

УДК 678.01:53+678.746

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО И АТАКТИЧЕСКОГО
ПОЛИСТИРОЛОВ

В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Тран Хъеу, В. А. Каргин

В ранее опубликованных работах [1—3] по изучению структуры привитых сополимеров на основе кристаллизующихся полимерных компонентов нами была показана возможность торможения процессов кристаллизации в таких системах в результате прививки. Это приводит к реализации определенных типов надмолекулярных структур в полимерах, соответственных, по-видимому, за соответствующий комплекс физико-механических свойств. Настоящая работа содержит новые данные по изучению структурно-механических характеристик привитых сополимеров, состоящих из кристаллизующихся и некристаллизующихся компонентов.

В качестве объектов исследования были выбраны привитые сополимеры изотактического и атактического полистиролов, получение и выделение которых описано ранее [1, 4]. Использовали продукты, содержащие 20, 25 и 30% привитой атактической части в смеси с изотактическим полистиролом [4] и чистый привитый сополимер, содержащий по весу 85% атактического полистирола (боковые ветви) и 15% изотактического полистирола (основные цепи). Исследуемые системы представляли собой фактически частный случай разветвленных полимеров ввиду одинаковой химической природы звеньев, составляющих как основные, так и боковые цепи.

Известно, что наличие разветвлений в цепях макромолекул сильно сказывается на механических свойствах полимеров [5]. Увеличение степени разветвленности приводит для кристаллизующихся полимеров к падению кристалличности, а для аморфных полимеров вызывает увеличение эластичности и снижение модуля упругости. Эти явления тесно связаны не только с изменением внутренней структуры полимерных цепей, но и с конформационными характеристиками и особенностями укладки макромолекул в целом.

Исследуемая система представляет особый интерес с этой точки зрения, так как изотактический кристаллический полистирол является хрупким материалом с высоким значением модуля упругости, малой деформируемостью и низкой ударной вязкостью [12], что обусловлено в основном наличием жестких надмолекулярных структур — сферолитов. Аморфный же атактический полистирол характеризуется сравнительно большой деформируемостью и низкой разрывной прочностью в неориентированном состоянии.

Одним из существенных вопросов при таком подходе к рассматриваемому полимерному объекту является вопрос о наиболее типичном характере надмолекулярных структур. В предыдущей работе [1] уже было показано, что при прививке длинных цепей атактического полистирола (молекулярный вес 200 000) на изотактические макромолекулы (молекулярный вес 80 000) полученный сополимер характеризуется иным типом

надмолекулярной структуры — глобулярными образованиями. Этот вывод, сделанный на основе прямых электронномикроскопических наблюдений, подтверждается и данными по изучению гидродинамических свойств таких макромолекул в растворе (рис. 1).

Как следует из этого рисунка, прививка вызвала существенное увеличение приведенной вязкости, по сравнению с изотактическим полимером, благодаря возрастанию молекулярного веса, но вместе с тем константа Хаггинаса изменилась очень мало. Последнее обстоятельство указывает

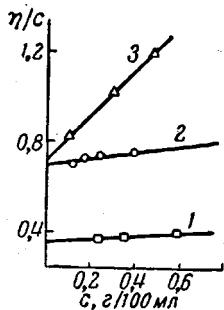


Рис. 1

Рис. 1. Вязкость растворов полимеров в тетралине:
1 — изотактический полистирол ($K^1 = 0,10$); 2 — чистый привитый сополимер ($k^1 = 0,14$); 3 — атактический полистирол

Рис. 2. Изотермы сорбции паров *n*-ксилола.

