

678.674

**ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРИВИТОМ
СОПОЛИМЕРЕ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЗУЩЕГОСЯ ПОЛИЭФИРА**

В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Л. А. Зезина, В. А. Каргин

В ранее опубликованных работах [1, 2] по изучению процессов упорядочения в системах, содержащих кристаллизующийся гомополимер и привитый сополимер на его основе, нами была показана новая принципиальная возможность регулирования процесса кристаллизации полимеров. Наличие привитого сополимера в смеси с кристаллизующимся компонентом затрудняет кристаллизацию последнего и процесс структурообразования в этом случае обычно останавливается на стадии образования простейших структур фибрillярного типа — кристаллических пачек. Стерические затруднения делают, по-видимому, невозможным протекание дальнейших процессов упорядочения с образованием высших морфологических форм.

Как показали исследования последних лет [3, 4], именно вторичные структурные образования определяют основные физико-механические свойства полимеров. Следует ожидать, что управление процессом кристаллизации путем введения привитых сополимеров в кристаллизующиеся полимеры в качестве «регуляторов» кристаллизации позволило бы создавать определенные типы вторичных структур, придающих конкретные свойства данному полимеру.

Кроме того, изучение структуры привитых сополимеров может, по-видимому, прояснить вопросы, связанные с пониманием вообще процессов кристаллизации в высокомолекулярных соединениях. Если для гомополимеров вопрос о раздельном существовании аморфной и кристаллической фазы решается в какой-то степени утвердительно [5—7], то в случае, например, кристаллизующихся стереоблокполимеров, где в пределах только одной макромолекулы чередуются полимерные отрезки с различной последовательностью конфигураций их звеньев, приходится делать предположение о вхождении одной и той же молекулы как в кристаллические, так и аморфные области.

Любые исследования, направленные на выяснение этих вопросов, несомненно помогут выяснить особенности структуры полимеров.

Задача настоящей работы заключалась в выяснении возможности кристаллизации чистого привитого сополимера, состоящего из кристаллического и аморфного полимерных компонентов. С этой целью было проведено сравнительное изучение процессов структурообразования привитого сополимера метакриловой кислоты (основная цепь) и кристаллического полиоксишеларгоната (боковые цепи), а также одного из его составляющих — чистого полиоксишеларгоната. Эта система отличается от изученной ранее [1] тем, что в данном случае кристаллизующийся компонент составляет боковые ветви.

