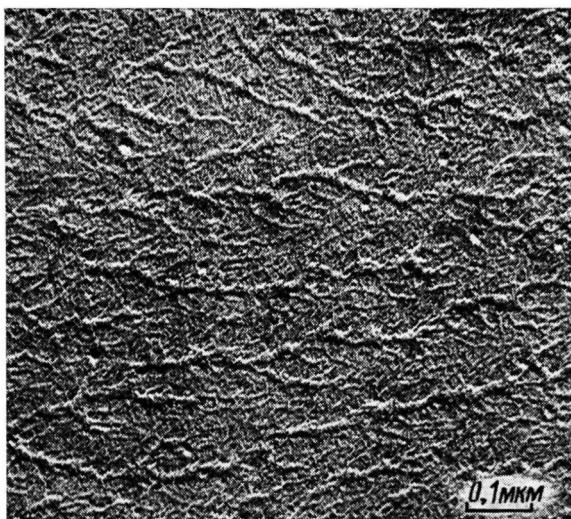


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография поверхности скола пленки ПВС, сформированной при  $20^\circ$

Данные исследований методом электронной микроскопии представлены на рис. 2.

При рассмотрении электронно-микроскопических фотографий видно, что для образца *a*, полученного из раствора ПВС при  $20^\circ$ , характерно образование агрегатов в виде хорошо оформленных тонких фибрилл размером 0,3 мкм, образованных жесткими цепями ПВС. Известно, что при данных условиях формирования в пленках возникает сильное межмолекулярное взаимодействие, которое способствует образованию фибриллярной структуры [5, 6].

Анализируя электронные микрофотографии рис. 2 (*b* – *г*) образцов, сформированных из раствора ПВС той же концентрации, но при температуре  $-18^\circ$  в течение 2(*b*), 7(*в*) и 10 сут (*г*), можно отметить, что фибриллярная структура сохраняется, как и для образца *a*, однако характер структурообразования меняется. Так, для образцов *b* – *г* характерно образование отчетливо выраженных пространственных сетчатых структур, состоящих из фибрилл. По-видимому, такое отличие структуры криолизованных образцов ПВС от структуры некриолизованного полимера связано с температурой формирования, обеспечивающей развитие криолиза. Фотоснимок образца *г*, полученного при  $-18^\circ$  в течение 10 сут, иллюстрирует образование неоднородной «сетчатой» структуры, состоящей из более мелких анизодиаметрических структурных элементов с неупорядоченным взаиморасположением (без определенной направленности).

Сравнение микрофотографий образцов, криолизованных разное время (рис. 2, *b* – *г*), показало, что структура образцов зависит от длительности криолиза. Так, для фибриллярной структуры образца *b* характерно, что отрезки между «узлами фибриллярной сетки» значительно больше, чем для образца *г*. Такое различие, по-видимому, обусловлено тем, что в полимере, криолизованном в течение 2 сут, преобладают процессы деструкции и химическое спшивание развито меньше ( $p_c=31$ ,  $q_c=18$ ), чем в ПВС, криолизованном в течение 10 сут, где превалируют процессы структурирования ( $q_c=16$ ,  $p_c=10$ ) и степень спшивания максимальна. Поэтому возможность образования упорядоченных структур и более плотная их упаковка характерны для образца *b*, т. е. при малом времени замораживания, малой степени спшивания макромолекулярных цепей и меньшей неоднородности сетки.

Изменение надмолекулярной структуры ПВС можно объяснить, учитывая особенности действия отрицательной температуры; при охлаждении (замораживании) системы, по-видимому, происходит распад ее на две фазы: образуется «ячеистый» каркас полимера и почти чистый растворитель, распределенный в нем в виде капель. Рост кристаллов растворителя

