

УДК 541.64 + 678.01.53

О НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ, ВОЗНИКАЮЩИХ
НЕПОСРЕДСТВЕННО В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*В. А. Каргин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман,
К. С. Минскер*

В последнее время в печати появляется очень много работ, посвященных вопросам структуры полимеров. Однако в большинстве из них изучение структур велось на образцах, полученных переводом исходного полимера или через расплав, или через раствор. В этих случаях на характере изучаемых структур не могут не сказаться условия получения препаратов, в особенности температурные и временные факторы. Условия получения препаратов в равной степени отражаются как на кристаллографической структуре полимеров, так и на морфологии надмолекулярных образований. Например, условия переосаждения очень сильно влияют на молекулярную упорядоченность полимера [1] и на их физические свойства [2]. Молекулярная упорядоченность пленок, полученных из растворов полимеров, также зависит от условий их получения [3]. При изучении полимеров электронно-микроскопическим методом в большинстве случаев структура изучалась непосредственно в пленках полимеров, полученных из растворов на жидких или твердых поверхностях [4—11]. В этих случаях морфология надмолекулярных образований в существенной степени зависела от рода растворителя, концентрации раствора и пр.

В ряде работ изучение надмолекулярных структур проводилось на образцах, полученных из расплавов [12—15]. И здесь морфология надмолекулярных образований зависела от различных факторов: термообработки, введения пластификатора и др. Все эти работы показали, что полимеры в конденсированном состоянии должны рассматриваться не как хаотически перепутанная система молекулярных цепей, а как система цепей, собранных в пачки, которые, будучи независимыми структурными единицами, способны в свою очередь составлять морфологические образования более высоких порядков, вплоть до монокристаллов.

Однако не меньший интерес представляет изучение структуры полимеров, возникающей непосредственно в процессе полимеризации. Одна сторона этого вопроса — степень молекулярной упорядоченности — освещена в работах [3, 16, 18]. Другая сторона вопроса — формирование надмолекулярных структур в процессе полимеризации — в литературе почти не отражена. Правда, в работе [17] высказывается мысль, что шаровые частицы, являющиеся продуктом полимеризации трифторметилена, можно считать псевдосферолитами. В последующей работе [18] те же самые частицы называются уже просто сферолитами. Нам кажется, однако, что этот вывод является недостаточно доказанным, тем более что автор представляет структуру сферолита моделью намотанного клубка ниток, что противоречит современным представлениям о пачечном строении полимеров. В работе [18] автор пытается по внешнему виду полимера судить о форме кристаллитов полимерного продукта, хотя и не приводит никаких фотографий и не указывает, о каких размерах кристаллитов идет речь. Так, исходя из того,

что политетрафторэтилен похож по внешнему виду на распущенный асбест, делается вывод, что его кристаллиты имеют иглообразный характер.

Поскольку в процессе полимеризации образуется полимер с высокой степенью молекулярной упорядоченности [3, 16, 18] и, принимая во внимание, что носителями высокой упорядоченности должны являться хорошо организованные надмолекулярные структуры, можно ожидать, что подобные надмолекулярные образования должны обязательно формироваться непосредственно в процессе полимеризации.

Задачей настоящей работы явилось изучение надмолекулярных образований, возникающих непосредственно в процессе полимеризации.

В качестве объектов исследования были взяты кристаллический поливинилхлорид, полученный в среде масляного альдегида, описанный в [19], и полизтилен низкого давления, полученный в бензоле при 60° и давлении 10 атм с использованием в качестве катализатора частично хлорированного по Радзивановскому [20] металлического алюминия в виде тонких стружек в смеси с α - α -модификацией треххлористого титана. Чтобы зафиксировать надмолекулярные образования в том виде, в каком они получаются непосредственно в процессе полимеризации, полимер винилхлорида выделяли с некоторой осторожностью. Полимеризацию, проходящую в ампуле, вели до тех пор, пока на дне ампулы не образовалось достаточное количество полимера, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали свежей порцией масляного альдегида и сушили в вакууме при комнатной температуре. Высушенный полимер растирали в фарфоровой ступке, после чего полученный порошок диспергировали в водно-спиртовой смеси. После отмучивания в течение 5–30 час. сусpenзию наносили на колloidиевую подложку, препарат сушили на воздухе, а затем просматривали в электронном микроскопе * при прямом электронно-оптическом увеличении $\times 10\,000$ – $20\,000$.

Полизтилен при комнатной температуре не удавалось растереть в ступке, поэтому полизтиленовый полимерный продукт, который представлял собою волокнистую массу, плотно обволакивающую алюминиевую стружку, расщепляли острой иглой до мелкого порошка. Последний диспергировали в водно-спиртовой смеси, из которой препараты готовили так же, как и в случае поливинилхлорида.

Электронномикроскопические фотографии препаратов поливинилхлорида приведены на рис. 1, а, б. Из фотографий видно, что частицы полимерного продукта представляют собой образования с ярко выраженной внешней формой, представляющие собой фибриллярные скопления.

