

ПРОЦЕССЫ УПОРЯДОЧЕНИЯ В СИСТЕМЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ
ПРИВИТЫЙ СОПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО
И АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛОВ

В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Н. А. Платов

Выявление в последнее время основных закономерностей в некоторых свойствах привитых сополимеров [1] ставит перед исследователями задачу подробного изучения структуры таких систем. Одним из интересных вопросов в этой области является изучение влияния акта химической прививки на способность к кристаллизации полимера, если соответствующий гомополимер представляет собой регулярную кристаллическую систему. Имеющиеся в литературе скучные данные о рентгенографическом исследовании привитых сополимеров, состоящих из упорядоченных и неупорядоченных компонентов [2—7], свидетельствуют о том, что если основные цепи сополимера способны к кристаллизации, а боковые ветви представляют собой нерегулярные макромолекулы или наоборот, то в таком сополимере по рентгенографическим данным возможно сохранение структурной упорядоченности, даже при значительном содержании аморфного компонента. Такое положение имеет место, например, при образовании привитого сополимера амилозы и метилметакрилата [2], оксиэтилированного найлона [5] и в некоторых других случаях [1].

Рассмотрим возможные объяснения этого явления. Во-первых, в том случае, когда реакция прививки протекает в гетерогенных условиях на поверхности кристаллического полимера, присутствующего в системе в виде мелких частиц, волокон или пленок, и образовавшийся привитый сополимер при последующей обработке не переводят в раствор, то из рентгенографических данных можно заключить, что такая поверхностная прививка сохраняет структурную картину, характерную для самого кристаллического полимера. Такого рода прививка, протекающая, по-видимому, на поверхности кристаллических пачек первого компонента, должна легко происходить в условиях радиационного и механо-химического способа получения привитых сополимеров с использованием полимера, набухшего в другом мономере, а также при применении метода озонирования полимеров в твердом состоянии. Заметим, что ни один из этих методов не дает возможности получать привитые сополимеры с регулярным расположением разветвлений вдоль главной цепи и с определенной длиной боковых ветвей.

Во-вторых, при проведении реакции прививки в гомогенных условиях, используя, в частности, конденсационные методы прививки, позволяющие регулировать частоту разветвлений и длину прививаемых ветвей, можно получить также системы, способные кристаллизоваться [3], если боковые ветви сами по себе способны к кристаллизации. В этом случае структурный характер картины привитого сополимера определяется структурными параметрами кристаллизующегося привитого компонента [3].

Наконец, возможен и третий случай, когда дифракционная картина привитого сополимера, состоящего из кристаллического и аморфного компонентов, дающая представление о весьма упорядоченной системе,

характеризуется иными параметрами, чем в случае чистого кристаллического гомополимера. Последнее явление, отмеченное в работе [7], свидетельствует о каких-то процессах упорядочения, протекающих в макромолекулах привитого сополимера как таковых, а не только в основных цепях или боковых ветвях.

Как известно, одним из наиболее эффективных методов непосредственного изучения характера структурных образований в полимерных системах является электронно-микроскопическое исследование [8]. Однако в литературе полностью отсутствуют работы, посвященные такого рода изучению структуры привитых сополимеров. Замечание Селла на эту тему в докладе по рентгенографическому исследованию привитых сополимеров на основе полиэтилена и полипропилена [7] имеет иллюстративный характер и не проясняет вопрос о вторичных структурных образованиях в таких системах.

Настоящее исследование имеет цель, используя электронно-микроскопический метод наблюдения, выяснить, как влияет химическая прививка на процессы упорядочения и кристаллизации в полимерных системах. В качестве объекта были взяты образцы привитых сополимеров изо- и атактического полистиролов, полученные и описанные нами ранее [9]. Такой сополимер представляет собой удобный объект для структурных исследований, так как оба компонента одинаковы по своей химической природе, представляя собой полимеры одного и того же мономера, но имеющие различное конфигурационное строение цепей.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе типа JEM-5Y, при прямом электронно-оптическом увеличении 20 000–70 000 ×.