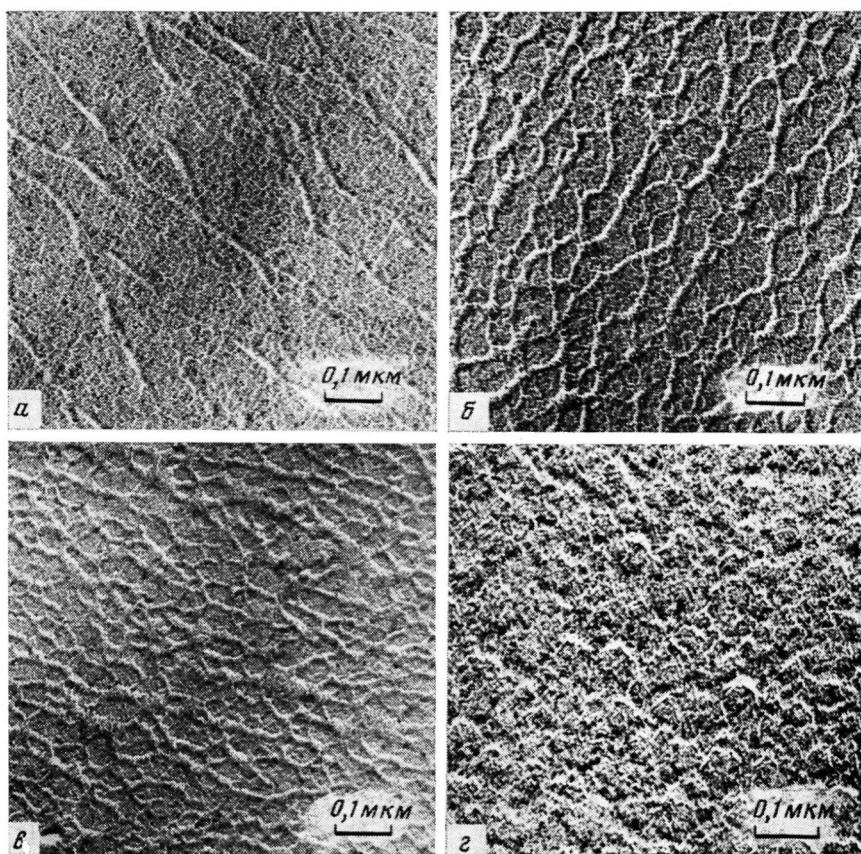


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии пленок ПВС, препарированных из водных растворов полимера ( $\times 64\,000$ ) при  $20^{\circ}$  (а) и  $-18^{\circ}$  в течение 2 (б), 7 (в) и 10 сут (г)

(воды) внутри геля и возникновение в результате огромных напряжений в системе способствует сближению макромолекул, вплоть до образования «лент». Экспериментальный факт наличия «фибриллярной сетки» (рис. 2, б — г) можно, вероятно, истолковать как признак структурирования на надмолекулярном уровне. При этом, чем глубже (по времени) протекают криолитические превращения в результате рекристаллизации льда, тем более плотная формируется сетка.

В результате роста кристаллов льда происходят процессы криокрекинга полимера, что приводит к образованию активных частиц, которые в свою очередь взаимодействуют между собой в сближенных участках. Результатом такого взаимодействия является образование поперечных химических связей, разветвленных цепей полимера, в значительной степени осложняющих формирование упорядоченных структур. Появление разветвленных цепей ПВС (неоднородность строения сетки), вероятно, сказывается на увеличении числа «проходных цепей» в межфибриллярных областях, что приводит к уменьшению плотности упаковки его цепей и к нарушению упорядоченности расположения макромолекул [7]. Помимо сказанного снижению степени упорядоченности фибрилл в какой-то мере способствует сам факт формирования структур пленок при низкой температуре, когда затруднена подвижность цепей полимера.

Нарушение регулярности расположения элементов структуры полимера, подвергнутого криолизу, и снижение плотности его упаковки подтверждают данные измерений плотности пленок.