Сплошные линии — изотермы сорбции; пунктирные линии — изотермы десорбции.
1 — изотактический полистирол; 2 — чистый привитый сополимер; 3 — атактический полистирол

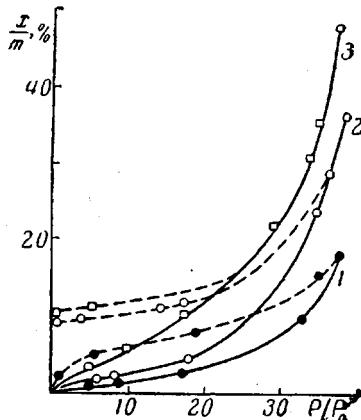


Рис. 2

на тенденцию макромолекул разветвленного полистирола к сворачиванию в симметричные глобулы, что хорошо согласуется как с данными Мейерхоффа и Кантона [6] и других авторов [7—9] по изучению свойств растворов разветвленного атактического полистирола, так и с результатами электронномикроскопических наблюдений, приведенных выше.

Не менее важной проблемой является и вопрос об укладке цепей такого привитого сополимера в конденсированном состоянии. С целью изучения характера упаковки макромолекул полистирола были получены изотермы сорбции и десорбции паров *n*-ксилола при 20° на различных образцах исследованных объектов (рис. 2)*.

Как следует из этих данных, наиболее рыхло упакованным является образец атактического полистирола, который начинает сорбировать уже при низком давлении паров ксилола и далее переходит через набухшее состояние в раствор. Изотактический полистирол ведет себя как плотно упакованный кристаллический полимерный объект, где основными надмолекулярными структурами являются пачечные образования [10].

Образец привитого сополимера отличается по своему поведению от отдельных полимерных составляющих. Еще ранее [1] был отмечен факт некоторой упорядоченности макромолекул привитого полистирола, обнаруженный при рентгенографическом исследовании. Такое поведение разветвленных макромолекул несомненно должно быть связано с локально протекающими процессами упорядочения основных изотактических цепей.

* Изотермы сорбции были сняты по нашей просьбе Т. В. Гатовской и Г. М. Павлюченко в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова, за что авторы приносят им глубокую благодарность.

Образование местных упорядочений в такой системе играет роль своеобразных мостиков, спивок, способствующих более плотной укладке цепей, по сравнению с атактическим полистиролом. Действительно, изотерма сорбции привитого сополимера при небольших значениях упругости паров растворителя приближается к изотерме для чистого изотактического полимера и лишь при относительном давлении паров $P/P_0 > 30\%$ резко меняет свой характер и становится почти совпадающей с кривой для чистого атактического полистирола. Такое поведение привитого сополимера хорошо объясняется описанными выше структурными характеристиками, когда при определенном давлении паров растворителя происходит «плавление» подобных мостиков и система перестает отличаться от обычного разветвленного атактического полистирола в растворе. Заметим, что кривая десорбции в этом случае совпадает с кривой десорбции атактического полимера (большой сорбционный гистерезис объясняется повышением температуры стеклования пластифицированного полимера выше температуры опыта по мере удаления растворителя), так как для протекания процессов местного упорядочения необходим, как было показано ранее [1], длительный отжиг образца привитого сополимера при более высоких температурах.

Таким образом, данные по изучению сорбции на привитом сополимере изотактического и атактического полистиролов свидетельствуют о наличии в нем определенных, более плотно упакованных областей макромолекул, не выходящих, однако, за рамки местных упорядочений и не способных, по-видимому, играть роль кристаллической фазы в данном объекте.

В этой связи небезынтересно отметить термомеханическое поведение чистого привитого сополимера изотактического и атактического полистиролов. Как следует из рис. 3, не подвергавшийся специальному отжигу образец привитого сополимера ведет себя как атактический образец, но с большей деформируемостью, по сравнению с последним, благодаря более рыхлой упаковке (кривая 1). Тот же образец, но после длительного прогревания, приобретает, по-видимому, более плотную упаковку за счет упорядочения и характеризуется меньшей деформируемостью и большей величиной модуля в высокоэластическом состоянии. В любом случае температура текучести привитого сополимера совпадает с температурой течения обычного атактического полистирола, что подтверждает сделанный выше вывод об отсутствии в привитом сополимере кристаллических образований, аналогичных кристаллической фазе изотактического полистирола с температурой плавления 230° .