Исследованию подвергали образцы привитых сополимеров изо- и атактического полистиролов [9], отмытые метилэтилкетоном от атактического гомополистирола и содержащие соответственно 17 и 35% атактической части¹. Для сравнения параллельно все время проводили совершенно аналогичные исследования с чистым изотактическим полистиролом (мол. вес 80 000).

Как известно, на протяжении последних 2–3 лет при изучении ряда кристаллических полимеров было обнаружено, что при соответствующих условиях эти полимеры, подобно низкомолекулярным веществам, способны образовывать одиночные монокристаллы [10–12]. Для получения таких полимерных монокристаллов, как это было показано одним из авторов совместно с Бакеевым и др. [13], получившим в монокристаллическом виде изотактический полистирол и изотактический полипропилен, исключительную роль играет температурный режим кристаллизации. Последний процесс необходимо проводить при температурах выше температуры стеклования (T_c), что является обязательным для успешного получения кристаллов совершенного типа.

В случае наших объектов кристаллизацию полимеров проводили испарением растворителя при 110° (T_c полистирола 90°) из горячих растворов в толуоле (концентрация полимера 0,01%), нанесенных на коллоксилиновые пленки, упрочненные кварцем или углем. На рис. 1, а приведена электронная микрофотография чистого кристаллического полистирола, полученная в этих условиях и изображающая одиночные кристаллы полимера. Размеры этих кристаллов составляют величины порядка нескольких десятых микрона. Весьма интересны кристаллы изотактического полистирола, изображенные на рис. 1, б. Здесь имеет место радиальный

¹ Морфологические картины, даваемые этими двумя образцами, принципиально ничем не отличались друг от друга, поэтому приводимые ниже фотографии, если это специально не оговорено, относятся к любому из них.

рост кристаллов из одного центра. Такие структуры напоминают сферолитные образования радиального типа [14]. При большем увеличении (рис. 1, *в*) видно, что каждая такая ветвь состоит из мелких кристаллов, растущих один за другим и имеющих приблизительно одинаковые размеры. Таким образом, для чистого кристаллического полистирола мы получили пластинчатые кристаллы, отличающиеся от описанных ранее ромбических монокристаллов того же полимера [13]. Замена растворителя (*o*-ксилола в [13] на толуол) при кристаллизации привела к резкому изменению морфологической структуры изотактического полистирола.

При изучении структуры привитых сополимеров изо- и атактического полистиролов оказалось, что электронно-микроскопическая картина для такого рода систем принципиально не отличается от таковой для кристаллического полистирола. Это и понятно, так как изученные объекты представляли собой по сути смесь кристаллического полистирола и привитого сополимера [9]. При кристаллизации в процессе испарения растворителя нам не удалось проследить какого-либо существенного различия в структуре этих систем. Можно только отметить, что в случае смеси привитого сополимера и изотактического полистирола интенсивность кристаллизации была несколько меньше.

В связи с этим было сделано предположение, что различие в кристаллизации чистого изотактического полистирола и его смеси с привитым сополимером будет более заметно, если исследовать пленки из этих полимеров, подвергнутые длительному отжигу. Были получены пленки изотактического полистирола и изучаемых систем на поверхности глицерина, нагретого до 100–110°, для чего были использованы 0,01%-ные растворы полимеров в *o*-ксилоле. Эти пленки подвергали длительному отжигу при 140°, после чего наносили на подложки, предварительно напыленные углем.

