

УДК 678.01:53+678.13+678.742+678.743

**ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР СОПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ
ВИНИЛХЛОРИДА С ЭТИЛЕНОМ ИЛИ ПРОПИЛЕНОМ**

И. Н. Вишневская, К. С. Минскер, В. А. Каргин

В настоящее время можно считать достаточно хорошо изученными надмолекулярные структуры кристаллических и кристаллизующихся полимеров. Однако вопросы морфологии различных сополимерных продуктов, в том числе и способных к кристаллизации, в литературе практически не освещены.

В этой связи представляют интерес результаты изучения структуры недавно описанных [1] сополимерных продуктов винилхлорида с этиленом или пропиленом.

Был выбран электронномикроскопический метод исследования (электронный микроскоп марки «Tesla» с прямым увеличением от 1000 до 30 000). Объектом изучения служили пленки, образующиеся из 0,2%-ных растворов сополимерных продуктов (СП) винилхлорида с этиленом (ВХ-Э) или винилхлорида с пропиленом (ВХ-П) в о-ксилоле. Методика приготовления препаратов описана в [2].

Сополимеры, используемые для получения пленок, предварительно многократно пересаждали из о-ксилола метиловым спиртом до тех пор, пока содержание хлора в продуктах, определяемое аналитически, не сохранялось постоянным (52,5% для ВХ-Э и 45,6% для ВХ-П).

Кристаллизацию препаратов, непосредственно предназначенных для электронномикроскопического изучения, производили при 90, 120, 155 и 190° и продолжительности от 0,5 до 6 час. для каждой температуры. Скорость охлаждения образцов — 1 град/мин.

Результаты эксперимента показали, что кристаллизация обоих СП (ВХ-Э и ВХ-П) при 90° в промежутке времени от 0,5 до 6 час. не приводила к образованию правильно ограниченных структур из макромолекул. На соответствующих электронномикроскопических снимках видны глобулы и бесструктурные пленки в пределах разрешения микроскопа (рис. 1, а, б). Электронограммы этих образцов соответствовали аморфному состоянию СП.

При повышении температуры кристаллизации образцов СП до 120° даже при малой экспозиции (30 мин.) наблюдались структуры правильной текстуральной формы (рис. 1, в, г), игольчатого (рис. 1, д) и стержневидного (рис. 1, е) типа. Последние, по всей вероятности, образуются вследствие компактной упаковки игольчатых образований, что можно увидеть при детальном рассмотрении соответствующих структур. При увеличении времени кристаллизации до 6 час. изменения морфологии характерных структур не наблюдалось.

Прогрев препаратов СП ВХ-Э при еще более высокой температуре (155°) приводил уже после двухчасовой экспозиции к возникновению новых, устойчивых по форме вторичных образований фибрillлярного типа (рис. 2), существенно отличающихся от форм, рассмотренных выше и формирующихся при более низких температурах кристаллизации. Однако уве-