Сказанное хорошо иллюстрируется и результатами механических испытаний образцов привитых сополимеров. На рис. 4, a — в приведены кривые растяжения полимерных пленок на динамометре Поляни, полученных из бензольных растворов соответствующих полимеров на подложках из полиэтилентерефталата медленным испарением растворителя при комнатной температуре. В этих условиях ниже T_c любые процессы упорядочения сильно заторможены.

Изотермические кривые растяжения при 50° показывают, что прививка атактического полистирола к изотактическому привела к его своеобразной пластификации, и в этих условиях полученный продукт характеризуется несравненно большими удлинениями (350%) и меньшей величиной модуля, по сравнению даже с атактическим полимером (рис. 4, a).

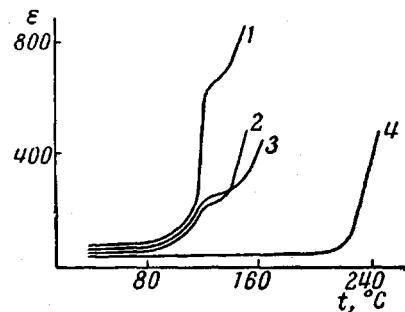


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры:

1 — чистый привитый сополимер до отжига; 2 — то же после отжига; 3 — атактический полистирол; 4 — изотактический полистирол

Из-за замедленности процессов упорядочения при температуре, ниже T_c полистирола, образец привитого сополимера должен был обладать менее плотной упаковкой (что и подтверждено результатами термомеханических исследований), способствующей большей деформируемости. В процессе растяжения, кроме того, происходит, вероятно, и дополнительное распрямление длинных привитых ветвей, первоначально свернутых в неплотные глобулы. При повышении температуры выше T_c полистирола

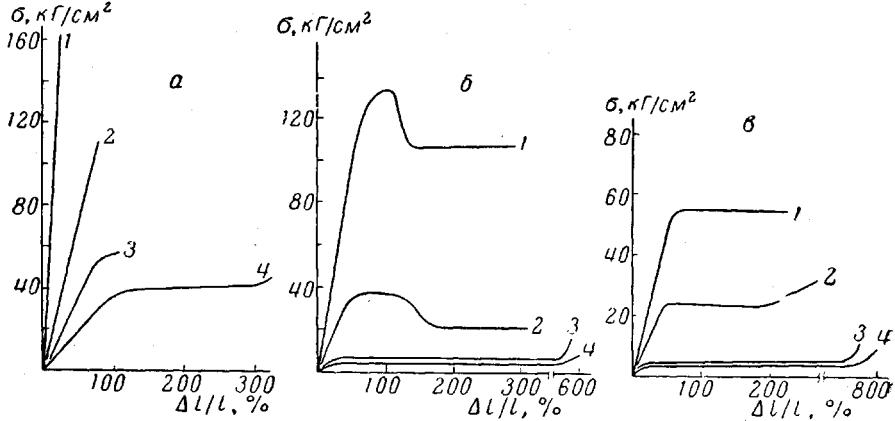


Рис. 4. Зависимость деформации от напряжения при температуре:
 $a - 50$, $b - 80$, $c - 120^\circ$. 1 — изотактический полистирол; 2 — привитый сополимер, содержащий 25% атактического полистирола; 3 — чистый привитый сополимер; 4 — атактический полистирол

(80, 120°), поведение привитого сополимера при растяжении приближается, по существу, к поведению легко деформируемого атактического полистирола (рис. 4, б, в) (за исключением опять-таки несколько больших относительных удлинений для привитого сополимера).

Механические свойства гетерогенных привитых сополимеров, содержащих чистый изотактический полистирол, убедительно подтверждают тормозящее влияние прививки на процессы кристаллизации последнего.