Электронно-микроскопические снимки этих систем представлены на рис. 1, *г*, *д*, *е*. Как видно из этих данных, пленки кристаллического полистирола состоят из многоугольных областей (рис. 1, *г*), которые, как было подтверждено электронографическим анализом, дают дифракционную картину, соответствующую монокристаллам. Для смеси кристаллического полистирола и привитого сополимера нам удалось наблюдать ряд чрезвычайно интересных структур, являющихся промежуточными между сферолитными и монокристаллическими образованиями. На рис. 1, *д* и *е*, ясно видны пачечные структуры кристаллического полистирола. Наличие в системе привитого сополимера привело к торможению роста кристаллов, который был задержан в конденсированной фазе на стадии образования подобных пачек. Толщина этих образований примерно одинакова и составляет 150–200 Å, что соответствует 15–20 молекулярным цепям в плоскости пачки. В верхней части рис. 1, *е* в местах изгиба пачек можно различить более тонкую структуру, а именно наличие тонких фибрилл толщиной до 50 Å, расположенных на большем расстоянии друг от друга, чем в пачке.

Наличие тонких фибрилл такого же размера (40–50 Å) было обнаружено и в случае отжига пленок привитого сополимера при более высокой температуре (160°) в течение двух часов (рис. 1, *ж*). Такая спирообразная фибрillярная структура обычно характерна для начальных стадий образования полимерных сферолитов [15].

При использовании тетралина в качестве растворителя для кристаллизации в случае системы, содержащей привитый сополимер, были получены очень четкие пачечные структуры (рис. 1, *з*). Толщина таких пачек составляет примерно 250–400 Å. Следует полагать, что эти структуры характерны именно для смеси изотактического полистирола и привитого сополимера, так как чистый кристаллический полистирол в аналогичных условиях дает плотные компактные образования, не дающие возможности

рассмотреть тонкие детали. Введение в кристаллический полистирол привитого сополимера, как это следует из электронно-микроскопических данных, препятствует процессам упорядочения макромолекул изотактического образца и кристаллизация «замораживается» на стадии образования четких фибриллярных структур. Вместе с тем на рис. 1, з видны межпачечные области, заполненные веществом, имеющим, по-видимому, глобулярное строение. Разрешить тонкую структуру этих областей в этом опыте, к сожалению, не удалось, однако можно предполагать, что такая структура отвечает цепям чистого привитого сополимера.

Для решения этого вопроса необходимо было исследовать структуру самого привитого сополимера, не содержащего линейного изотактического полистирола, присутствие которого в системе сильно осложняет процессы упорядочения. Мы попытались отделить привитый сополимер от чистого кристаллического полистирола, используя гетерогенный характер привитой полимеризации на поверхности частиц изотактического полимера. При такой полимеризации химическая прививка должна происходить, по сути дела, на поверхности кристаллических пачек изотактического полистирола, затрагивая лишь расположенные во внешнем слое макромолекулы последнего. При этом цепочки, находящиеся внутри пачек, останутся незатронутыми и не будут иметь привитых ветвей. Полученная система, так же как и чистый кристаллический полистирол, абсолютно нерастворима в метилэтилкетоне, так как для растворения макромолекул привитого сополимера необходимо преодолеть сильное межмолекулярное взаимодействие основных (изотактических) цепей привитого сополимера с другими макромолекулами изотактического полистирола в пределах закристаллизованной пачки.

Использованный нами метод разделения состоял в следующем.

Если, используя общий растворитель для изотактического полистирола и привитого сополимера, например тетраглицин, перевести всю систему в раствор, преодолев силы межмолекулярного взаимодействия в кристаллических пачках, и затем к такому раствору добавить осадитель, например метанол, то произойдет выпадение полимеров из раствора в соответствии с их растворимостью [9]. При этом в конденсированной фазе можно ожидать расслоения системы на микрообласти, обогащенные тем или иным компонентом смеси [4] с перераспределением линейных изотактических макромолекул и изотактических цепей, содержащих разветвления. Процессы упорядочения, если они вообще возможны в разветвленных цепях привитого сополимера, имеющего нерегулярные боковые ветви, должны быть замедлены по сравнению с быстрым процессом кристаллизации линейных изотактических цепей при осаждении, и последующая обработка такой смеси метилэтилкетоном приведет к вымыыванию привитого сополимера и не затронет закристаллизованные пачки изотактического полистирола.