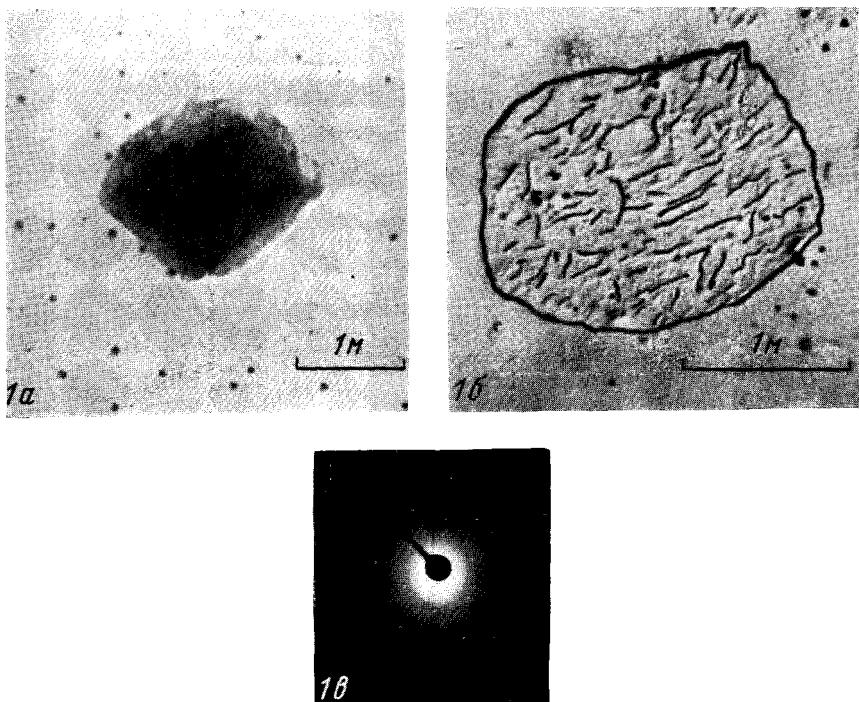


Рис. 1. Кристаллизация полиоксипелargonата:
а — из раствора в бензиловом спирте при комнатной температуре; б — из раствора в этиловом спирте; в — электронограмма с образца б

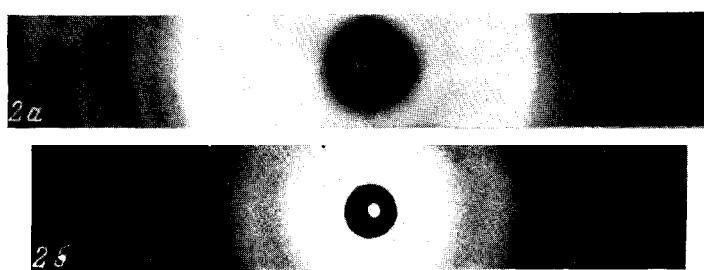


Рис. 2. Рентгенограммы:
а — полиоксипелargonата; б — привитого сополимера

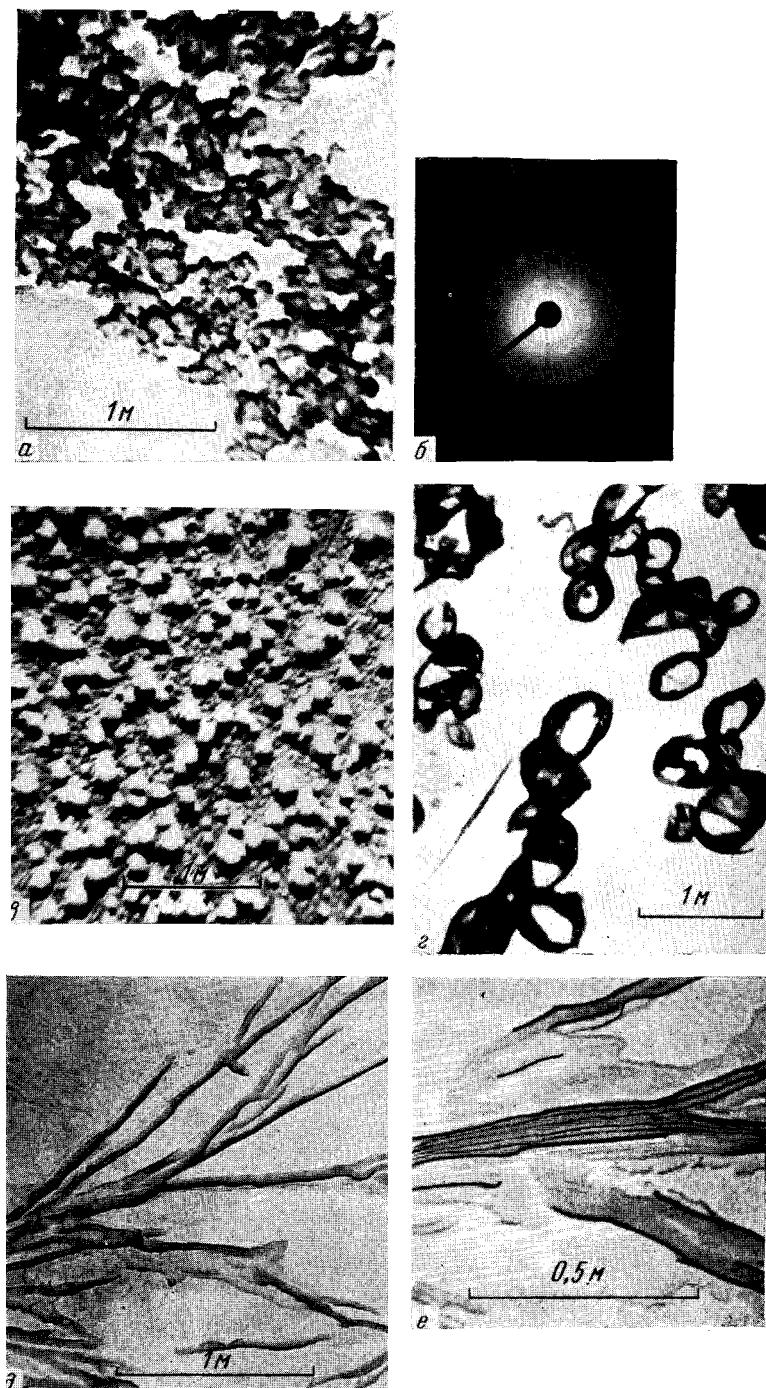
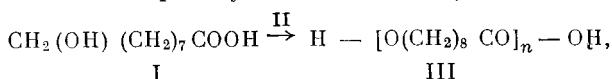