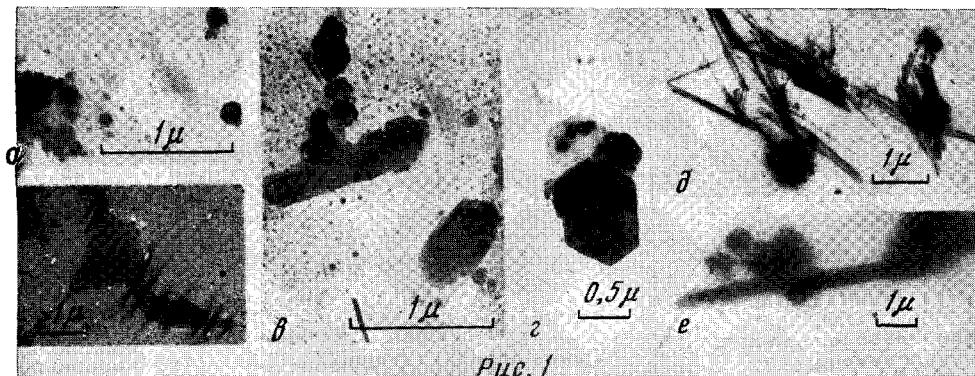


Рис. 1

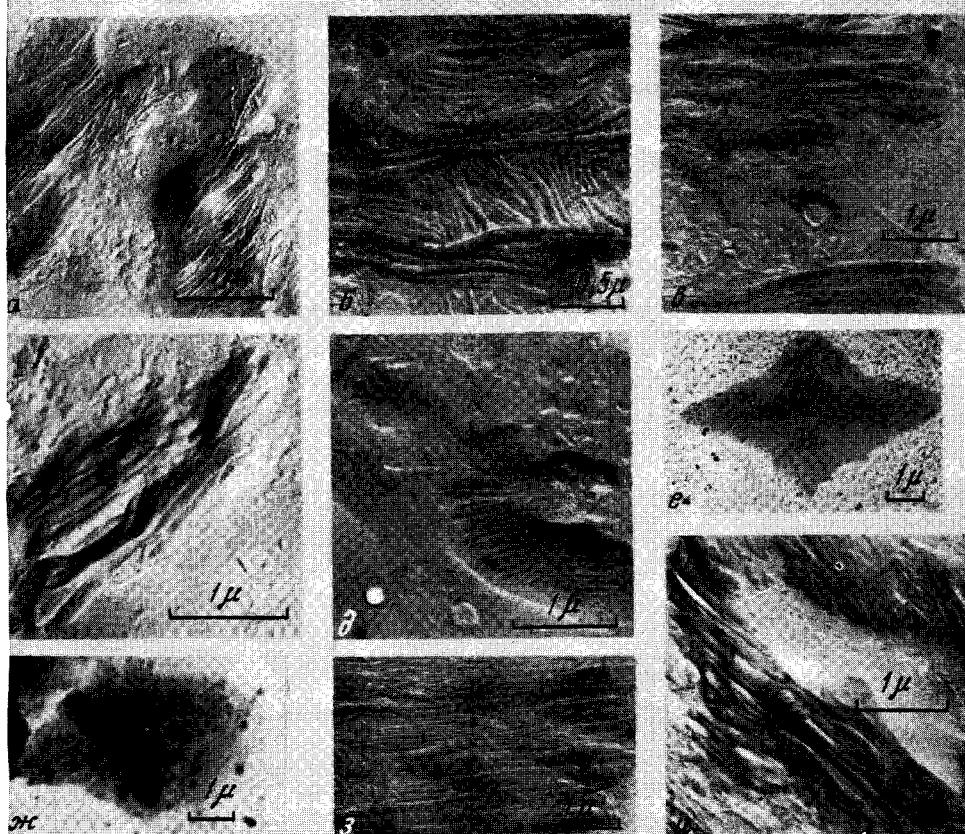


Рис. 2

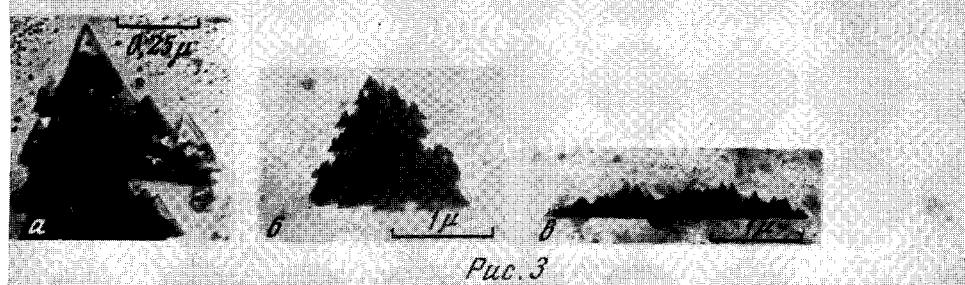


Рис. 3

Рис. 1—3. Микрофотографии надмолекулярных структур, образующихся в результате кристаллизации сополимерных продуктов винилхлорида с этиленом (ВХ-Э) и винилхлорида с пропиленом (ВХ-П) из 0,2%-ных растворов в о-ксилоле при разных температурных режимах:

1, а — (ВХ-П), 90°; 1, б — (ВХ-Э), 90°; 1, в — (ВХ-Э), 120°; 1, г — (ВХ-П), 120°; 1, д — (ВХ-Э), 120°; 1, е — (ВХ-Э), 120°; 2, а — и — (ВХ-Э), 155°, 2 часа; 3, а — е — (ВХ-П), 190°, 2 часа

личение продолжительности прогрева образцов до 6 час. вызывало образование уже известных шестиугольных или стержневидных кристаллообразных форм типа, приведенных на рис. 1, в — е.

Интересно, что для образцов, полученных из сополимерного продукта BX-П при 155° , наблюдалась, независимо от времени экспозиции (в отличие от BX-Э), те же два типа хорошо ограниченных кристаллических форм, воспроизведенных на рис. 1, г, д. При этом электронограммы обоих СП, подвергнутых кристаллизации при 120 и 155° , свидетельствовали об их кристаллическом состоянии независимо от времени экспозиции.

Рассматриваемые структуры, возникающие при кристаллизации сополимера BX-Э при 155° в течение 2 час., кажутся состоящими из уложенных параллельно или переплетающихся фибрilll диаметром от сотни до нескольких сотен ангстрем (рис. 2, а, б). Однако нам представляется, что эти фибрillлярные образования являются свернувшимися в трубки кристаллическими плоскостями. Так, на рис. 2, в, например, видны две неполностью свернувшиеся плоскости, где хорошо различимы их плоские середины и завернутые края, а на рис. 2, г — связка плоскостей, развернутых на концах. Кроме того, на всех рисунках наряду со скрученными слоями видны и нескрученные кристаллические слои. Например, на рис. 2, д слева сверху ясно выступает плоское ромбическая формы хорошо сформированное образование, на рис. 2, а — шестиугольные образования, а на рис. 2, в, г — углы правильно организованных структур, закрытые сверху свертывающимися плоскостями.

Точно так же фибрillлярная структура правильно ограниченных образований, одно из которых представлено на рис. 2, е, является, вероятно, результатом скручивания верхних слоев кристаллических образований, образующихся на нижнем плоском монослое или на нескольких слоях. Такое скручивание особенно заметно на рис. 2, ж, где диаметр образовавшейся трубки составляет ~ 6000 Å.

Некоторые участки на образцах закристаллизованной пленки имеют вид группы слоев, наложенных друг на друга и расположенных под определенным углом к плоскости подложки, что напоминает картину сдвинутых карт (рис. 2, з, и). Толщина отдельного слоя, определенная из микрофотографий, находится в пределах 100 — 200 Å, т. е. это величина того же порядка, что и толщина монослоев, наблюдавшихся для полиэтилена [3—7]. Принимая во внимание диаметр тонких фибрillлярных образований, составляющий приблизительно 100 — 200 Å, можно предполагать, что эти структуры являются торцами указанных выше слоев. Толстые фибрillлярные образования диаметром в несколько сотен ангстрем соответствуют скрученным в трубки кристаллическим плоскостям.

В этой серии микрофотографий привлекает внимание обилие скрученных и недостроенных структур, что говорит о наличии большого числа центров кристаллизации. По-видимому, это обстоятельство в сочетании с большой скоростью кристаллизации приводит к наблюдаемому явлению скручивания кристаллических плоскостей.

Подобные структуры в виде фибрillлярных образований [6] и складок в кристаллах, принимающих по мере роста форму разветвленного пучка [7], наблюдались ранее для линейного полиэтилена. Объясняя эти структуры скручиванием плоских кристаллов, авторы считают, что это явление может явиться началом сферолитизации.

Кристаллизация препаратов при 190° и времени прогрева от 0,5 до 6 час. приводила к формированию наряду с гексагональными и стержневидными, хорошо ограниченными структурами, и к формированию образований моно-кристаллического типа в виде равносторонних треугольников, которые собираются в фигуры типа «елка» (рис. 3, а), «пила» (рис. 3, в) или «правильный треугольник» (рис. 3, б).