Мы провели подобную операцию с образцом, содержащим 35% атактической части. Для максимально возможной кристаллизации цепей изотактического полимера продукт после высаживания метанолом кипятили в гентане в течение 30 час. При полной кристаллизации цепей изотактического полистирола последний не должен, естественно, растворяться в метилэтилкетоне, что было подтверждено специальными опытами по осаждению и кристаллизации в таких же условиях чистого изотактического полимера. Частичная растворимость после такой обработки продукта привитой полимеризации указывает на то, что растворимой частью является только привитый сополимер. Этот сополимер был совершенно не растворим в метилэтилкетоне непосредственно после прививки, но оказался растворимым после переосаждения, в процессе которого произошло изменение, в частности, характера укладки основных цепей в силу обстоятельств, изложенных выше. Последний факт и является по существу доказательством того, что в наших опытах прививка мономерного стирола про-

исходит на поверхности кристаллических пачек изотактического полистирола, а привитые атактические ветви располагаются в межпачечном пространстве.

На рис. 2 приведены рентгенограммы, иллюстрирующие последовательное изменение структуры исследуемых образцов в процессе их разделения. Рентгенограмма на рис. 2, *г* совпадает с рентгенограммой чистого изотактического полистирола, приведенной нами в работе [9]. Рентгенограмма чистого привитого сополимера (рис. 2, *в*) характеризуется также некоторой упорядоченностью, природа которой пока еще не получила удовлетворительного объяснения.

Таким образом, в результате успешного разделения нам удалось выделить чистый привитый сополимер и непрореагировавший изотактический полистирол. Опыты показали, что в метилэтилкетоне растворяется до 40% продукта, полученного после привитой полимеризации, удаления атактического гомополистирола и последующей кристаллизации с пересаждением. Несложный расчет позволил оценить весовое соотношение изо- и атактических цепей в этом привитом сополимере. Эта величина близка к 25 : 75.

Структуру выделенного таким способом привитого сополимера, так же как и нерастворимого в метилэтилкетоне остатка, исследовали при помощи электронного микроскопа. Образцы полимеров были подвергнуты кристаллизации испарением растворителя из *o*-ксилольных растворов при 110°. Как и следовало ожидать, в случае изучения структуры нерастворимого в метилэтилкетоне продукта, который, судя по рентгенограмме (рис. 2, *г*) представлял собой чистый изотактический полистирол, были получены моноокристаллы, изображенные на рис. 3. Следует отметить, что в этом случае наряду с обычными кристаллами ромбического типа (рис. 3, *а*), характерными для изотактического полистирола [13], наблюдается и иная морфологическая форма кристаллов этого полимера (рис. 3, *б*). Эти кристаллы имеют форму неправильных шестиугольников и существование подобных структур было отмечено раньше для полиэтилена [16], несмотря на то, что последний в основном, как известно, кристаллизуется с образованием кристаллов ромбического типа. Этот факт еще раз свидетельствует в пользу многообразия морфологических структур полимерных объектов.

При изучении структуры чистого привитого сополимера были получены снимки, приведенные на рис. 3, *в*. Как уже указывалось выше, при исследовании смеси изотактического полистирола и привитого сополимера мы наблюдали наличие глобулярных образований (рис. 1, *з*), наличие которых было приписано цепям привитого сополимера. Это предположение было подтверждено изучением чистого сополимера. На рис. 3, *в* ясно видны отдельные глобулы, представляющие собой свернутые молекулярные цепи. Размер таких глобул составляет 40—50 Å. Подобный процесс глобуляции молекул привитого сополимера нетрудно понять, если рассмотреть строение макромолекул в данном случае. Приближенный расчет показывает, что на каждую цепь изотактического полистирола в привитом сополимере приходятся 2—3 атактических разветвления. Учитывая высокий молекулярный вес привитых ветвей [9] по сравнению с длиной основной цепи (200 000 : 80 000), можно представить себе, с какой легкостью такая макромолекула должна сворачиваться в глобулу. Общая структура цепей привитого сополимера в этом случае определяется структурой боковых ветвей, т. е. характеризуется глобулярным строением. Прививка атактического полистирола на кристаллический изотактический полистирол изменяет способность макромолекул последнего к образованию пачек, и основной структурной единицей образующегося привитого сополимера являются глобулы.