Рис. 3. Кристаллизация привитого сополимера:

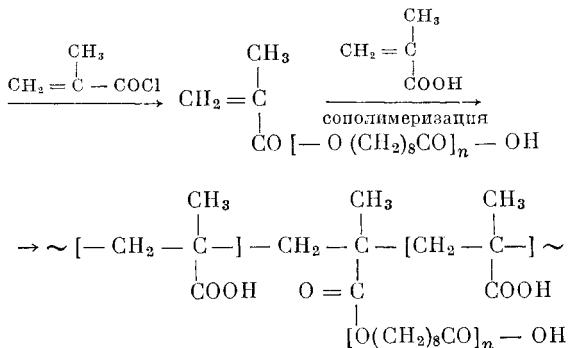
а — из раствора в бензиловом спирте при 20° ; б — электронограмма с образца а; в — из раствора в этиловом спирте; г — из раствора в бензиловом спирте при 65° ; д — в пленках, отожженных при $145\text{--}150^\circ$; е — то же при большем увеличении

Экспериментальная часть

Синтез привитых сополимеров осуществляли по следующей схеме * (рис. 1).



где I — оксиципеларгоновая кислота; II — поликонденсация; III — полиоксиципеларгонат



В макромолекулы полиоксиципеларгоната реакцией его концевых групп с хлорангидридом метакриловой кислоты вводили концевые двойные связи. Затем такой ненасыщенный полиэфир подвергали реакции сополимеризации с метакриловой кислотой, в результате чего образовывался привитый сополимер со статистическим распределением по цепи боковых ветвей полиоксиципеларгоната.

Для электронно-микроскопических и рентгенографических исследований образцы привитых сополимеров переосаждали из растворов в бензиловом спирте и дополнитель но отмывали водой и бензолом от остатков гомополимеров.

Соотношения компонентов в очищенных таким образом образцах были установлены микроаналитическим способом. В данной работе все исследования проводили с гомополимером полиэфира (температура плавления 69–70°; молекулярный вес, определенный вискозиметрически, составлял 2000) и с привитым сополимером метакриловой кислоты и полиоксиципеларгоната с соотношением компонентов 1 : 1.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-5 Y, при прямом электронно-оптическом увеличении × 10 000–40 000.

Результаты и их обсуждение

Полиоксиципеларгонат. Для электронно-микроскопических исследований морфологических форм полиэфира готовили растворы его различной концентрации в бензиловом и этиловом спиртах (0,01–0,002 %).

Каплю раствора в бензиловом спирте наносили на сетку с подложкой и последующую кристаллизацию проводили: 1) при комнатной температуре и 2) при температуре 65° (бензиловый спирт испаряли в вакууме).

В первом случае были обнаружены довольно большие (размером до нескольких микрон) ромбические кристаллы полиэфира пластинчатого строения (рис. 1, а).