Среди образований правильной формы, характерных для обоих СП, при 120 , 155 и 190° часто наблюдались пластинчатые кристаллические образо-

вания с обычным расположением слоев неправильной формы, при котором слои накладываются друг на друга и возникают структуры с хорошо различимыми террасами типа рис. 1, в и 3, а. Последние могут быть обязаны своим происхождением либо спиральному росту, вызванному винтовой дислокацией, либо плоскостным структурам, состоящим более чем из одного слоя.

Электронограммы кристаллизующегося сополимера ВХ-Э весьма сходны с электронограммой кристаллического поливинилхлорида (ПВХ), полученного полимеризацией хлористого винила под влиянием модифицированного нуклеофильными добавками катализатора Циглера — Натта [8]. Они содержат девять из десяти рефлексов, присущих кристаллическому ПВХ (таблица).

Межплоскостные расстояния закристаллизованных СП ВХ-Э и ВХ-П в сравнении с кристаллическим ПВХ и полиэтиленом (ПЭ)

Рефлекс, №	ПЭ, Å	ВХ-Э, Å	ВХ-П, Å	ПВХ, * Å	ПВХ, ** Å
1	4,14	5,15	—	5,27	5,26
2	3,74	5,02	5,02	5,08	5,07
3	2,98	4,56	4,53	4,63	4,62
4	2,48	3,58	3,57	3,65	3,65
5	2,36	—	—	—	—
6	2,26	2,78	—	2,85	2,85
7	2,17	—	—	—	2,62
8	2,10	2,48	2,4	—	2,54
9	1,94	—	—	2,31	2,32
10	1,73	2,20	—	2,26	2,28
11	1,68	2,01	—	2,06	2,07
12	1,61	—	—	—	—
13	1,51	1,82	—	1,82	1,82
14	1,45	—	—	—	1,74
15	1,39	—	—	1,69	1,69
16	1,30	—	—	—	1,61
17	1,27	—	—	—	1,54
18	1,21	—	—	—	1,44
19	1,10	—	—	—	1,40
20	—	—	—	—	1,21

* Цитировано по работе [8]. ** По работе [12].

Как видно, межплоскостные расстояния сополимера ВХ-Э и ПВХ различаются несущественно. Таким образом, можно полагать, что сополимер ВХ-Э построен по типу синдиотактического ПВХ, и его кристаллическую решетку можно рассматривать как кристаллическую решетку ПВХ, исаженную вследствие «замены» в ней некоторых атомов галоида на атомы водорода. Ввиду малого объема атома водорода исажение кристаллической решетки ПВХ может быть несущественным.

У сополимера ВХ-П исажение кристаллической решетки, характерной для ПВХ, более заметно. Электронограммы закристаллизованных образцов этого сополимера содержат лишь четыре рефлекса (таблица). Замена атома галоида на метильную группу в кристаллической решетке синдиотактического ПВХ не является, по-видимому, столь малосущественной, как и в случае замены на атом водорода, наблюдавшейся для сополимера ВХ-Э.

Полученные экспериментальные результаты по внутренней кристаллографической структуре СП хорошо согласуются с их способностью к образованию надмолекулярных форм. Действительно, наблюдаемые для обоих СП структуры на надмолекулярном уровне подобны вторичным структурам, формирующимся в подобных условиях в случае кристаллического ПВХ [9, 10]. Обычно наблюдались те же складчатые образования, а также правильно ограниченные треугольники и ромбы. Однако следует указать, что при

несомненном тождестве морфологии изученных СП ВХ-Э, ВХ-П и гомополимера ПВХ, сополимер ВХ-П проявляет меньшую склонность к образованию соответствующих надмолекулярных структур, что можно объяснить снижением способности к кристаллизации у сополимера ВХ-П в связи со значительной дефектностью его кристаллической решетки.