Авторы пользуются случаем выразить благодарность Н. Ф. Бакееву за участие в обсуждении результатов настоящей работы.

Выводы

1. Проведено сравнительное электронно-микроскопическое исследование процессов упорядочения в изотактическом полистироле, привитом сополимере изо- и атактического полистиролов и их смеси при кристаллизации из разбавленных растворов и в тонких пленках.

2. Показано, что наличие привитого сополимера в смеси с кристаллическим изотактическим полистиролом препятствует кристаллизации последнего с образованием высших структурных форм — монокристаллов, и процесс упорядочения в этом случае останавливается на стадии образования простейших структур фибрillярного типа — пачек.

3. При прививке длинных цепей атактического полистирола на изотактические макромолекулы изменяется способность последних к образованию пачечных структур, и полученный привитый сополимер характеризуется иным типом простейшей структуры — структурой глобулярного типа.

4. Показано, что прививка мономера в гетерогенных условиях проходит на поверхности кристаллических пачек изотактического полистирола и растворимость привитого сополимера существенно зависит от того, остаются ли основные изотактические цепи в непосредственном окружении непрореагировавших линейных макромолекул кристаллического полистирола или нет.

5. На примере кристаллического изотактического полистирола еще раз продемонстрировано многообразие морфологических структур, возникающих при различных условиях кристаллизации полимерных объектов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, Диссертация, Москва, МГУ, 1960.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., 1, 1947, 1959.
3. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1336, 1959.
4. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.
5. H. C. Haas, S. J. Cohen, A. C. Oglesby, E. R. Carlin, J. Polymer Sci., 15, 427, 1955.
6. G. Natta, Материалы Международного симпозиума по молекулярной химии, Ноттингем, 1958.
7. C. Sella, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Москва, 1960.
8. В. А. Каргин, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Висбаден, 1959.
9. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 298, 1961.
10. R. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301, 1957.
11. A. Keller, Philosophical Magazine, 2, 1171, 1957.
12. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
13. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Т. О. Очаповская, Высокомолек. соед., 2, 1280, 1960.
14. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-туи, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
15. A. Keller, J. Waring, J. Polymer Sci., 17, 467, 1955.
16. W. D. Niegisch, J. Polymer Sci., 40, 263, 1959.