При кристаллизации из горячих растворов в бензиловом спирте также наблюдали монокристаллы, растущие по винтовым дислокациям. Электронограммы, снятые с кристаллов обоих типов, указывают, что оси молекул и в первом, и во втором случаях располагаются перпендикулярно плоскости подложки (рис. 1, б). Толщина отдельных монослоев приблизительно одинакова и имеет величину порядка 60–70 Å, что соответствует примерно 4–5 химическим звеньям полиэфира.

* Образцы привитых сополимеров были предоставлены Г. С. Колесниковым, которому авторы выражают благодарность.

При кристаллизации из этилового спирта образуются кристаллические монопластины волокнистого строения (рис. 1, б). При этом толщина волокон составляет 100—150 Å, а высота монопластин доходит до 60—70 Å. Таким образом, как при кристаллизации из бензилового, так и из этилового спиртов образуются монокристаллы, толщина которых в обоих случаях одинакова.

Проведение кристаллизации полиэфира из расплава или в пленке привело к получению сферолитов радиального типа.

Таким образом, как подтвердили структурные исследования, полиоксиеларгонат является хорошо кристаллизующимся полимером, дающим целый набор морфологических форм. Для него, как и, по-видимому, для всех кристаллизующихся линейных полимеров, при соответствующих условиях можно получить монокристаллы. Образование последних происходит даже при комнатной температуре. Такая легкая способность к кристаллизации связана с низкой температурой стеклования, лежащей в области температур ниже 0°, а также с невысоким молекулярным весом полимера. При кристаллизации в пленке образование монокристаллов кинетически не выгодно из-за большой вязкости системы, и процесс структурообразования приводит к росту сферолитов.

Привитый сополимер. Несмотря на достаточно высокое (50%) содержание легко кристаллизующегося полиэфира (рентгенограмма чистого полиэфира приведена на рис. 2, а) в этом сополимере, последний по данным рентгенографического исследования оказался аморфным (рис. 2, б). Все попытки закристаллизовать привитый сополимер из расплава или из растворов в подходящих растворителях оказались безуспешными.

В этом случае наличие химической связи между короткими полиэфирными цепями и длинными жесткими цепочками полиметакриловой кислоты не позволяет реализовать то упорядоченное расположение цепей полиэфира, которое необходимо для протекания процессов кристаллизации. Возникает вопрос, какова та степень упорядоченности, которая может быть достигнута в привитом сополимере данного состава? По сути дела вопрос заключается в том, изменяются ли первичные структурные элементы, характерные для отдельных составляющих привитого сополимера, и какова та новая структурная единица, которая будет служить основой для построения высших структур (если таковые вообще могут образовываться в данной системе).

С этой целью, используя электронно-микроскопический метод, был прослежен генезис структурообразования в привитом сополимере, начиная от его разбавленных растворов до конденсированного состояния в виде пленок. Исследования проводили в широком интервале температур с использованием в качестве растворителей бензилового и этилового спиртов.

Каплю раствора привитого сополимера в бензиловом спирте (концентрация раствора составляла 0,002—0,05%) наносили на сетку с подложкой и проводили испарение растворителя в вакууме при комнатной температуре или при температуре 65°.

В первом случае обычно наблюдали довольно плоские образования (в основном неправильной формы), накладывающиеся друг на друга, с ясно видимой границей раздела (рис. 3, а). Увеличение концентрации раствора не приводит к их изменению: форма и размер таких «плоских глобул» сохраняются. Микродифракция (рис. 3, б), снятая с этих образований, указывает на их аморфную структуру.

Процесс образования наблюдаемых геометрических форм можно, очевидно, интерпретировать следующим образом: в растворе в бензиловом спирте полиэфирные боковые ветви стремятся свернуться в клубок (бензиловый спирт не является растворителем для полиэфира), а цепи метакриловой кислоты оказываются развернутыми. По мере испарения растворителя равновесие между внутримолекулярным и межмолекулярным вза-

имодействием в цепях полиметакриловой кислоты (особенно при малых значениях концентраций) смещается в сторону первого, результатом чего и является формирование несимметричных глобулярных образований.

