

УДК 541.6;541.64

РОЛЬ СТРУКТУРНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ *

В. А. Каргин

Мы все привыкли связывать свойства полимеров, в первую очередь, с химическим составом, строением и размером их молекул. Однако обнаружение структур в самых разнообразных полимерах заставляет обращать все большее внимание не только на сами молекулы полимеров, но и на их взаимное расположение и упаковку. Роль структур в формировании свойств оказывается для полимеров нередко столь же значительной, как для металлов, силикатов и других тел.

Несмотря на очень большое разнообразие морфологических форм, сейчас можно выделить основные типы структурных образований в полимерах как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях.

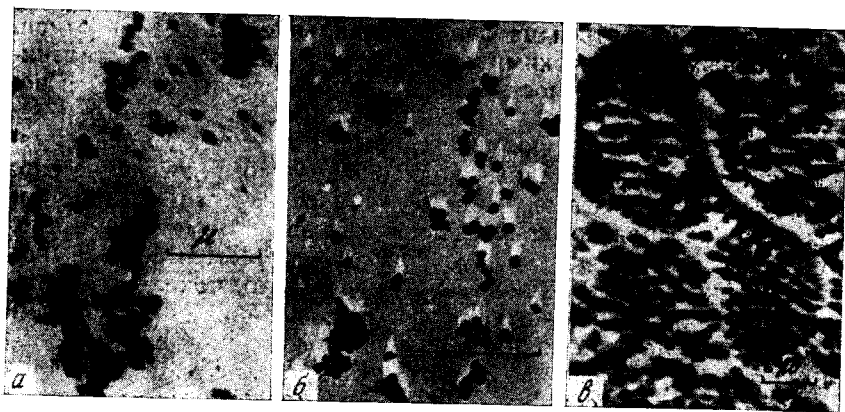


Рис. 1. Глобулярные структуры: а — полиакриловой кислоты, б — полихлорвинила, в — фторкаучука типа СКФ-26

Простейшим типом являются глобулярные структуры, состоящие из одной или многих полимерных молекул, свернутых в сферические частицы. Этот тип структур характерен для аморфных полимеров в стеклообразном состоянии (хотя практически любой полимер может быть получен в виде аморфных глобул). Образование глобул сопровождается утратой значительной части свойств, присущих линейным молекулам, и глобулярные полимеры, как правило, хрупки и разрушаются при ударе. Редко, но глобулярные структуры могут существовать и в эластических полимерах. В этом случае глобулы разворачиваются при деформации, и такие полимеры обладают эластическими свойствами, но пониженной прочностью.

* Доклад на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии в Праге, 1965 г.

Таким образом, этот тип структур неблагоприятен для формирования высоких механических свойств. На рис. 1 приведены типичные глобулярные структуры полиакриловой кислоты, полихлорвинила и фторкаучука. Механизм образования подобных структур был доложен мной на полимерном симпозиуме в Висбадене и описан в ряде работ¹⁻⁷.

При увеличении жесткости молекулярных цепей или уменьшении внутримолекулярного взаимодействия возникает тип структур, образуемый выпрямленными цепями, но агрегированными в пачки. Эти структурные образования состоят из десятков и сотен цепей и являются простейшими структурными единицами, из которых возникают все последующие типы структур. В аморфных стеклах возникают длинные и тонкие пачки цепей, которые в результате последующей агрегации могут образовывать дендриты регулярных форм и очень больших размеров — в сотни микрон. Этот тип линейных аморфных структур дан на рис. 2 на примере Na-соли полиакриловой кислоты, пачек и дендритов сополимера акриловой кислоты и диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты^{2, 8}.

В эластическом состоянии в аморфных полимерах возникает другой также очень типичный вид структур — полосатые структуры, состоящие из образованных уже значительно больших размеров. Эти структуры характерны для почти любого полимера в эластическом состоянии, из-за экспериментальных трудностей они были обнаружены сравнительно недавно. На рис. 3 в качестве примеров приведены структуры натурального каучука в аморфном состоянии, сополимера бутадиена и стирола и винилкаприлата⁹⁻¹¹. Эти полосатые структуры являются, по-видимому, уже вторичными образованиями. При получении препаратов для электрономикроскопического наблюдения при очень низких температурах или при самых начальных стадиях кристаллизации можно видеть образование и простейших фибриллярных структур в каучуках (рис. 4).

В кристаллических полимерах простейшими структурными образованиями, так же как и в аморфных, являются пачки цепей. На рис. 5 приведены примеры таких образований в полипропилене, сополимерном полиамиде и полиэтилене¹². Дальнейшее соединение их в более сложные образования может идти по двум различным механизмам: или они складываются в плоскости по известному механизму, впервые обнаруженному Келлером¹³, и из этих плоскостей уже строятся сферолиты и единичные кристаллы, или же они объединяются в более крупные линейные образования, фибриллы, агрегирующие далее с образованием также сферолитов и единичных кристаллов. На рис. 6 приведены типич-



Рис. 2. Фибриллярные структуры аморфных полимеров: а — пачки натриевой соли полиакриловой кислоты, б — пачки, в — дендриты сополимера акриловой кислоты и диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты

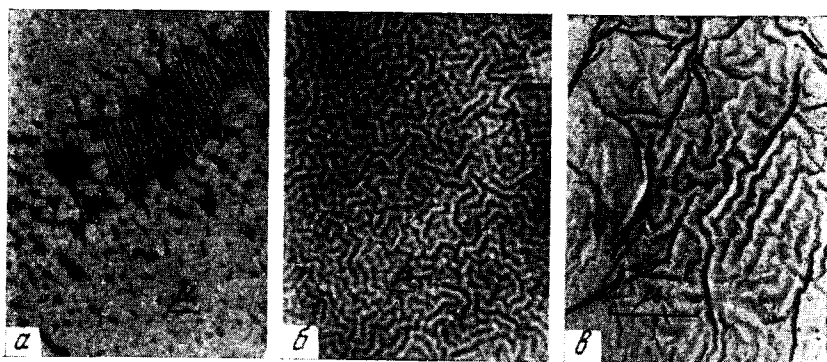


Рис. 3. Полосатые структуры: *а* — натурального каучука, *б* — бутадиен-стирольного каучука, *в* — винилкаприлата

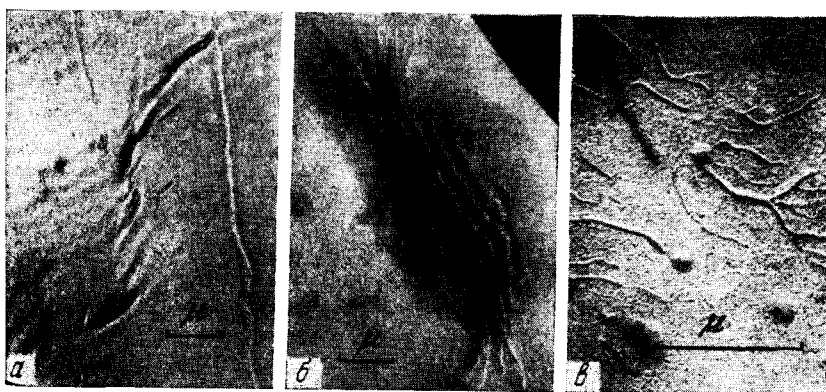


Рис. 4. Простейшие фибриллярные структуры в каучуках, возникающие при кристаллизации (*а*, *б*) и при низких температурах (*в*)

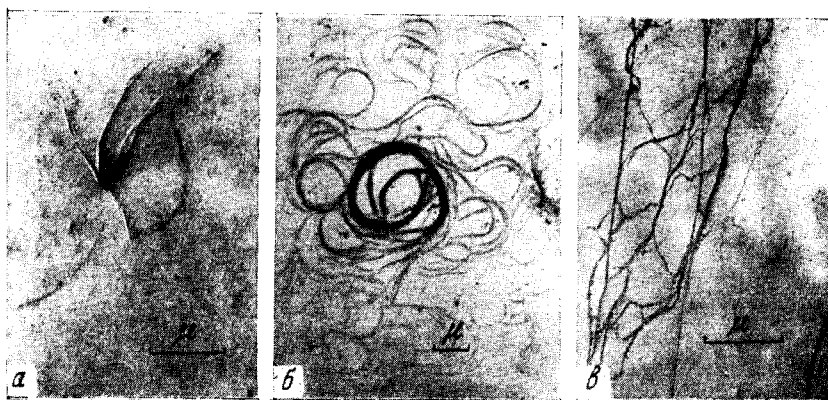


Рис. 5. Пачечные структуры в кристаллических полимерах: *а* — в полипропилене, *б* — сополимерном полиамиде, *в* — полиэтилене