Исследование плотности пленок при  $20^{\circ}$  методом градиентных труб в смесях растворителей толуол, ацетон, четыреххлористый углерод, показало, что плотность пленки, сформированной при  $20^{\circ}$  ( $1,36 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>), значи-

тельно большие плотности пленки, полученной при  $-18^{\circ}$  в течение 10 сут ( $0,8 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>). Учитывая, что плотность полностью аморфного ПВС равна  $1,26 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>, столь малую величину плотности пленки, полученной криоформированием можно объяснить, по-видимому, не только аморфизацией структуры полимера, но и неоднородностью структуры материала, связанной с протеканием процесса пленкообразования через стадию студня.

Обнаружение изменений в надмолекулярной организации ПВС в зависимости от температуры и длительности низкотемпературного воздействия на систему, выявление зависимости морфологии надмолекулярных структур от условий их формирования свидетельствуют о возможности регулирования структуры полимерного материала, а следовательно, и его свойств.

Однако регулирование структуры полимера возможно не только изменением времени пленкообразования при низкой температуре, но и непосредственно управлением протекающими при криолизе процессами, которые имеют радикальный характер [4].

#### Изменение структурных параметров сетки ПВС, образовавшейся в процессе криолиза в присутствии акцепторов радикалов

Концентрация вводимых нитроксильных радикалов, спин/см <sup>3</sup>	Индекс сшивания, $\gamma$	Число активных цепей сетки $1/M_{c_a} \cdot 10^{10}$	Число спищих молекул $1/M_{n_T} \cdot 10^{10}$	Число актов деструкции	Число актов сшивания
		моль/м <sup>3</sup>	моль/м <sup>3</sup>		
В отсутствие радикалов	1,26	0,9300	6,40	20	27
$10^5$	1,36	0,3650	2,02	11	16
$10^{10}$	1,40	0,3570	1,18	10	15
$10^{15}$	1,27	0,1770	1,00	5	8
$10^{19}$	1,54	0,0097	0,47	2	4

Примечание. Точность определения  $\gamma \pm 0,03$ ;  $1/M_{c_a} \pm 0,05$ ;  $1/M_{n_T} \pm 0,05$ .

Для изучения возможности регулирования степени поперечного сшивания ПВС вводили в криолизуемые растворы полимера акцепторы свободных стабильных радикалов (нитроксильное соединение). Методом золь-гель-анализа определяли структурные параметры сетки ПВС, образующейся при криолизе его водных растворов в присутствии разных количеств акцепторов свободных радикалов (таблица).

Как видно из таблицы, в зависимости от концентрации низкомолекулярных нитроксильных радикалов, вводимых в криолизуемые растворы, происходит значительное изменение структурных параметров формирующейся сетки ПВС.

Максимальным числом активных цепей сетки ( $0,36 \cdot 10^{-10}$  моль/м<sup>3</sup>) обладают образцы с минимальным количеством введенных радикалов ( $10^5$  спин/см<sup>3</sup>), в то время как пленки, полученные из растворов с максимальной концентрацией нитроксильных радикалов  $10^{19}$  спин/см<sup>3</sup>, характеризуются более низким значением числа активных цепей сетки ( $0,0097 \cdot 10^{-10}$  моль/м<sup>3</sup>).

Анализируя зависимость, представленную на рис. 3, можно отметить, что число спищих цепей сетки (параметр наиболее чувствительный к протеканию деструктивных процессов) также меняется в зависимости от концентрации вводимых нитроксильных радикалов. Так, значение числа спищих цепей сетки ПВС, образующейся при криолизе системы в отсутствие акцепторов радикалов, составляет  $6,40 \cdot 10^{-10}$  молей/м<sup>3</sup>. При введении даже незначительного количества нитроксильных радикалов ( $10^5$  спин/см<sup>3</sup>) величина спищих цепей сетки ПВС уменьшается до  $2,02 \cdot 10^{-10}$  молей/м<sup>3</sup>. При этом с увеличением концентрации акцепторов радикалов до  $10^{19}$  спин/см<sup>3</sup> наблюдается дальнейшее уменьшение числа спищих молекул до  $0,47 \cdot 10^{-10}$  молей/м<sup>3</sup>.