В одной из предыдущих работ [21] нами описаны структуры исследованного кристаллического поливинилхлорида, возникающие в тонких пленках, полученных из растворов. Основными структурными формами этого полимера являлись плотные образования, состоящие из параллельно расположенных лент. Среди последних наблюдались образования, обладающие клешневидной формой (рис. 2, а), по внешнему виду напоминающие пачки, которые мы называли макропачками (рис. 2, б). При сравнении микрофотографий сусpenзий с микрофотографиями пленок поливинилхлорида (как приведенных в [21], так и приводимых в данной работе) обращает на себя внимание следующий интересный факт. Образования, приведенные на рис. 1, а, б, по своему внешнему виду напоминают скопления лент (рис. 2, г), а также макропачки (рис. 2, б, в). В них так же, как и в макропачках, параллельность фибрил сохраняется на всем протяжении, включая и изгибы. В ряде случаев на концах таких сусpendированных образований иногда параллельность нарушается и концы приобретают клешнеобразный характер (ср. рис. 2, а с рис. 1, б) или вид трезубца (ср. рис. 2, д с рис. 1, а).

Сравнительные данные о надмолекулярных структурах образцов, полученных из раствора и препаратов полимера, полученного непосредственно в процессе полимеризации, позволяют предположить, что уже в процессе полимеризации кристаллического поливинилхлорида создаются определенным образом построенные надмолекулярные образования. При этом в морфологии этих образований, а также в их строении наблюдается подобие с надмолекулярными образованиями, создающимися в пленках

* Работу проводили на электронном микроскопе Tesla-242М.

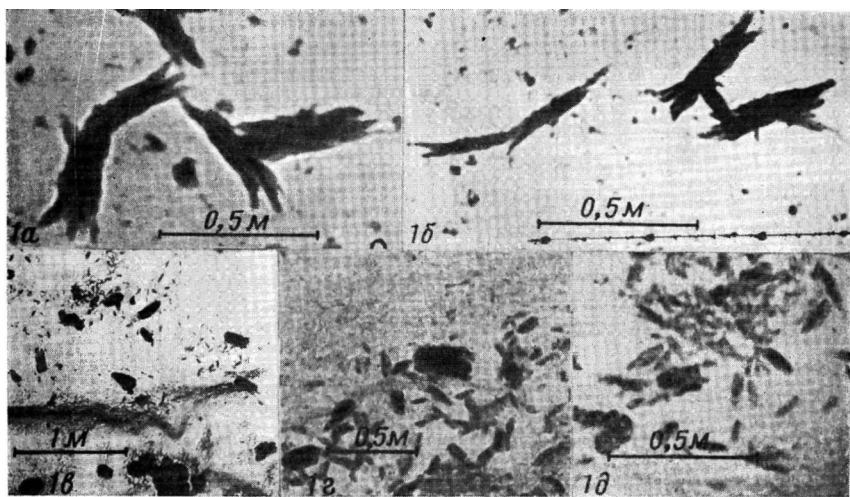


Рис. 1. Электронномикроскопические фотографии препаратов поливинилхлорида, приготовленных из суспензий

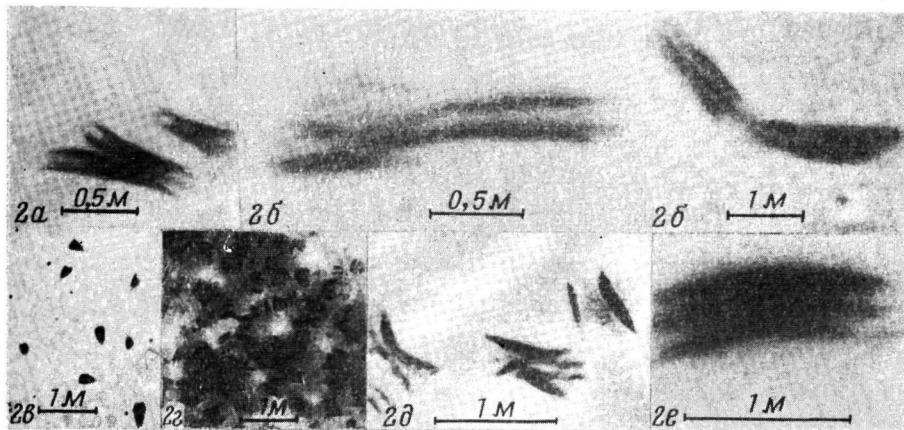


Рис. 2. Электронномикроскопические фотографии пленок поливинилхлорида, полученных из раствора в циклогексане