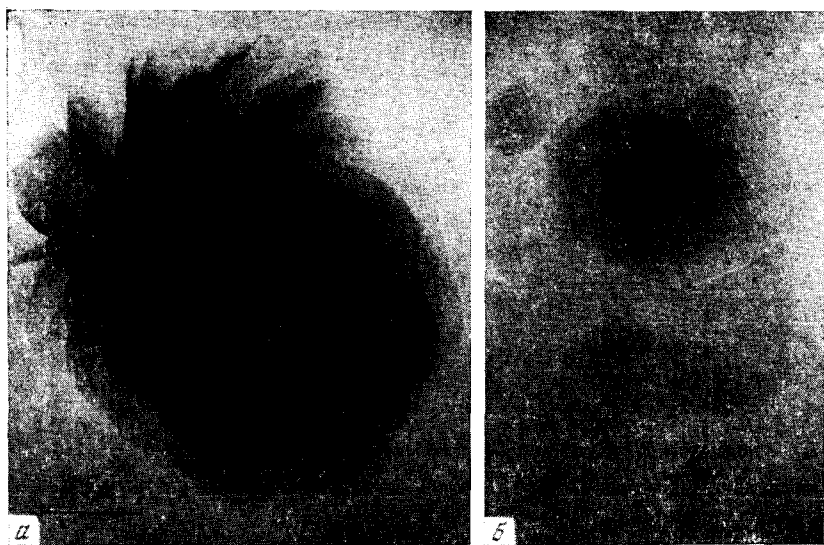


Рис. 6. Сферолит (а) и кристаллы (б) пластинчатого типа изотактического полистирола

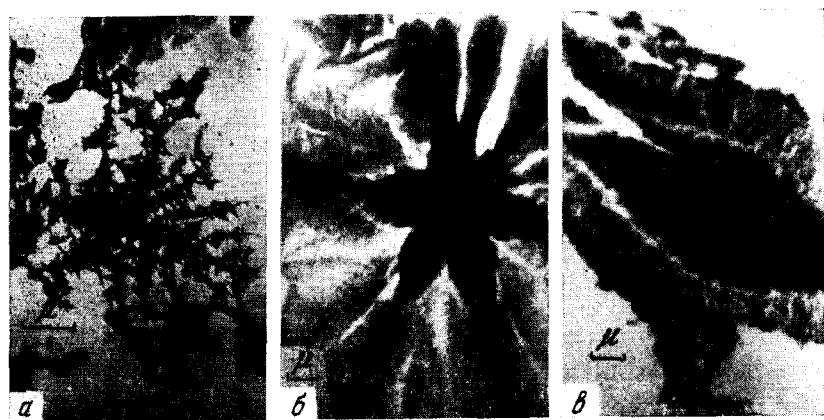


Рис. 7. Сферолиты (а, б) и кристаллы (в) полипропилена фибриллярного строения

ные сферолиты и кристаллы пластинчатого типа на примере изотактического полистирола¹⁴. Образования этого типа прекрасно изучены на полиэтилене. На рис. 7 приведены также типичные образования фибриллярного типа на примере сферолитов и кристаллов полипропилена¹⁵.

Таким образом, при всем громадном разнообразии структурных форм в полимерах, можно выделить очень отчетливо четыре основных типа структур: глобулярные, обычно возникающие в аморфных полимерах, получаемых поликонденсацией; полосатые структуры, типичные для всех полимеров в эластическом состоянии (каучуки); фибриллярные структуры, характерные для хорошо упорядоченных аморфных полимеризационных полимеров и самых начальных стадий кристаллизации; и наконец, крупные структурные образования в кристаллических полимерах — сферолиты и кристаллы. На рис. 8 приведены характерные четыре типа полимерных структур¹⁶.

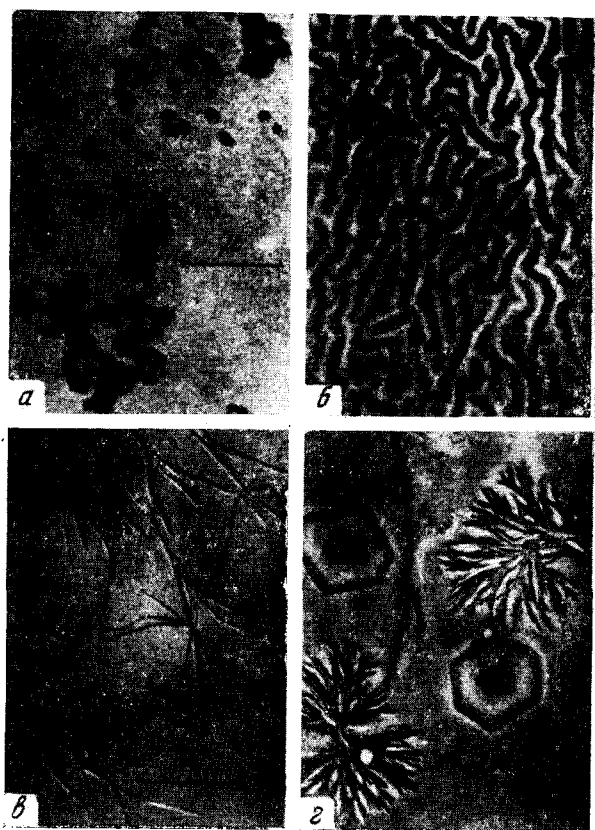


Рис. 8. Четыре основные структурные формы, наблюдаемые в полимерах: *а* — глобулярные структуры полиакриловой кислоты, *б* — полосатые структуры в аморфном бутадиен-стирольном каучуке, *в* — фибриллярные структуры полипропилена, *г* — сферолиты и кристаллы изотактического полибутилена

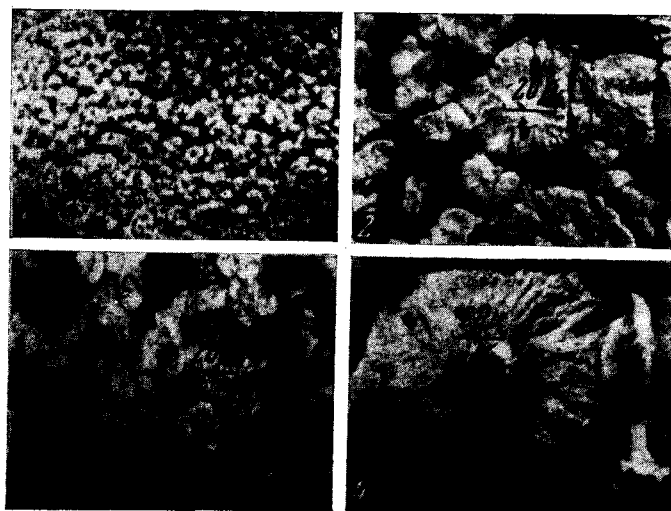


Рис. 9. Сферолитные структуры разного размера в гуттаперче

Сейчас уже можно с уверенностью сказать, что образование глобулярных и крупно-кристаллических структур неблагоприятно отражается на формировании хороших механических свойств. Сворачивание линейных цепей в глобулы ведет обычно к потере упругих свойств, а механическая неоднородность крупно-кристаллических полимеров легко приводит к возникновению трещин и преждевременному разрушению. Всегда благоприятно образование простых фибриллярных структур. Полосатые структуры еще мало изучены, но,

по-видимому, занимают промежуточное положение. Следовательно, как уменьшение размеров крупно-кристаллических образований, так и разворачивание глобул и перевод их в линейные образования должны приводить к повышению механических свойств.

Влияние размеров кристаллических образований можно показать на примере гуттаперчи. Изменяя термические условия кристаллизации, можно легко изменять и размеры возникающих сферолитов. На рис. 9 приведены микроскопические снимки образцов гуттаперчи со сферолитами разного размера, на рис. 10 —

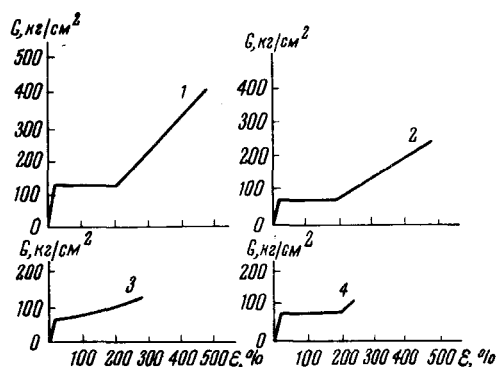


Рис. 10. Кривые зависимости напряжения от деформации при растяжении образцов гуттаперчи, структура которых приведена на рис. 9

кривые зависимости напряжения от деформации при растяжении этих же образцов. Мы видим, что уменьшая только размеры сферолитов, можно в несколько раз увеличить разрывную прочность и разрывное удлинение¹⁷⁻²⁰.

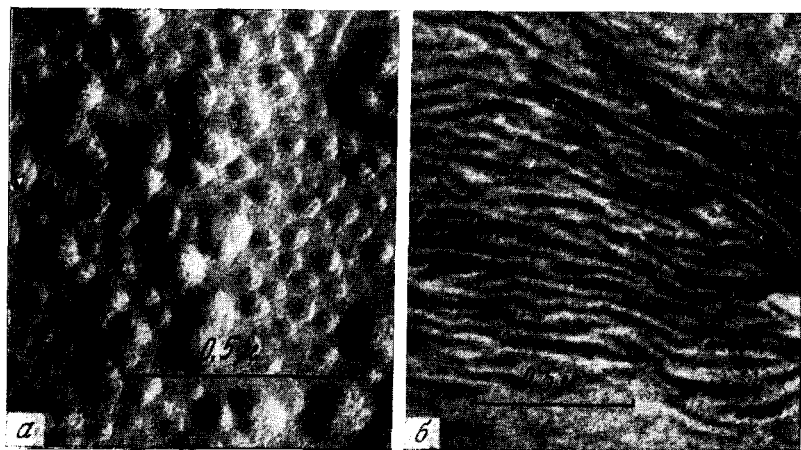


Рис. 11. Глобулярные (а) и фибриллярные (б) структуры полиэфира изофталевой кислоты и фенолфталеина

Меняя условия синтеза, Слонимскому удалось превратить глобулярную форму полиэфира изофталевой кислоты и фенолфталеина в фибриллярную форму, что привело соответственно и к значительному изменению механических свойств²¹. На рис. 11 и в таблице приведены соответ-

ственно микрофотографии структур и механические характеристики линейного и глобулярного полиэфиров. На этих примерах видно, насколько существенным может быть влияние структуры на формирование механических свойств, и сколь важно располагать методами регулирования структур¹⁷⁻²¹.