Действительно, введение привитого сополимера в смесь с изотактическим полимером, помимо понижения разрывной прочности и повышения деформируемости, затрудняет кристаллизацию системы, что выражается в появлении более размытого кинетического кристаллизационного «горба» на кривых растяжения при 85° (рис. 4, б).

Механические свойства привитых сополимеров и гомополимеров

Испытуемые образцы	Свойства			
	прочность на разрыв при 50°, kg/cm^2	относительное удлинение при 50°C, %	модуль упругости при 50°C, kg/cm^2	удельная вязкость по Динстату, $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$
Изотактический полистирол	160	30	500	3,8
Привитый сополимер в смеси с изотактическим полистиролом	112	90	150	4,5
Атактический полистирол	58	130	68	8,3
Чистый привитый сополимер 85:15	40	350	33	—

Среди других особенностей механического поведения привитых сополимеров следует отметить также малые величины модуля, даже по сравнению с атактическим образцом, и повышение ударной вязкости изотактического полистирола при введении в него привитого сополимера (таблица). Последнее хорошо согласуется с результатами электронномикроскопических [1] и механических исследований, приведенных выше и по-

казывающих влияние прививки на процессы кристаллизации в полимерных системах. Прививка на поверхности надмолекулярных структур, а не на отдельных макромолекулах полимера, позволяет сочетать свойства обоих компонентов. Поведение такого сополимера будет близко к поведению полимера, пластифицированного плохо совмещающимся с ним межструктурным пластификатором [11]. Если же подобные надмолекулярные структуры тем или иным способом были разрушены (в результате реакции прививки или последующего выделения сополимера), то свойства такой системы приближаются к свойствам аморфного компонента, образующего привитые ветви.

Выводы

1. Проведено сравнительное изучение структурно-механических свойств привитого сополимера изотактического и атактического полистиролов (15 : 85 по весу) и смесей его с изотактическим полимером.

2. Показано, что при прививке нерегулярных цепей на поверхность надмолекулярных структур изотактического полистирола происходит пластификация последнего с сочетанием свойств отдельных полимерных компонентов.

3. Чистый привитый сополимер изотактического и атактического полистиролов проявляет свойства, близкие к свойствам аморфного атактического полимера, хотя и способен к несколько большому упорядочению макромолекул в конденсированном состоянии.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15 VIII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 3, 299, 1961.
2. В. А. Каargin, Н. А. Платэ, В. Г. Журлев, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 3, 650, 1961.
3. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Л. А. Зезина, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 5, 932, 1963.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикесва, В. А. Каargin, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.
5. В. А. Каargin, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 29, 469, 1955.
6. G. Meugelhoff, M. Cantow, Международный Симпозиум по макромолекулярной химии, Ноттингем, 1958; Химия и технол. полимеров, 1959, № 1, 5.
7. J. Manson, L. Cragg, J. Polymer Sci., 33, 193, 1958.
8. J. Manson, L. Cragg, Canad. J. Chem., 36, 858, 1957.
9. M. Morton, T. Helminiaik, S. Gadkary, F. Bueche, J. Polymer Sci., 57, 471, 1962.
10. A. A. Тагер, М. В. Чилипоткина, Высокомолек. соед., 3, 1860, 1961.
11. Р. М. Асимова, Диссертация, Москва, МГУ, 1962.
12. В. А. Каargin, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.

STRUCTUROMECHANICAL STUDY OF ISOTACTIC AND ATACTIC POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMERS

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

Summary

The thermomechanical and mechanical properties of isotactic and atactic polystyrene graft copolymers (15 : 85 by weight) have been investigated. It has been shown that such a polymer is somewhat more densely packed and more ordered than atactic polystyrene. Chemical grafting with retention of secondary formations in the polymer allows one to combine the properties of both polymer components, whereas the properties of the molecularly grafted isotactic and atactic polystyrene copolymer is determined mainly by the grafted on chains of the non-regular atactic polymer.