Ввиду того, что при исследовании зависимости изменения структурных параметров сетки ПВС от количества вводимых нитроксильных радикалов

время воздействия низкой температуры задавалось одно и то же (7 сут — время, за которое, как показано в работе [3], максимально протекают криолитические превращения), различие в указанных характеристиках связано, вероятно, с влиянием акцепторов свободных радикалов на интенсивность криолитических процессов.

Естественно, что наблюдаемое существенно регулируемое изменение степени поперечного спшивания полимера при криолизе должно сказываться на его свойствах, например на растворимости. Исследования растворимости пленок ПВС, проводимые в дистиллированной воде при 90°, привели к следующим результатам: при концентрации введенных нитроксильных радикалов  $10^{19}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{10}$ ,  $10^5$  спин/ $\text{см}^3$  время растворения составляет 3, 5, 15, 30 мин соответственно.

Важно отметить, что пленки, сформированные при  $-18^\circ$  в отсутствие нитроксильных радикалов, при этой температуре не растворяются.

Уменьшение интенсивности криолитических процессов вследствие присутствия в криолизуемой системе полимер — растворитель нитроксильных акцепторов радикалов связано с эффективным взаимодействием их с образующимися макрорадикалами: чем больше количество введенных акцепторов радикалов, тем значительнее их ингибирующее действие. Это ведет к затуханию криолитических процессов, их менее интенсивному протеканию.

Ввиду того, что низкомолекулярные нитроксильные радикалы являются более подвижными по сравнению с образующимися макрорадикалами, вероятность взаимодействия между последними почти исключена. Каждый акт деструкции, приводящий к образованию макрорадикалов ПВС, ведет не к их накоплению или взаимодействию, а заканчивается взаимодействием макрорадикала с нитроксильным радикалом. Этим объясняется снижение концентрации спищих цепей сетки полимера, образующейся в присутствии даже небольших количеств акцепторов свободных радикалов ( $1/M_{n_\tau} = 0,365 \cdot 10^{-10}$  молей/ $\text{м}^3$ ), по сравнению с этими же структурными параметрами для полимера, подвергнутого криолизу в отсутствие нитроксильных радикалов ( $1/M_{n_\tau} = 0,93 \cdot 10^{-10}$  молей/ $\text{м}^3$ ).

Определение количества актов деструкции и структурирования для пленок, сформированных при  $-18^\circ$  из водных растворов ПВС в присутствии нитроксильных радикалов, свидетельствует о менее интенсивном протекании криолитических процессов. Число актов деструкции для пленок, полученных без участия акцепторов радикалов, равно 27, в то время как для пленок, сформированных из растворов полимера со стабильными свободными радикалами в количествах  $10^5$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{15}$ ,  $10^{19}$  спин/ $\text{см}^3$ , число актов деструкции составляет 16, 15, 8 и 4 соответственно. Подобная зависимость наблюдается и для актов спшивания: 11, 10, 5, 2; для пленок, полученных в отсутствие нитроксильных акцепторов радикалов, указанная величина составляет 20.

Затухание криолитических процессов вследствие присутствия в криолизуемой системе нитроксильных радикалов связано, вероятно, с тем, что количество возникающих при криолизе макрорадикалов полимера — активных криолизатов, вносящих свой вклад в деструкцию, уменьшается и тем в большей степени, чем больше количество нитроксильных радикалов, взаимодействующих с активными макрорадикалами полимера. Все это ведет как к затуханию криолитических процессов (их менее активному протеканию), так и к снижению степени спшивания криолизованного полимера.