Свойства полиэфира изофталевой кислоты и фенолфталеина, имеющего глобулярную и фибриллярную структуру

Свойства	Глобулярный	Фибриллярный	Свойства	Глобулярный	Фибриллярный
Молекулярный вес	28 000	28 000	Удлинение при разрыве, %	10—20	50—80
Температура размягчения, °С	270	290	Удельная ударная вязкость, кгсм/см ²	2—3	6—10
Прочность на разрыв, кг/см ²	640	740			

Быть может, наиболее простой задачей в этой области является регулирование размеров крупно-кристаллических образований — сферолитов. Сферолитные структуры типичны для большинства хорошо кристаллизующихся полимеров, и сейчас существует уже несколько приемов такого регулирования. В первую очередь нужно упомянуть введение искусственных зародышей кристаллизации, являющихся центрами образования сферолитов. Естественно, чем больше введено таких центров, тем меньше будет размер каждого сферолита. Размеры сферолитов можно изменять и термической обработкой расплавов, также изменяющей количество естественных зародышей. Но в этом случае возможны явления рекристаллизации, а следовательно, и старения полимерного материала. Искусственные зародыши дают возможность не только изменять размеры структурных образований, но и сохранять их, тем самым увеличивая стабильность материала²²⁻²⁵.

В качестве примера действия искусственных зародышей на рис. 12 и 13 приведены последовательно структуры и кривые деформации изотактического полистирола чистого и в

присутствии частиц индиго, служащих зародышами. Аналогично ведут себя многие, а быть может и все кристаллизующиеся полимеры, способные к образованию крупных структур²⁴.

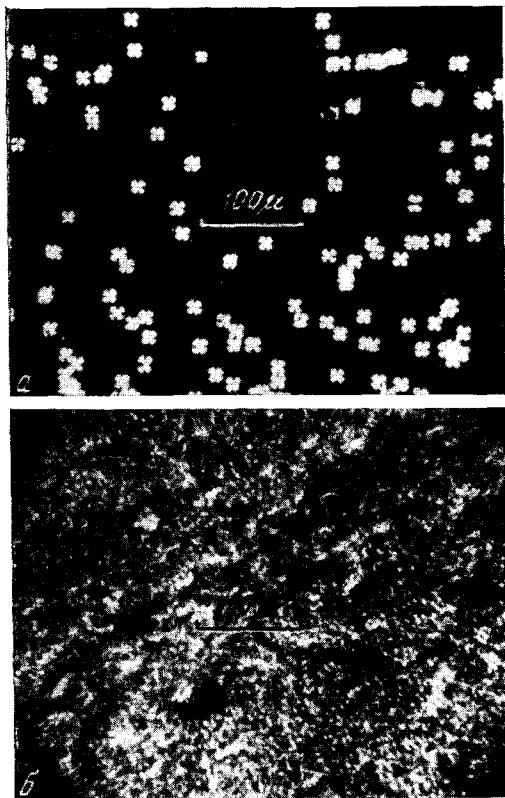


Рис. 12. Строение образцов изотактического полистирола: а — чистого и б — с добавкой индиго

Изменять размеры структурных образований, а следовательно, и свойства можно и вводя низкомолекулярные соединения, играющие роль поверхностно-активных веществ. Сорбируясь на поверхности структурных образований, они изменяют их размеры и форму подобно тому, как это хорошо известно для кристаллов низкомолекулярных веществ. На рис. 14 приведены снимки сферолитов полиамида 66 в присутствии и в отсутствие 1,4-димезидиноантрахинона. Мы вновь видим резкое изменение структуры, также сопровождающееся изменением свойств²⁶. Однако нельзя забывать, что низкомолекулярные вещества, введенные в кристаллические полимеры, могут производить и совсем иное действие, особенно при введении сравнительно больших количеств. Распределяясь на границах раздела простейших структурных образований, например, пачек цепей или фибрилл, они увеличивают их подвижность и облегчают возникновение крупных структур. На рис. 15 приведены снимки структур изотактического полистирола чистого и содержащего 20 об. % хлористого цетила. В результате возникают крупные сферолиты, и образец становится непрочным и хрупким. Вот почему зачастую попытки пластификации кристаллических полимеров обычными пластификаторами приводят вместо ожидаемых к совершенно обратным результатам — возникновению хрупкости в пластифицируемых образцах²⁷.

Я хочу напомнить о прививке полимеров, как одном из приемов регулирования структур, о котором я сообщал на предыдущем симпозиуме в Париже²⁸. Прививка любого иного полимера, как правило, затрудняет образование высших структур, и в то же время не препятствует развитию структур более простых и благоприятных для формирования нужных механических свойств. Я ограничусь лишь напоминанием и не буду говорить об этом более подробно.

До сих пор я упоминал только о физических приемах воздействия на процессы создания структур. Конечно, полный переход от наиболее неупорядоченных до самых совершенных структур может быть достигнут при изменении строения самих полимерных цепей, и я коснусь этого в конце моего сообщения.

До сих пор я говорил об изотропных структурах. Однако и в природе и в технике громадную роль играют анизотропные полимерные образования — волокна и волокнистые материалы. Большинство искусственных волокон получают растяжением исходных изотропных или почти изотропных волокон. При всем своеобразии ориентированных структур весьма важно знать, существуют ли связи между структурой, а следовательно, и свойствами ориентированных волокон, и структурой того исходного материала, в результате растяжения которого получается волокно. Ориентация, особенно в кристаллических полимерах, обычно

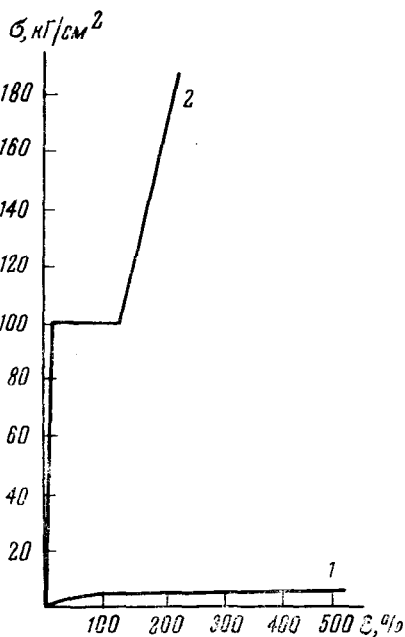


Рис. 13. Кривые деформации при растяжении образцов при 110°C: 1 — чистого изотактического полистирола; 2 — изотактического полистирола с добавкой индиго

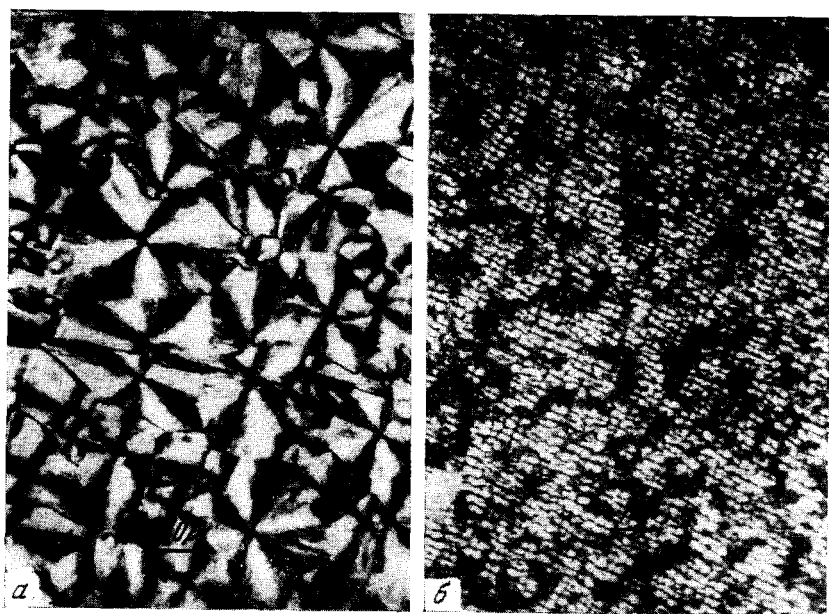


Рис. 14. Структура чистого полиамида 66 (а) и с добавкой 1—4-димезидиноантрахинона (б)

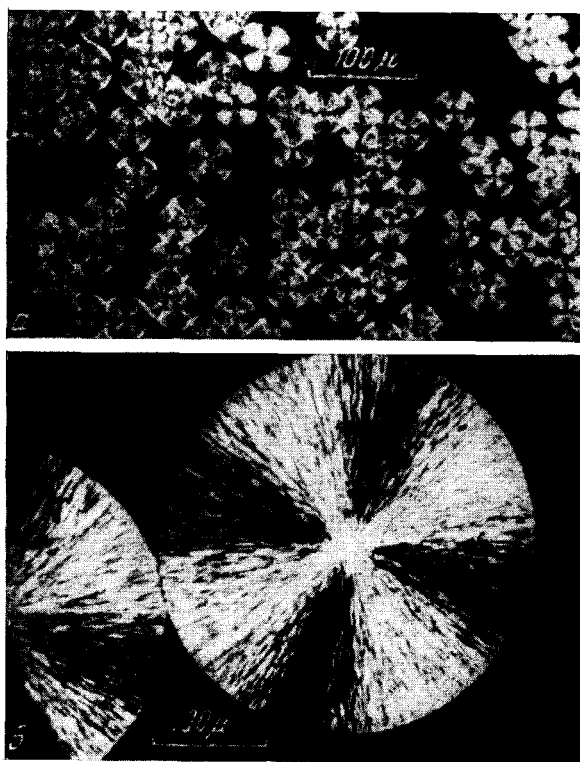


Рис. 15. Строение чистого изотактического полистирола (а) и изотактического полистирола с добавкой хлористого цетила (б)