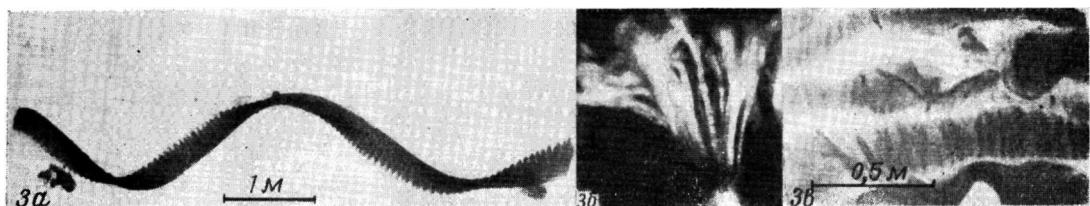


Рис. 3. Микрофотографии образцов полиэтилена:
а — суспензия полиэтилена; б — макровид продукта полимеризации; в — пленка, полиэтилена, полученная из раствора в о-кинололе

полимера. Результаты, полученные на примере поливинилхлорида, подтвердились и на полиэтилене, где повторение морфологии одной из первичных надмолекулярных структур распространяется на образования более высоких порядков, вплоть до макроструктур (рис. 3, а, б, в).

Препараты, приготовленные из суспензий, дали электронномикроскопическую картину, приведенную на рис. 3, а. Этот вид образований представляет собой полосу с четко выраженной поперечной складчатостью. При более детальном рассмотрении обнаруживается, что каждая складка обладает в свою очередь поперечной структурой. Толщина поперечных образований, разрешаемых на электронно-микроскопических фотографиях, составляет 150—200 Å, что соответствует вероятным размерам толщины пачки. Наблюдаемые в электронном микроскопе полосы типа рис. 3, а являются фрагментами волокон полиэтилена, растущих непосредственно от поверхности алюминиевой стружки, которая имеет в свою очередь также складчатую структуру вследствие свертывания полос (рис. 3, б). Подобное повторение складчатости на разных уровнях для образцов полиэтилена, полученных непосредственно в процессе полимеризации, распространяется и на образцы, полученные из растворов этого полимера в о-ксилоле.

Электронномикроскопическая фотография образований в пленке полиэтилена, полученного из раствора, приведена на рис. 3, в. Видно, что в этом случае образование имеет ярко выраженную поперечно-полосатую структуру. Следовательно, складчатость надмолекулярных образований, в том числе и образований более высоких порядков, характерная для образцов полиэтилена, полученного непосредственно в процессе полимеризации, проявляется также и на препаратах пленок, полученных из раствора, хотя в некоторых отношениях между ними имеется и определенная разница.

Таким образом, приведенные результаты позволяют сделать вывод, что уже непосредственно в процессе полимеризации создаются надмолекулярные структуры, морфология которых в определенной степени может воспроизводиться во вторичных образцах (например, пленках, полученных из раствора).

Выходы

1. На примере кристаллического поливинилхлорида и полиэтилена показано, что надмолекулярные образования полимеров формируются уже непосредственно в процессе полимеризации. При этом их морфология подобна морфологии надмолекулярных образований, возникающих во вторичных образцах.

Поступила в редакцию
30 VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. О. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1961.
2. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.
3. Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., 4, 935, 1962.
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. О. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
6. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
7. П. В. Козлов, Ли Пан-тун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., 1, 1848, 1959.
8. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
9. Л. О. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 930, 1960.
10. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Т. С. Очаповская, Высокомолек. соед., 2, 1279, 1960.
11. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1715, 1960; 3, 1260, 1961.

12. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова и др., Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.
 13. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 139, 874, 1961.
 14. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 627, 1962; 142, 844, 1962.
 15. F. P. Reding, E. R. Walter, J. Polimer. Sci., 38, 141, 1959.
 16. P. E. Thomas, J. F. Lontz, C. A. Sperati et al. SPE Journal, 12, 89, 1956.
 17. Д. Д. Чегодаев, А. А. Кузнецова, Н. А. Бугоркова, Н. Е. Язвина, Ж. физ. химии, 31, 2061, 1957.
 18. Д. Д. Чегодаев, Ж. физ. химии, 33, 96, 1959.
 19. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 4, 384, 1962.
 20. С. Radziwanowski, Ber., 28, 1137, 1895.
 21. Д. Н. Борт, А. Г. Кронман, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, В. Н. Карапин, Докл. АН СССР, 143, 1345, 1962.
-

SUPERMOLECULAR STRUCTURES ARISING DIRECTLY IN THE POLYMERIZATION PROCESS

V. A. Kargin, D. N. Bort, B. N. Shtarkman, K. S. Minsker

Summary

The supermolecular structure formed directly in the polymerization process has been investigated. For the study crystalline polyvinylchloride, prepared in butyraldehyde medium and polyethylene, prepared on aluminum shavings were employed. The preparations were prepared for electron microscopic examination by dispersion in aqueous alcohol mixture and subsequent coating of the suspension on a collodion substrate. It was shown that in the case of the selected polymers already during polymerization supermolecular structures are formed, the morphology of which has a tendency for «remembrance» and reproduction in the secondary specimens (for example, in films obtained from solutions of these polymers).