Электронно-микроскопические исследования морфологии надмолекулярных образований образцов, препарированных из водных растворов ПВС

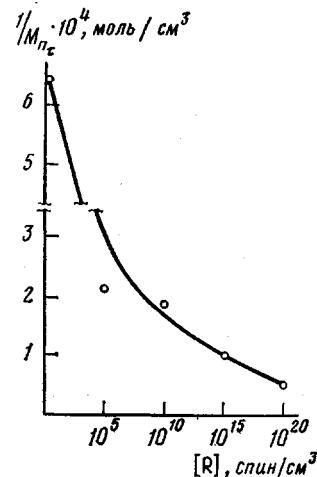


Рис. 3. Изменение числа спищих при криолизе молекул ПВС в зависимости от концентрации введенных акцепторов радикалов

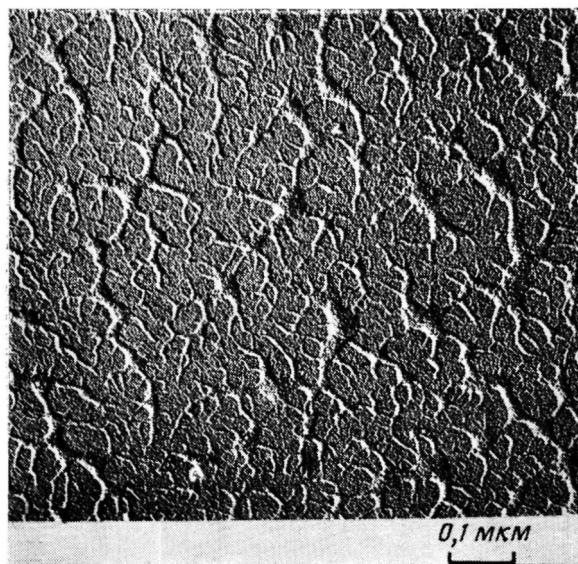


Рис. 4. Электронно-микроскопическая фотография пленки ПВС, сформированной при  $-48^{\circ}$  в течение 7 сут из водного раствора полимера в присутствии акцепторов радикалов ( $10^{10}$  спин/ $\text{см}^3$ )

в присутствии акцепторов радикалов, свидетельствуют о значительном изменении характера структурообразования — вместо характерной для криолизованных образцов «фибриллярной сетки» (рис. 2, в), образуются разнозненные надмолекулярные структуры (рис. 4).

Особенность морфологии надмолекулярной структуры образцов, полученных криоформированием в присутствии акцепторов радикалов, обусловлена, по-видимому, тем, что введение последних в криолизуемую систему приводит к затуханию механохимических превращений. Это сказывается на изменении структуры полимера на молекулярном уровне; образование незначительного количества поперечных связей и меньшая разветвленность цепей способствует образованию наблюдаемых структур.

Таким образом, установлена возможность регулирования структуры жесткоцепного полимера ПВС путем изменения как степени поперечного спшивания, так и надмолекулярной структуры. Регулирование структуры ПВС достигается как изменением времени криолитического воздействия на его водные растворы в процессе пленкообразования при  $-48^{\circ}$ , так и управлением криолитическими превращениями за счет введения в указанные растворы различных количеств стабильных свободных радикалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Докл. АН СССР, т. 110, № 3, с. 401.
2. Кухарчик М. М., Барамбай Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 12, № 11, с. 843.
3. Гуль В. Е., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Ермакова Е. В., Быкова Л. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 118.
4. Гуль В. Е., Ермакова Е. В., Булатникова Л. И., Беляцкая О. Н., Вассерман А. М., Пенская Е. А., Соловьев А. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 43.
5. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 236 с.
6. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, с. 1154.
7. Липатов Ю. С., Безрук Л. И. Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 13, с. 46.

Московский технологический  
институт мясной и молочной  
промышленности

Поступила в редакцию  
30.X.1980

**REGULATION OF THE STRUCTURE OF RIGID POLYMERS  
IN THE PROCESS OF CRYOLYSIS**

*Popova Ye. V., Bulatnikova L. I., Belyatskaya O. N.,  
Gul' V. Ye.*

**S u m m a r y**

The influence of cryolysis on the supermolecular organization of rigid polymer has been studied for PVAI as an example. The essential effect of cryolysis on the type of supermolecular structures was found. The possibility to regulate the degree of cross-linking of cryolysed polymer by the variation of the concentration of acceptors of free radicals introduced into cryolysed film-forming solutions was shown. The structural parameters of PVAI network formed as a result of cryolysis in the presence of acceptors of free radicals as functions of their concentration were determined.