возникает скачком, с возникновением так называемой «шейки». Давно было замечено, что этот процесс протекает как фазовое превращение²⁹. Можно было предполагать, что при возникновении «шейки» происходит полное разрушение тех структур, которые существовали в изотропном полимере, и возникновение совершенно новых структур в ориентированном состоянии. Однако недавно было показано существование прямой

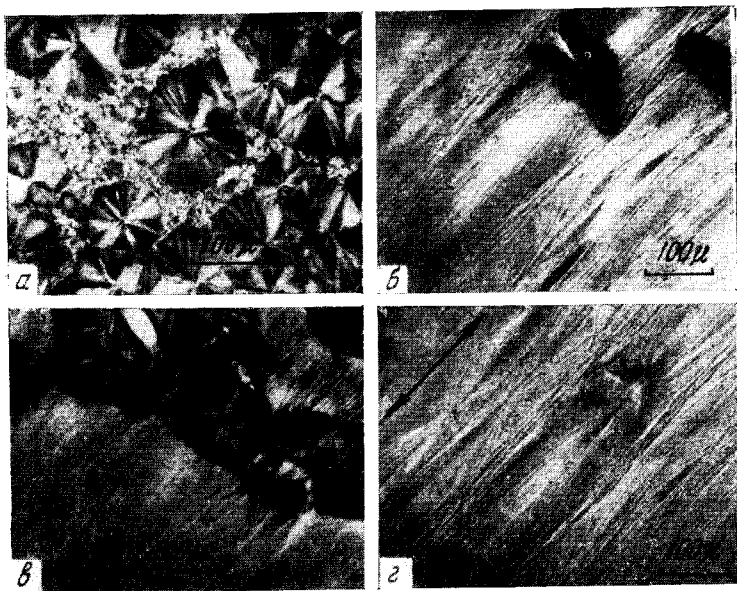


Рис. 16. Изменение структуры полипропилена в процессе деформации растяжения: а — исходный образец, б, в, г — растянутые пленки

связи между исходной и возникающей при ориентации структурой. При растяжении пленки кристаллического полимера, обладающего сферолитной структурой (например, полипропилена) легко наблюдать скачкообразное образование ориентированного полимера. Если наблюдать при этом за отдельными сферолитами, то можно убедиться, что они сохраняются и в растянутой пленке. Обычно их трудно заметить в волокнах, ибо после растяжения они становятся очень тонкими и длинными, но иногда хорошо заметными. На рис. 16 показан переход сферолита полипропилена в ориентированное состояние³⁰. Хорошо видно, что сферолит сохранился и после ориентации. Можно полагать, что такие растянутые сферолиты являются лишь псевдоморфозами, связанными лишь с сохранением границ раздела между сферолитами, а не с сохранением их внутренней структуры. Однако, если очень осторожно нагреть такую ориентированную пленку до температуры, на несколько градусов ниже температуры плавления кристаллического полимера, то она сократится, почти полностью возвратившись к исходным размерам. При этом восстановятся и прежние сферолиты. Таким образом, процесс растяжения сферолитов, даже протекающий через образование «шейки», может быть процессом обратимым. Это явление обратимой деформации крупных кристаллических образований было показано на ряде объектов и, по-видимому, является достаточно общим^{17, 31}. Из этого следует, что более

простые структурные элементы, из которых состоят сферолиты или кристаллы, не изменяются в процессе ориентации, и более того, могут сохранять свое взаимное расположение. По существу, это явление указывает на возможность осуществления больших и обратимых деформаций в кристаллических полимерах без их плавления, только за счет взаимного перемещения пачек цепей или фибрилл.

Из этого явления видна также тесная связь между структурами волокон и исходными изотропными материалами и то, что структура волокон подготавливается еще до их ориентации. Влияние структуры волокон на их механические свойства исследуется многие годы, но всегда исходят



Рис. 17. Переход полосатых структур в кристаллические фибриллы в полихлоропрене

из предположения, что сам процесс ориентации определяет и всю структуру ориентированного полимера. Оказывается, что структура волокон начинает подготавливаться много раньше еще в изотропном состоянии, а может быть и еще раньше в расплавах или растворах или непосредственно в процессе полимеризации! Сам же факт влияния структуры ориентированных волокон на их свойства общезвестен, и я не буду на нем останавливаться.

Таким образом, в твердых полимерах формирование их свойств неразрывно связано с формированием структур. Возникает естественный вопрос, насколько широко распространены явления структурообразования и в эластических полимерах, и, наконец, где и как начинают создаваться структуры — возникают ли они только в твердом состоянии, или же они начинают возникать уже в расплавах, растворах, а может быть и непосредственно в процессах полимеризации и поликонденсации.

Я уже говорил об открытии полосатых структур в типичных каучуках. Оказалось, что подобные структуры типичны и для других полимеров, находящихся в эластическом состоянии. Лишь при низких температурах удается наблюдать более совершенные структурные формы в эластомерах. Однако в кристаллизующихся каучуках можно наблюдать весь переход от полосатых структур к кристаллическим фибриллам и крупным кристаллическим образованиям — сферолитам и единичным кристаллам. Я приводил уже пример подобного перехода для полибута²⁸. Типичным является переход полос в кристаллические фибриллы, примеры такого перехода даны на рис. 17 для полихлоропрена. Мы видим, что не кристаллизация является первоначальным источником порядка в полимерах, а наоборот, упорядочение в аморфном состоянии — необходимая предпосылка для кристаллизации, являющейся последним этапом процесса упорядочения. Как же изменяются свойства эластомера по мере перехода от простейших полосатых структур к кристаллическим фибриллам, а затем к сферолитам и единичным кристаллам?

Мы привыкли к мысли, что кристаллизация всегда приводит к уменьшению эластических свойств и к уменьшению удлинений. Однако совместное изучение свойств и структуры показывает, что самые начальные

стадии кристаллизации далеко не всегда приводят к уменьшению удлинений. Образование хорошо сформированных фибрилл, по-видимому, всегда приводит к повышению прочности, и при небольшом изменении модуля упругости — к повышению разрывных удлинений. Возникает такой же эффект «самоармирования», как и в твердых полимерах, который отчетливо впервые был отмечен для поликарбоната^{32, 33}. Эластические свойства утрачиваются не при возникновении кристаллических фибрилл, а лишь при образовании крупно-кристаллических структур — в первую очередь сферолитов. В качестве примера перехода от аморфных к кристаллическим структурам я приведу ряд сополимеров этилена с винилацетатом. Чистый полиэтилен обладает хорошо выраженной сферолитной структурой. Соплимер при содержании винилацетата выше 25% является типичным аморфным эластомером с полосатой структурой. По мере увеличения содержания винилацетата кристалличность сополимера падает, удлинение растет, а прочность проходит через максимум. Этот максимум соответствует еще высокой кристалличности сополимера, как это показано на рис. 18. На рис. 19 показаны структуры чистого полиэтилена, полностью аморфного сополимера и структура сополимера при наибольших удлинениях. Мы видим, что при максимуме удлинений сополимер обладает прекрасно выраженной фибриллярной структурой и является прозрачным, типичным упругим эластомером.

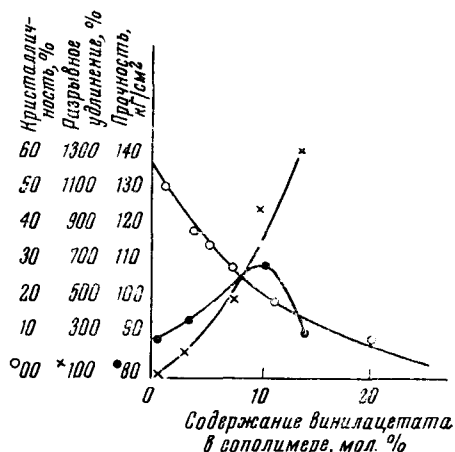


Рис. 18. Свойства сополимера этилена с винилацетатом в зависимости от состава

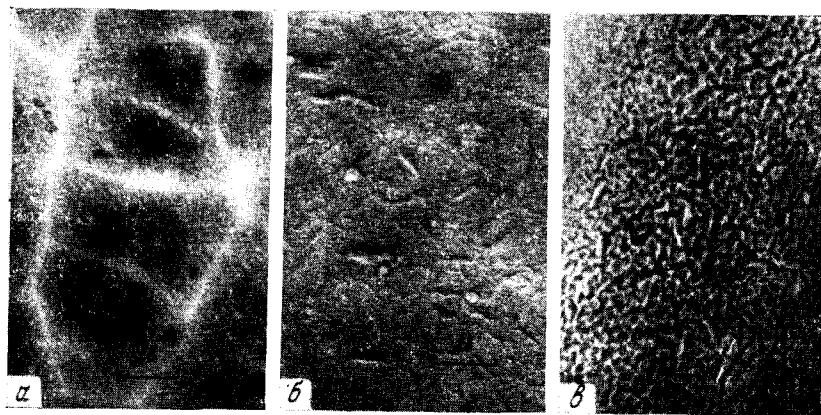


Рис. 19. Структуры чистого полиэтилена (а), структуры сополимера этилена с винилацетатом при наибольших удлинениях (б) и структуры аморфного сополимера этилена с винилацетатом (в)

Подобные переходы еще мало изучены, но уже сейчас можно сказать, что в эластомерах нужна определенная степень упорядочения для до-

стижения высоких механических свойств. Степень порядка, возникающая в аморфных полосатых структурах, недостаточна, и повышение ее вплоть до образования хорошо выраженных фибрилл является основной задачей создания структур в каучуках как путем наполнения, так и стереоспецифической полимеризацией и сополимеризацией.