Важно отметить, что кристаллизующиеся СП ВХ-Э и ВХ-П получались при совместной полимеризации мономеров, при использовании катализитической системыmonoалкоксипроизводных алкилалюминийхлоридов и галогенидов титана. При этом, как показано, образуются кристаллические сополимерные продукты (по всей вероятности, с чередующимися раздельно кристаллизующимися блоками) с решеткой синдиотактического ПВХ. Гомополимеризация мономерного винилхлорида при использовании этих же катализаторов всегда приводила к синтезу атактического ПВХ, электронограммы которого при любой температуре кристаллизации соответствовали аморфному состоянию гомополимера. Следовательно, эффект стереорегулирования при полимеризации циглер-наттовского типа связан не только со стереоспецифичностью бинарного катализатора Циглера — Натта и зависит от природы его гомогенной и гетерогенной компонент, но и от состава растущей из активного центра полимерной цепочки. Разбавление олефиновыми звенями (особенно этиленом) поливинилхлоридных блоков облегчает ориентацию мономерных звеньев винилхлорида в переходном состоянии, что приводит к образованию, в отличие от гомополимеризации винилхлорида на тех же каталитических системах, кристаллизующихся сополимерных продуктов с кристаллической решеткой, характерной для синдиотактического ПВХ.

В заключение следует указать на весьма интересное явление существования кристаллической и аморфной фаз у сополимерных продуктов, что проявлялось в близком соседстве кристаллических образований с глобуллярными формами макромолекул диаметром от 35 до 3 000 Å. Такая величина глобул свидетельствует о том, что имеет место сворачивание не только отдельных макромолекул, но и целых групп их. Существование фаз наблюдается почти на всех приведенных микрофотографиях.

В то же время из микрофотографий видно, что все морфологические образования как бы выступают из полимерных пятен, образовавшихся после испарения растворителя из капли раствора, и образование структур хорошо объясняется представлениями, развитыми в работе [41].

Выводы

1. Изучалась структура СП ВХ-Э и ВХ-П. Показано, что СП способны кристаллизоваться с образованием надмолекулярных структур монокристаллического типа. В отдельных случаях наблюдались фибрillлярные кристаллические структуры. Характерно существование кристаллической и аморфной фаз СП.

2. Электронограммы СП свидетельствуют о том, что СП имеют исаженную кристаллическую решетку ПВХ, дефектность которой больше у ВХ-П.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
28 V 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский, Р. П. Черновская, Докл. АН ССР, **160**, 1093, 1965.
- З. Я. Берестнева, М. Б. Константинопольская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **2**, 1715, 1960.
- A. Keller, S. Sawada, Makromolek. Chem., **74**, 190, 1964.
- F. R. Anderson, J. Polymer Symposia, **C1**, 123, 1964.
- P. H. Geil, F. R. Anderson, B. Winderlich, T. Arakawa, J. Polymer Sci., **A2**, 3707, 1964.

6. P. Till, J. Polymer Sci., 24, 301, 1957.
 7. A. Keller, A. O'Connell, Disc. Faraday Soc., 1958, № 25, 114.
 8. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.
 9. Д. Н. Борт, А. Г. Кронман, К. С. Минскер, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 143, 1345, 1962.
 10. В. А. Карагин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 6, 189, 1964.
 11. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский. Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
 12. Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, В. Ф. Теплов, Ж. структ. химии, 2, 615, 1961.
-

**ELECTROMICROSKOPIC STUDY OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES
OF COPOLYMERS OF VINYLCHLORIDE WITH ETHYLENE
AND PROPYLENE**

I. N. Vishnevskaia, E. S. Minsker, V. A. Kargin

S u m m a r y

Structure of copolymers of vinylchloride with ethylene and propylene was studied by means of electromicroskopic and electronographic methods. The copolymers possess distorted polyvinylchloride crystalline lattice which leads to the resemblance of the structures of both copolymers to crystalline polyvinylchloride. Vinylchloride polymerization with the some catalytic system that at copolymers preparation (monoalkylalkoxyderivatives of trialkylaluminium — titanium chloride) resulted in atactic polyvinylchloride with amorphous electronogramms.