Более симметричные глобулы образуются из растворов в этиловом спирте (рис. 3, *e*), что, по-видимому, связано с меньшим сродством привитого сополимера к данному растворителю и существованием свернутых макромолекул уже в растворе. Размер таких сферических глобул соответствует размеру «плоских» глобул, полученных из раствора в бензиловом спирте.

Исследования морфологических форм, образующихся из раствора в бензиловом спирте при нагревании до 65° , показали, что в этом случае создаются более благоприятные кинетические условия для протекания процессов микроразделения компонентов. На рис. 3, *g* очень четко видны отдельные повороты и изгибы пачек, минимальная толщина которых составляет $50 - 60 \text{ \AA}$. Увеличение подвижности макромолекул приводит к еще большему микроразделению системы. Образованы ли эти многоугольники боковыми цепями привитого полиэфира или макромолекулами самого привитого сополимера в целом, в настоящее время сказать еще трудно. Следует только заметить, что травление этих образцов бензолом и водой не приводит к изменению их формы.

Исследования привитого сополимера в виде пленок, отожженных при $60, 80, 100, 120, 130^\circ$, подтвердили аморфную структуру образца.

Этот результат можно интерпретировать двояко, либо вообще неспособностью привитого сополимера к кристаллизации (конформационные затруднения), либо отсутствием достаточной подвижности жестких цепей полиметакриловой кислоты, кинетически затрудняющих процессы упорядочения.

Последнее предположение для данного случая, по-видимому, вряд ли справедливо, так как отжиг пленок проводили на поверхности глицерина, снижающего температуру стеклования полиметакриловой кислоты и придающего достаточную подвижность ее цепям.

С другой стороны, повышение температуры отжига до $145 - 150^\circ$ приводит к появлению на пленках фибриллярных образований (рис. 3, *d*) с ярко выраженной продольной полосатостью (рис. 3, *e*). Толщина отдельных составляющих в фибриллах примерно одинакова и составляет 100 \AA . Подобные фибриллы наблюдались при кристаллизации некоторых линейных полиэфиров [8]. Появление таких дендритообразных фибрилл связано по всей вероятности с упорядочением гомополиэфирных цепей, образующихся в результате отщепления боковых ветвей полиэфира от полиметакриловой кислоты при реакциях глицеролиза, протекающих при этих температурах. Это предположение подтверждается тем обстоятельством, что часть подобных фибрилл смывается бензолом и эта растворимая в бензole фракция дает электронограмму, характерную для кристаллического полиоксиеларгоната.

Если такие реакции действительно происходят, то образуется система, содержащая аморфный компонент — полиметакриловую кислоту, кристаллический полиэфир и исходный привитый сополимер. Тогда наблюдаемая картина образования фибриллярных структур становится понятной и аналогична изученной нами системе, содержащей кристаллический полистирол в смеси с привитым сополимером на его основе. Присутствие привитого сополимера в смеси с кристаллическим не позволяет последнему реализовать весь возможный набор вторичных морфологических форм, и кристаллизация в этом случае ограничивается образованием лишь структур фибриллярного типа.

Вопрос о том, почему не все образующиеся в пленке при $145 - 150^\circ$ фибриллярные структуры обнаруживают черты кристаллического гомополиэфира и не растворяются в бензole, требует дальнейшего изучения.

Отметим только, что это может быть связано с образованием трехмерных структур за счет реакций полиметакриловых цепей с глицерином.