Очень своеобразные явления происходят в тонких пленках полимеров. На рис. 20 показана структура изотактического полипропилена в слое адгезива, толщина которого изменяется от десятков микрон до толщины одного микрона. Мы видим, что по мере уменьшения толщины пленки размеры сферолитов сначала увеличиваются, а затем после достижения определенной критической толщины они исчезают, заменяясь фибриллярными структурами. Таким образом, во всяком случае для ряда кристаллических полимеров³⁴, существует определенный предел толщины, ниже которого не могут возникать крупные кристаллические образования. Следовательно, в тонких слоях полимеров с толщинами в несколько микрон, возникающих на поверхностях, в пенах, в армированных и высоконаполненных системах также могут возникать уже в зависимости от толщины или крупные, или фибриллярные структуры с соответствующими последствиями для формирования механических свойств.



Рис. 20. Изменение структуры изотактического полипропилена в зависимости от толщины пленки, при изменении толщины от 1,4 до 4,4 μ

Таким образом, при достаточно внимательном исследовании установлено, что образование структур представляет собой не исключение, а совершенно обычное явление для всех типов как твердых, так и эластичных полимеров. Оказалось также, что влияние структур на механические свойства велико и с ним всегда нужно считаться.

Где же начинают формироваться структуры? Наверно, в очень разбавленных растворах полимеров они существуют в виде отдельных молекул. Так же с большой уверенностью можно предположить, что в расплавах при достаточно высоких температурах все структуры исчезают, и полимеры

действительно превращаются в систему беспорядочно перепутанных молекул. Но переход от этих предельно разбавленных или расплавленных систем к твердым структурированным полимерам может осуществляться в достаточно широком интервале температур и концентраций. Следовательно, для каждого полимера нужно оценить те концентрации или температуры, при которых начинают возникать структуры, ибо начало образования структур означает и начало формирования свойств.

Уже сам факт очень быстрой кристаллизации ряда полимеров свидетельствует о наличии достаточно высокого порядка в расплаве. Еще на предыдущем симпозиуме в Праге я говорил о состоянии полимеров в расплавах на основании электронографических исследований^{35, 37}, показавших действительно существование высокого порядка в расположе-

нии полимерных молекул. О наличии упорядоченных структур в расплавах можно судить и по адсорбционным свойствам³⁶, и по текучести расплавов^{38, 39}. Быть может, самым наглядным опытом, доказывающим существование структур в расплавах, является нагревание крупнокристаллического полимера под микроскопом выше температуры плавления и последующее охлаждение расплава. Очень часто при таком опыте

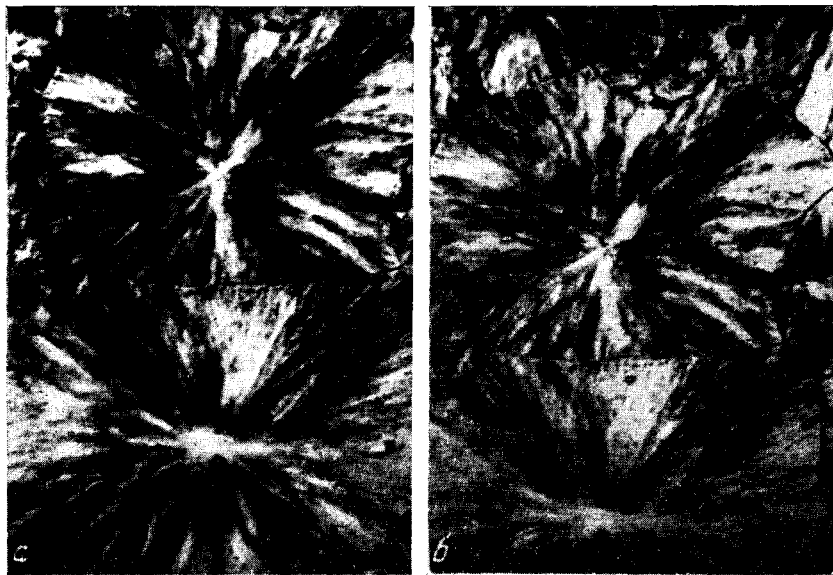


Рис. 21. Строение пленки полипропилена до плавления (а) и после плавления (б)

полностью восстанавливается вся микроскопическая структура исследуемого образца. На рис. 21 даны снимки полипропилена до и после плавления (с нагревом на 20° выше т. пл.). Мы видим, что картины почти не отличимы. На тех же центрах кристаллизации возникают те же сферолиты. Такая «память» в расплавленном полипропилене сохраняется при нагреве до $20\text{--}25^\circ$ выше температуры его плавления. Но если нагревать его еще выше, то постепенно начинает уменьшаться число зародышей, число сферолитов уменьшается, а размеры их соответственно возрастают. Наконец, после определенной температуры (для полипропилена она лежит на $150\text{--}200^\circ$ выше температуры плавления) разрушаются все остатки исходных структур, сохранившиеся в расплаве, и вся картина кристаллизации резко изменяется. На рис. 22 показан тот же образец полипропилена, но нагретый до 350° и представляющий собой полимер с более мелко-сферолитной структурой. Мы видим, как основы структур создаются в расплаве и как температурный режим расплава определяет структуру, а следовательно, и свойства образца полипропилена. Таким образом, сейчас можно уже не сомневаться в существовании структур в расплавленных полимерах, хотя пока никому не удалось непосредственно наблюдать эти структуры.

Однако совсем недавно удалось непосредственно наблюдать образование структур в растворах. Применяя в качестве растворителя вещества, совершенно лишенные способности кристаллизоваться и образующиеся

при охлаждении стекла, можно получить и растворы полимеров в стеклообразном состоянии. С очень большой вероятностью можно предположить, что при превращении в стекло растворы сохраняют ту же струк-

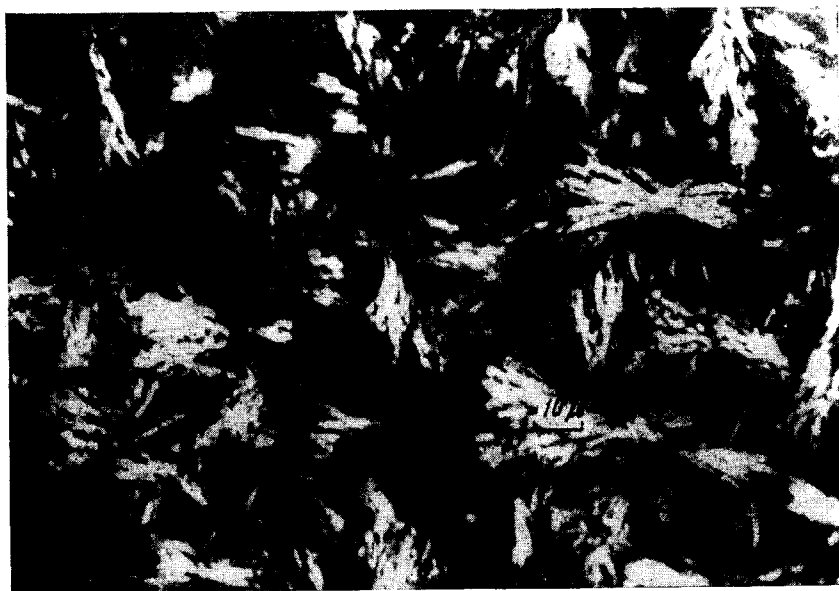


Рис. 22. Строение пленки полипропилена после плавления при 350°

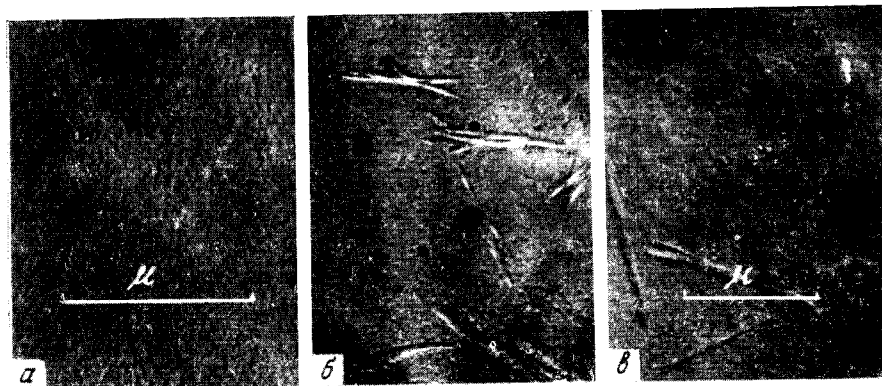


Рис. 23. Реплики с растворов поли- α -бутилена в стеклообразной канифоли при концентрациях *а* — 0%, *б* — 0,5%, *в* — 0,1%

туру, которую они имели в жидком состоянии. Разламывая стекла и снимая реплики с поверхности разлома, можно исследовать структуру растворов. На рис. 23 показаны электронно-микроскопические снимки реплик с растворов поли- α -бутилена в стеклообразной канифоли, с концентрацией 0,1% и 0,5%. Мы видим начало возникновения структур при концентрации 0,1% и хорошо выраженные структуры при 0,5%⁴⁰.