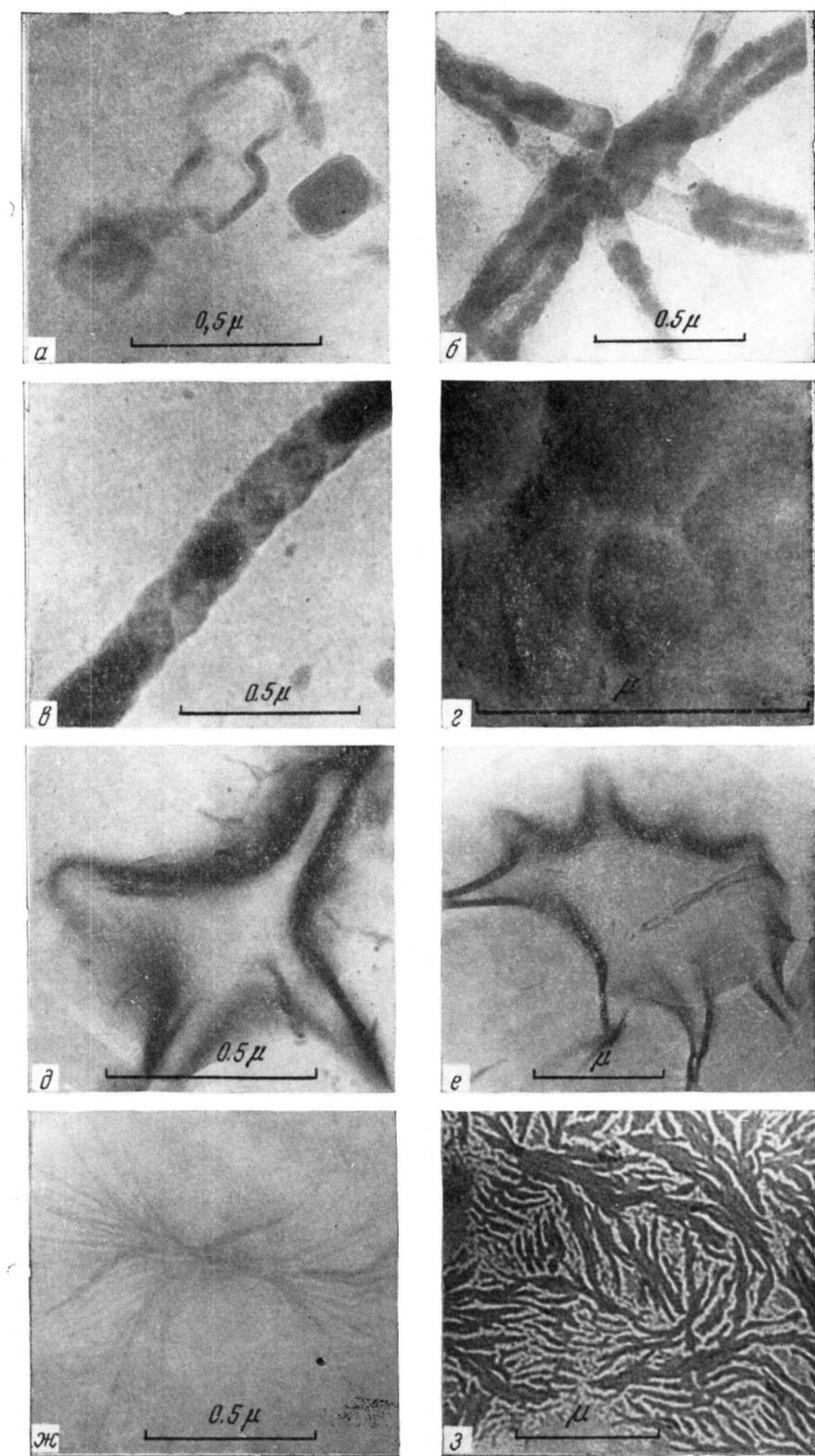


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии:

а и *б* — кристаллический полистирол из раствора в толуоле; *в* — то же при большем увеличении; *г* — кристаллический полистирол из пленки; *д*, *е* — то же для смеси изотактического полистирола и привитого сополимера; *ж* — отожженная пленка привитого сополимера; *з* — то же, что и *д*, *е*, но из раствора в тетралине