Во всяком случае факт отсутствия кристаллизации в чистом привитом сополимере, содержащем 50% кристаллизующегося полиэфира, не позволяет допустить существования аморфной и кристаллической фазы в пределах одной и той же макромолекулы. Процессы структурообразования в таком привитом сополимере ограничиваются, по-видимому, тем набором конформаций, которые имеет кристаллизующийся компонент из-за наличия химических связей со вторым нерегулярным компонентом. Трудность реализации нужной для кристаллизации складчатой конформации цепей, описанной для целого ряда линейных полиэфиров [8] (нет никаких оснований полагать, что при прививке полиэфира для него должен резко измениться тип конформации цепи, необходимый для его кристаллизации), делает невозможным в данном случае кристаллизацию всей системы в целом. Вместе с тем определенные процессы упорядочения в таком привитом сополимере явно происходят и, как мы видим, приводят даже к появлению структур с внешне правильной формой, как это описано для целого ряда аморфных полимеров [9].

Заметим, что этот вывод является по сути еще одним экспериментальным подтверждением того, что обычные кристаллические полимеры следует рассматривать как двухфазные системы, где одни макромолекулы могут кристаллизоваться нацело, а другие не кристаллизуются совсем. Однако весьма вероятно, что при небольшом содержании аморфного компонента в привитом сополимере последний может оказаться способным к кристаллизации с образованием вторичных структур вполне определенного типа. Варьируя соотношения компонентов, можно, по-видимому, сознательно регулировать процессы кристаллизации, останавливая их на той или иной стадии структурообразования.

Изучение взаимосвязи между составом и строением привитого сополимера, а также возможным набором его морфологических форм требует постановки новых экспериментальных работ в этом направлении.

Результаты настоящей работы согласуются с данными, полученными нами для привитого сополимера изотактического и атактического полистиролов [1], где отсутствие кристаллизации привитого сополимера обусловлено изменением конформации цепей изотактического полистирола, и противоречат данным работы [10], где показано существование для аналогичных привитых сополимеров даже сферолитных образований.

Как было показано, наличие в исследуемом продукте кристаллической фазы гомополиэфира может сильно изменить всю структурную картину. На основании изложенных выше соображений образование высших структурных форм в подобных системах представляется маловероятным.

Выводы

1. Проведено сравнительное электронно-микроскопическое исследование процессов упорядочения в кристаллическом полиоксиеларгонате и привитом сополимере данного полиэфира с полиметакриловой кислотой при их кристаллизации из растворов и в тонких пленках.

2. Показано, что наличие химической связи между макромолекулами полиметакриловой кислоты и полиэфира препятствует кристаллизации последнего, что, по-видимому, связано с трудностью реализации нужной конформации макромолекул привитого сополимера.

3. Отсутствие кристаллизации привитого сополимера не позволяет допустить совместное существование аморфной и кристаллической фазы в пределах одной макромолекулы в подобных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ка́ргин, В. П. Шиба́ев, Н. А. Платэ. Высокомолек. соед., 3, 299, 1961.
 2. В. А. Ка́ргин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлева, В. П. Шиба́ев, Высокомолек. соед., 3, 650, 1961.
 3. Л. Я. Макарук, Диссертация, МГУ, 1960.
 4. А. В. Ермолина, Л. А. Игошин, Л. А. Носова, И. И. Фаберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
 5. В. А. Ка́ргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
 6. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Паньтух, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
 7. А. А. Тагер, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., 3, 1860, 1961.
 8. Е. М. Белавцева, Ю. В. Минюх, Высокомолек. соед., 3, 213, 1961.
 9. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, МГУ, 1960.
 10. Г. С. Колесников, Цзэн Ханьмин, Высокомолек. соед., 3, 1210, 1961.
-

STRUCTURATION PROCESSES IN A GRAFT COPOLYMER ON THE BASIS OF A CRYSTALLIZING POLYESTER

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

Summary

Electron microscopic and X-ray studies have been made of the ordering processes in a polyhydroxypelargonate-methacrylic acid (1 :- 1) graft copolymer. The existence of a chemical bond between the two polymers has been shown to interfere with the crystallization of polyhydroxypelargonate, despite the existence of ordering processes which lend a regular external appearance to the resultant structures. The absence of crystallization in the given graft copolymer does not allow of the assumption that amorphous and crystalline phases co-exist within the framework of a single macro molecule.