Эти результаты были подтверждены и иным путем. Растворяя полимер в растворителе с низкой критической точкой и нагревая раствор

выше критической температуры, мы получаем раствор в газе, но той же плотности, как и исходная жидкость. При этом также можно предположить, что структура раствора не будет существенно изменяться. Разбивая нагретую ампулу с таким раствором в вакууме, мы расширим газ без возникновения границы раздела и рассеем частицы, содержащиеся в растворе, во всем объеме сосуда. Поместив на дно этого сосуда сетки с тонкими пленками-носителями, обычно применяемыми в электронной микроскопии, мы можем собрать эти частицы и наблюдать их в электронный микроскоп. Примером может служить раствор полибутилена в пропане, нагретом до 115° . Этот опыт дал результаты, совершенно аналогичные описанным выше для стеклообразных растворов⁴¹.

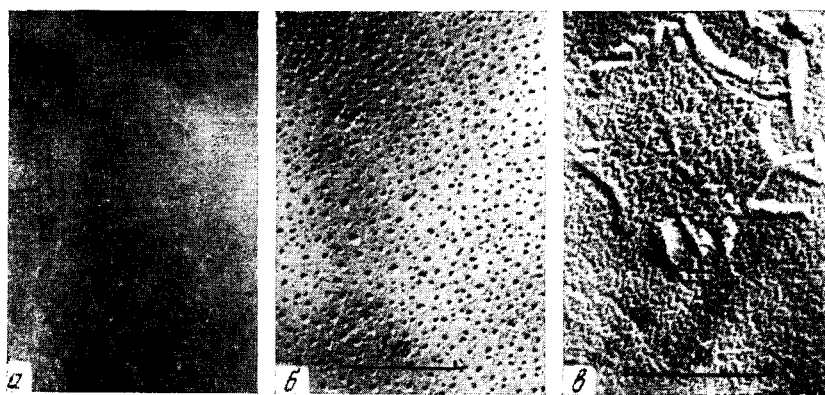


Рис. 24. Структура изотактической полиакриловой кислоты в растворе жидкого аммиака при концентрации раствора: а — 0,05%, б — 0,5%, в — 1%

Таким же образом можно проследить и образование глобулярных структур в растворах. Как указывалось выше, почти любой полимер может быть получен в глобулярном состоянии из чрезвычайно разбавленных растворов. Но при повышении концентрации в растворах со свернутыми молекулами также начинается процесс агрегации молекул. В случае глобулярных образований это приводит к увеличению размера глобул, ибо агрегирующие глобулы сливаются вместе, образуя глобулу больших размеров, которая содержит уже не одну, а значительное количество полимерных молекул. Лишь при сравнительно больших концентрациях может возникать перестройка глобул в линейные структуры. На рис. 24 дана картина, полученная для растворов изотактической полиакриловой кислоты в жидком аммиаке с добавкой небольшого количества воды, при температуре выше критической. При концентрации 0,05% глобулы содержат от одной до четырех молекул полимера в каждой глобуле, при повышении концентрации до 0,5% — от 9 до 70 молекул в глобуле и при концентрации 1% содержание молекул в глобуле увеличивается до 120 и начинается перестройка в линейную структуру. Аналогичная картина дана для полистиролсульфокислоты на рис. 25, где в растворе с концентрацией 0,2% глобула содержит от одной до 20 молекул, а уже при 1% структура полностью переходит в фибриллярную.

Таким образом, уже на основании этих, пока немногочисленных результатов, можно видеть, что структуры возникают в растворах в области низких концентраций и что концентрированные растворы, конечно,

уже содержат структуры, весьма схожие с простыми типами структур твердых полимеров. Зарождение структур, а следовательно, и начало формирования свойств происходит уже в сравнительно разбавленных растворах и горячих расплавах.

Возможны и более далеко идущие предположения — возможность возникновения структур непосредственно в процессе полимеризации. Уже несколько лет назад было замечено возникновение крупных волок-

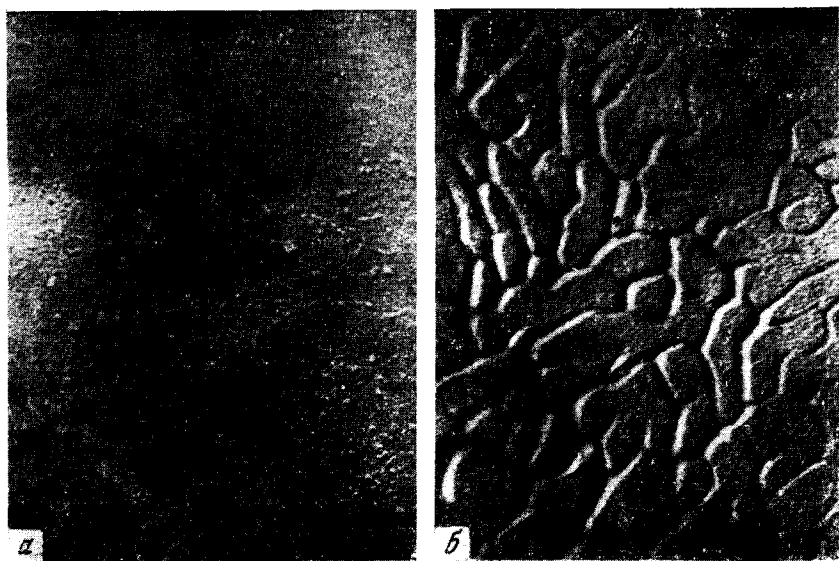


Рис. 25. Структуры полистиролсульфокислоты в растворе жидкого аммиака при концентрации раствора: а — 0,2% и б — 1%

нистых структур на поверхности гетерогенных катализаторов при полимеризации этилена и пропилена^{42, 43} и при полимеризации ряда твердых мономеров⁴⁴. Однако, когда температура опыта превышает температуру стеклования полимера, всегда появляется опасность молекулярных перегруппировок и возникновения структур в результате вторичных процессов. Безукоризнен лишь опыт по полимеризации, когда и мономер и полимер являются твердыми и находятся при температуре ниже температуры стеклования. Такие опыты были осуществлены недавно путем полимеризации твердых мономеров непосредственно в электронном микроскопе, где электронный пучок сам инициировал полимеризацию. Объектами были фенилметакриламид, р-бифенилметакриламид и акрилат натрия. На рис. 26 даны электронно-микроскопические снимки полифенил- и N-полибифенилметакриламида, полученные полимеризацией твердых мономеров, а на рис. 27 — снимок полиакрилата натрия, полученного в тех же условиях.

Мы видим, что вместо сплошной тонкой пленки, которая должна была бы получиться при равномерной полимеризации во всем объеме мономера, фактически возникают типичные пачечные структуры, сопровождаемые небольшим числом глобул. Сам процесс полимеризации хорошо наблюдаем под электронным микроскопом и является примером прямого возникновения структур непосредственно в процессе полимеризации. Пока трудно сказать, насколько широко распространены подоб-

ные явления, но уже можно быть уверенным в том, что они возможны. Но если структуры могут возникать прямо в процессе полимеризации, то это может и должно сказаться и на самом полимеризационном процессе, в первую очередь на величинах изменения свободной энергии в процессе полимеризации. Общее изменение свободной энергии всегда складывается как сумма изменения ее при превращении мономера в полимерные молекулы и образования структур из отдельных полимерных молекул. В большинстве случаев, когда теплоты полимеризации велики и полимеризационно-деполимеризационные равновесия смещены в сторону очень высоких температур — изменения свободной энергии при структурообразовании не играют существенной роли. Но когда теплоты полимеризации невелики, как например, в случае полимеризации циклов, структурообразование может играть уже существенную роль, вплоть до того, что полимеризация становится возможной лишь в случае возникновения структур. Известно несколько случаев, когда полимеризация осуществляется лишь тогда, когда образующийся полимер кристаллизуется, и не происходит, когда полимер не может кристаллизоваться (α -метилстирол, α -пиролidon, α -пиперидон⁴⁵⁻⁴⁷). Кристаллизация наиболее выгодна для смещения полимеризационно-деструкционного равновесия в сторону полимеризации, но можно полагать, что в случае очень сильного межцепного взаимодействия и образование аморфных структур может оказаться достаточным. Я думаю, что такие процессы, как полимеризация нитрилов, возможны только из-за структурирования образующихся полимерных цепей с сопряженными двойными связями⁴⁸.