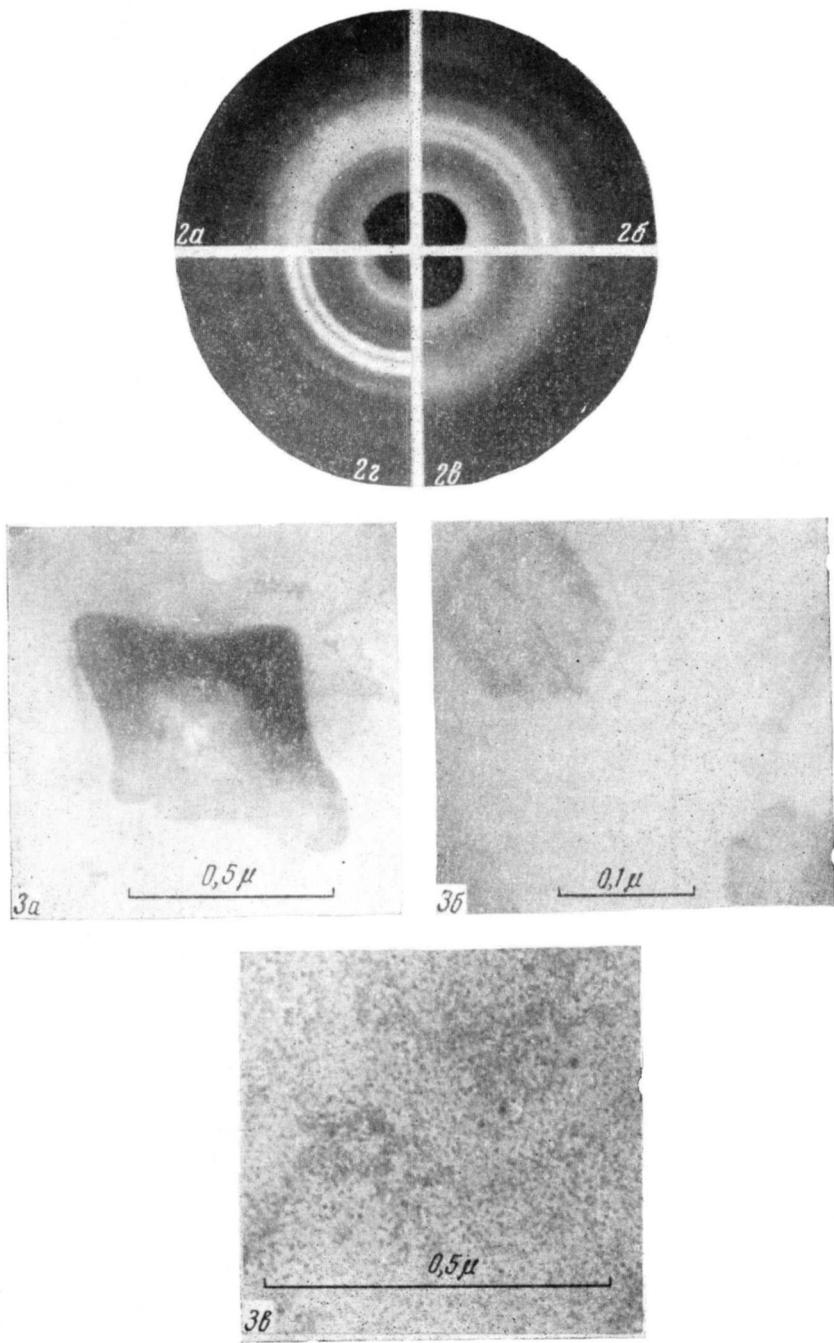


Рис. 2. Рентгенограммы:

α — смесь изотактического полистирола и привитого сополимера сразу после перекристаллизации; β — то же после кристаллизации; γ — фракция, растворимая в метилэтилкетоне; δ — фракция, нерастворимая в метилэтилкетоне

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии:

a, b — изотактический полистирол; c — чистый привитый сополимер

ORDERING PROCESSES IN THE SYSTEM CONTAINING AN
ISOTACTIC — ATACTIC POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMER

V. A. Kargin, V. P. Shibaev, N. A. Plate

S u m m a r y

A comparative electron microscopic investigation of ordering processes in isotactic polystyrene, in isotactic — atactic polystyrene graft copolymer and in a mixture of isotactic and atactic polystyrenes has been carried out during their crystallization from dilute solutions and in thin films. It has been shown that the presence of the graft copolymer in a mixture with crystalline isotactic polystyrene hinders the crystallization of the latter with the formation of higher structural forms (monocrystals) and the ordering process in this case stops at the stage of formation of simple fibrillar structures (packets). On the other hand, on grafting long chains of atactic polystyrene onto the isotactic macromolecules the latter lose their ability to form packet structures and the resultant graft copolymer is characterized by another type of simple structure (coiled globules). The grafting of the monomer under heterogeneous conditions takes place on the surface of the crystalline packets of isotactic polystyrene and the solubility of the graft copolymer depends highly upon whether or not the principal isotactic chains remain in the immediate surround of untouched linear molecules of crystalline polystyrene. New types of morphological structures of crystalline polystyrene have been discovered and described.