Я не могу здесь останавливаться подробнее на роли всех структурных явлений при полимеризации, напомним лишь, что структурообразование сказывается и на кинетике полимеризации, приводя к своеобразным явлениям автокатализа⁴⁹, что фазовые превращения в твердых мономерах являются причиной очень быстрой полимеризации в твердой фазе⁵⁰⁻⁵⁴ и что полимеризация в комплексах дает возможность осуществить ряд полимеризационных процессов, неосуществимых для чистых мономеров⁵⁵⁻⁵⁹. Не менее существенно и влияние фазового состояния мономера на строение образующейся полимерной молекулы. Так, при полимеризации дикетена, инициируемой металлическим магнием, в зависимости от фазового состояния мономера, можно получить две различные изомерные формы полимера. Если полимеризовать твердый мономер, полученный совместной конденсацией паров мономера и металлического магния, на несколько градусов ниже температуры плавления, то образуется полиэфир. При полимеризации же в точке плавления или выше образуется другой

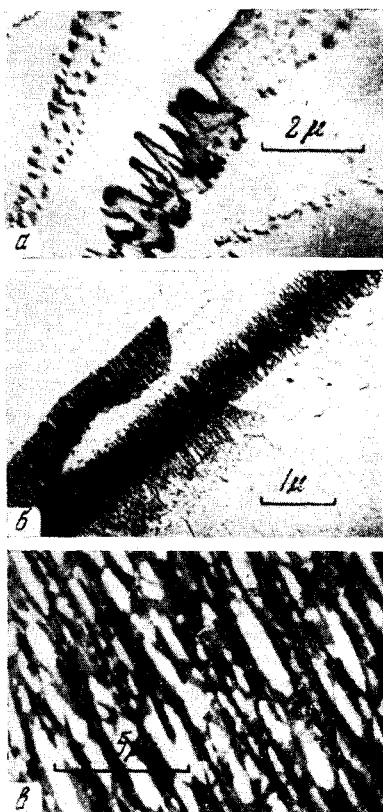


Рис. 26. Структуры полибифенил-метакриламида (а) и полифенил-метакриламида (б, в), полученных полимеризацией твердых мономеров

изомер — поли- β -дикетон⁶⁰. Совершенно также ацетальдегид, полимеризуемый в твердом состоянии в присутствии металлического магния, введенного в мономер путем совместной конденсации паров, образует полиацеталь. Та же система, полимеризационная выше температуры плавления уже образует поливиниловый спирт⁶¹. В обоих случаях разница температур при полимеризации выше и ниже точки плавления со-



Рис. 27. Структуры полиакрилата Na, полученного полимеризацией твердого мономера

ставляет лишь несколько градусов. Без сомнения, образование того или иного полимерного изомера связано лишь с фазовым состоянием мономера.

Таким образом, и в области полимеризации следует учитывать роль структурных явлений, особенно при полимеризации в твердом состоянии и в тех случаях, когда структуры возникают непосредственно в процессе полимеризации. Самым же общим выводом из сказанного является положение об очень широком распространении структур в полимерах любого типа и возникновении структур на очень ранних стадиях образования твердых полимерных тел в растворах, в расплавах, в процессе полимеризации. Если это справедливо, то в большинстве случаев полимеры нельзя рассматривать как гомогенные системы, подобные обычным жидкостям. Наличие структур означает и наличие границ раздела, и различие плотностей, и неравномерное распределение механических напряжений. С этим связано влияние структур на механические свойства. Но гетерогенность полимеров должна сказаться и на иных свойствах полимеров — в первую очередь — на протекании химических реакций с полимерными веществами и на процессы набухания и пластификации полимеров.

Действительно, вводимые в полимер низкомолекулярные вещества могут распределяться в нем различным образом. Наиболее обычно равномерное распределение такого вещества во всем объеме полимера, что соответствует истинному растворению низкомолекулярного вещества в

полимере. Это приводит и к соответственным изменениям механических свойств, в первую очередь, к понижению температуры стеклования пропорционально молярной⁶² или объемной⁶³ доле вводимого пластификатора.

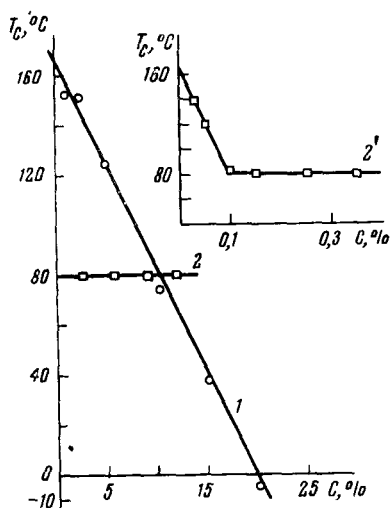


Рис. 28. Зависимость температуры стеклования нитроцеллюлозы от содержания пластификаторов, вводимых через раствор: 1 — бутилфталат, 2 и 2' — касторовое масло

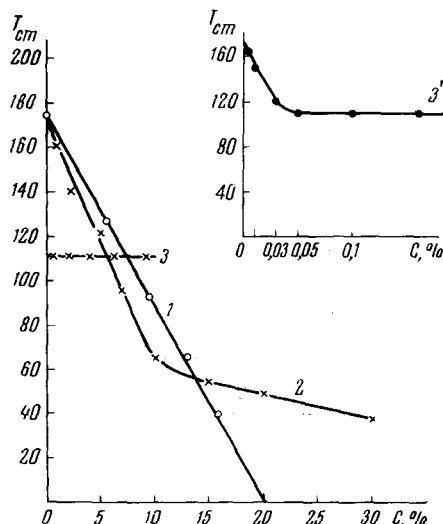


Рис. 29. Зависимость температуры стеклования триацита целлюлозы от содержания пластификаторов: 1 — 1-нитро-2-метил-2-пропанол, 2 — тримонохлорэтилфосфат, 3, 3' — бутилстеарат

Однако в структурированных полимерах возникает и другая возможность. Если низкомолекулярное вещество (пластификатор) нерастворимо в полимере, но смачивает его, то оно может распределиться по границам раздела структур, играя роль межструктурной смазки и повышая взаимную подвижность отдельных элементов структуры. В этом случае очень небольшие количества пластификатора могут вызывать большие эффекты, но одновременно с этим должно быстро наступать и насыщение, введение избытка пластификатора не будет сопровождаться дальнейшим понижением температуры стеклования или модуля полимера. Такие явления, названные межплаечной или межструктурной пластификацией, были обнаружены, в первую очередь, на эфирах целлюлозы⁶⁴⁻⁶⁸. На рис. 28 изображена зависимость температуры стеклования нитроцеллюлозы от содержания различных пластификаторов, вводимых через раствор. Для дибутилфталата, неограниченно растворяющегося в нитроцеллюлозе, температура стеклования непрерывно уменьшается пропорционально его содержанию. Касторовое масло нерастворимо в нитроцеллюлозе. Введение его в очень малых количествах (см. верхнюю правую часть рис. 28) резко понижает температуру стеклования, но действие его быстро достигает предела и дальше не меняется (кривая 2 рис. 28). Мы видим два различных типа пластификации — растворимым пластификатором и нерастворимым, размещающимся только на границах раздела структур. Действие его необычно велико — введение 0,1% вызывает такой же эффект, как введение 10% растворимого пластификатора, но и насыщение наступает так же быстро. Аналогичная картина наблюдается и при пластификации ацетилцеллюлозы. На рис. 29, кривая 1, приведено действие

растворимого пластификатора — 1-нитро-2-метил-2-пропанола, кривая 3 — действие межпачечного, нерастворимого пластификатора — бутилстеарата. Мы видим ту же типичную картину действия необычно малых количеств межпачечного пластификатора с быстрым наступлением предела уже при содержании 0,05 %. Плохо растворимый пластификатор — тримонохлорэтилфосфат занимает промежуточное положение. Аналогичные явления в последнее время были найдены и на других полимерах⁶⁹⁻⁷¹.

Не следует забывать и о других эффектах, связанных с межструктурной пластификацией. Небольшое количество низкомолекулярного вещества, находящегося на границах раздела, повышает подвижность структурных образований и облегчает процессы возникновения высших надмолекулярных структур. Это не опасно в случае аморфных полимеров, но в кристаллических полимерах это может приводить к резкому ускорению рекристаллизации, образованию крупных структур и в результате вместо пластификации — к возникновению хрупкости⁷².

Химические превращения в полимерах также нередко осуществляютсЯ как в гетерогенных системах. На симпозиуме в Париже я сообщал о структурных явлениях при получении привитых полимеров. Общим выводом было то, что процесс прививки обычно происходит не во всем объеме полимера, а лишь на границах раздела структурных образований, и что полученные привитые полимеры обычно обнаруживают явления «микрорасслоения», т. е. перехода к гетерогенности⁷³.

Другим примером химических процессов, протекающих в полимерах как в негомогенных системах, является вулканизация. Давно было известно, что резины из кристаллизующихся каучуков сохраняют способность к кристаллизации. Это объяснялось тем, что кристаллизация происходит лишь на малых участках цепей. Недавно удалось показать, что нормально вулканизованные резины сохраняют не только способность к кристаллизации, но и способность к образованию высших структур вплоть до образования единичных кристаллов. На рис. 30 показаны различные последовательные стадии упорядочения и кристаллизации полихлоропрена, вулканизованного тонексом до достижения частоты вулканизационной сетки, соответствующей возникновению одной связи в среднем на 300 атомов углерода. Вулканизованные образцы подвергались вальцеванию до достижения растворимого состояния, и затем из раствора в четыреххлористом углероде получались препараты для электронно-микроскопического исследования. Очевидно, что и после вулканизации в резине сохранилось достаточно большое количество неразветвленных цепей и линейных структурных образований, без которых невозможно образование крупных структур и единичных кристаллов. Это произойдет лишь в том случае, когда вулканизационные связи будут распределяться в каучуке неравномерно, что возможно лишь в негомогенных системах.

На рис. 31 приведены аналогичные результаты по возникновению структур в термовулканизатах полихлоропрена. Следовательно, и термохимический распад происходит неравномерно во всем объеме каучука^{74, 75}.

Любопытно, что и в растворах можно обнаружить явления, связанные с наличием структур при исследовании химических реакций с полимерами. При хлорировании полиэтилена высокой плотности в растворе четыреххлористого углерода в интервале концентрации 0,1—0,5 % и температур 115—125° продукт хлорирования разделяется на две фракции сразу же по охлаждении раствора — растворимую и нерастворимую в четыреххлористом углероде на холоду. Эти фракции отличаются содер-



Рис. 30. Последовательные стадии структурообразования вулканизатов полихлоропренового каучука, механически разрушенных вальцеванием (а, б)

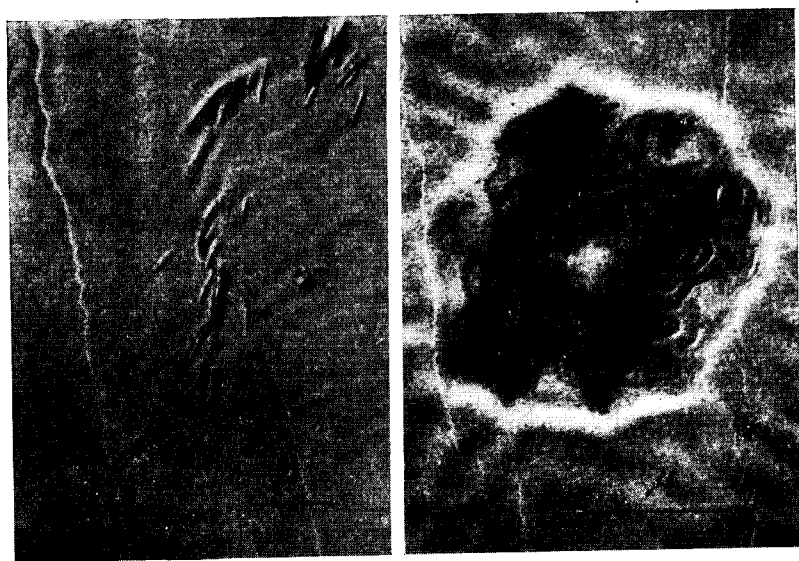


Рис. 31. Структуры, возникающие в термовулканизатах полихлоропренового каучука

жанием хлора в 2—3 раза при общем содержании хлора в растворимой фракции 14—22% и в нерастворимой от 4 до 8%. Лишь при 130° это явление исчезает и образуется однородный продукт, полностью растворимый или нерастворимый в хлорбензоле в зависимости от содержания в нем хлора. Любопытно, что эта температура весьма близка к температуре плавления кристаллов полиэтилена и, очевидно, соответствует уже полному распаду структурных образований в растворе. Опыты велись

путем быстрого смешения растворов полиэтилена и раствора хлора в хлорбензоле, чтобы избежать возможной неоднородности при хлорировании газом⁷⁶. Аналогичные явления наблюдаются и при хлорировании гуттаперчи¹⁸.

Я попытался привести основные данные об образовании структур в полимерных веществах во всех их состояниях, о зарождении их и о роли их в процессах полимеризации, формировании механических свойств и влиянии на химическое поведение полимеров. Я полагаю, что сейчас структурные явления необходимо рассматривать не как явления исключительные, а как неотъемлемую часть всех процессов, приводящих к формированию важнейших свойств полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131 (1957).
2. V. A. Kargin, Makromol. Chem., **35** (1959).
3. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., **19**, 133 (1957).
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, ДАН, **122**, 97 (1958).
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, В. В. Рыжов, Высокомол. соед., **1**, 1821 (1959).
6. Н. Ф. Бакеев, В. С. Пшежецкий, В. А. Каргин, Там же, **1**, 1811 (1959).
7. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Там же, **1**, 1721 (1959).
8. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, ДАН, **155**, 1401 (1964); **157**, 125 (1964).
9. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, ДАН, **144**, 1089 (1962).
10. В. Г. Калашникова, М. В. Каздан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **6**, 906 (1964).
11. V. P. Schibaev, N. A. Platé, V. A. Kargin, Proceedings of the third European Regional Conference V. A., 1964, p. 415.
12. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **25**, 174 (1963).
13. P. H. Geil, Polymer Single Crystals, New York — London — Sydney, 1963.
14. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. А. Богаевская, ДАН, **149**, 370 (1963).
15. В. А. Каргин, И. И. Горина, Высокомол. соед., **7**, 220, 1965.
16. В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, ДАН, **146**, 366 (1962).
17. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомол. соед., **6**, 165, 169 (1964).
18. Тран Хьеу, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Там же, **7**, 1526 (1965).
19. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, ДАН, **150**, 331 (1963).
20. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшвили, Высокомол. соед., **6**, 1272 (1964).
21. Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазниц, Е. М. Белавцева, ДАН, **156**, 924 (1964).
22. M. Juone, J. Polymer Sci., **A1**, 2013 (1963).
23. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, ДАН, **156**, 1156 (1964).
24. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. Я. Рапопорт-Молодцова, ДАН, **156**, 1406 (1964).
25. K. J. Kühre, M. Wales, S. P. E. J., **20**, 1113 (1964).
26. П. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Л. Г. Лачун, П. В. Козлов, В. А. Каргин, ДАН, **159**, 1117 (1964).
27. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, ДАН, **142**, 627 (1962).
28. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., Part C, **1963**, № 4, 1601.
29. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН, **88**, 867 (1953), ЖФХ, **27**, 1039, 1208, 1213, 1325 (1953).
30. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **6**, 1121 (1964).
31. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Там же, **6**, 1022 (1964).
32. П. В. Козлов, Л. Макарук, В. Н. Фомин, В. П. Ольховский, Там же, **2**, 770 (1960).
33. П. В. Козлов, А. А. Фролова, Л. Ф. Слесарева, ДАН, **145**, 125 (1962).

34. Ю. М. Малинский, Т. Т. Орловская, В. А. Каргин, ДАН, **160**, 1128 (1965).
35. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., **30**, 247 (1958).
36. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **6**, 1190 (1964).
37. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Кристаллография, **2**, 623 (1957).
38. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, ДАН СССР, **154**, 1421 (1964).
39. G. V. Vinogradov, J. M. Belkin, J. Polymer Sci., **3A**, 917 (1965).
40. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, ДАН, **159**, 885 (1964).
41. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, ДАН, **162**, 851 (1965).
42. Д. Н. Борт, К. С. Минскер, Н. А. Окладнов, Б. Н. Штаркман, В. А. Каргин, ДАН, **145**, 787 (1962).
43. В. А. Каргин, Д. Н. Борт, Б. Н. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомол. соед., **6**, 189 (1964).
44. В. А. Каргин, М. Азори, Н. А. Платэ, С. И. Бандурян, ДАН, **154**, 1157 (1964).
45. Ам. пат. 2638463; С. А., **47**, 9624 (1953).
46. Ам. пат. 2779959; С. А., **50**, 13504 (1956).
47. G. Walla, F. Danusso, D. Sianesi, Makromol. Chem., **28**, 253 (1958).
48. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, **9**, 620 (1964).
49. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Там же, **9**, 602 (1964).
50. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомол. соед., **1**, 265 (1959).
51. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, Там же, **3**, 426 (1961).
52. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, J. Polymer Sci., **52**, 71 (1961).
53. V. A. Kargin, V. A. Kabanov, I. M. Papisov, Там же, С., **1964**, № 4, 767.
54. Н. Миуата, М. Капаша, Там же, **B**, **1963**, № 9, 465.
55. В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 387.
56. V. A. Kabanov, V. P. Zubov, V. P. Kovaleva, V. A. Kargin, J. Polymer Sci., **1964**, № 4, 1009.
57. В. П. Ковалева, Е. Д. Кукина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **6**, 1676 (1964).
58. Д. А. Топчиев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Там же, **6**, 1814 (1964).
59. В. А. Кабанов, В. А. Каргин, В. П. Ковалева, Д. А. Топчиев, Там же, **6**, 1852 (1964).
60. Э. С. Шрейнер, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, **156**, 396 (1964).
61. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, А. А. Панасенко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, **156**, 669 (1964).
62. С. Н. Журков, ДАН, **47**, 493 (1945).
63. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, ДАН, **37**, 967 (1950).
64. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Най-чан, ДАН, **130**, 356 (1960).
65. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, ДАН, **148**, 886 (1963).
66. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. «Целлюлоза и ее производные», Изд. АН СССР, 1963, стр. 167.
67. В. Г. Тимофеева, Т. И. Борисова, Г. П. Михайлов, М. В. Козлов, Там же, стр. 174.
68. В. Г. Тимофеева, В. Д. Зайцева, Г. М. Бартнев, П. В. Кулов, Там же, стр. 181.
69. П. В. Козлов, А. Ендриховская, В. А. Каргин, ДАН, **129**, 844 (1959).
70. И. Н. Радинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, А. П. Игнатьева, Высокомол. соед., **5**, 1850 (1963).
71. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Там же, **4**, 124 (1962).
72. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, ДАН, **142**, 844 (1962); Высокомол. соед., **5**, 112, 1809 (1963).
73. В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **3**, 299 (1961).
74. М. В. Каждан, Т. Н. Дюмаева, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомол. соед., **8**, 204 (1966).
75. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, ДАН, **158**, 393 (1964).
76. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, **1**, 1853 (1959).