

УДК 678.742-13.01:53

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИПРОПИЛЕНА

*A. M. Муса, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ,
П. В. Козлов*

В проведенных в последние годы работах [1—3] по изучению процессов структурообразования в привитых сополимерах на основе кристаллизующихся компонентов была достаточно четко показана эффективная роль химической прививки, заключающаяся в торможении процессов кристаллизации регулярного полимера и фиксации фибриллярных структур. Образование подобных структур обычно наблюдается для привитых сополимеров, полученных в гетерогенных условиях, когда продукт реакции, так называемый гетерогенно-привитой сополимер, по существу, представляет собой смесь молекулярно-привитого сополимера и одного из его полимерных составляющих, модифицируемого прививкой [3—4].

Однако в литературе, за редким исключением, почти полностью отсутствуют работы по изучению процессов структурообразования молекулярно-привитых сополимеров. Это в основном обусловлено исключительной трудностью их выделения и идентификации. В то же время исследование такого типа модельных полимеров открывает широкие возможности для изучения специфического избирательного взаимодействия между отдельными участками макромолекул, конформации которых могут легко изменяться под влиянием, например, различных растворителей, с соответствующим изменением структурных элементов и физико-химических свойств полимерного вещества.

В настоящей работе с целью изучения процессов структурообразования в такого рода привитых сополимерах сделана попытка получения молекулярно-привитого сополимера изотактического полипропилена (полимера хорошо изученного со структурной точки зрения) и аморфного полиметилакрилата.

Экспериментальная часть

В работе использовали полипропилен марки «моплен», отмытый от аморфной и низкомолекулярной фракций горячим эфиром и гептаном ($[\eta] = 2,37$ в *m*-ксилоле при 120°).

Окисление полипропилена проводили в виде 0,015—0,03%-ного раствора в *m*-ксилоле при 80° , пропуская через раствор ток кислорода со скоростью 1 л/мин. Кривая накопления перекисных групп (иодометрический анализ и ИК-спектроскопия — по полосе поглощения 2,8—3 μ , характерной для валентных колебаний групп ООН) приведена на рис. 3. Для дальнейших превращений использовали образцы, подвергавшиеся 12—15-часовому окислению.

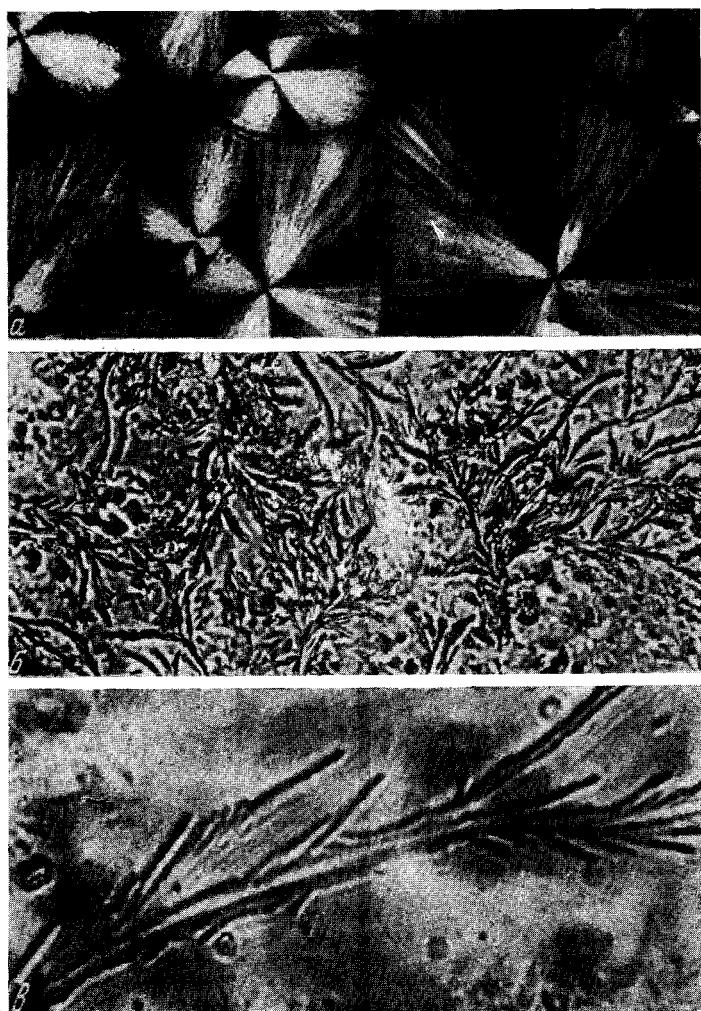


Рис. 2. Оптические микрографии ($\times 630$): изотактического полипропилена (а), гетерогенно-привитого сополимера в обычном проходящем свете (б) и молекулярно-привитого сополимера (в)

Метилакрилат ($n_D^{20} = 1,4040$, т. кип. 80,5°) прививали к гидро-перекиси полипропилена в растворе при 130°. Реакцию проводили в запаянных стеклянных эвакуированных ампулах в течение 12 час., для чего раствор полимера доводили до 130° и через разбиваемую стеклянную перегородку смешивали с нагретым мономером, или смешение проводили при 80°, а затем поднимали температуру в присутствии мономера до 130°. После окончания реакции и откачки мономера и растворителя в вакууме, гомополимер метилакрилата отмывали холодным ацетоном в течение 40 час.

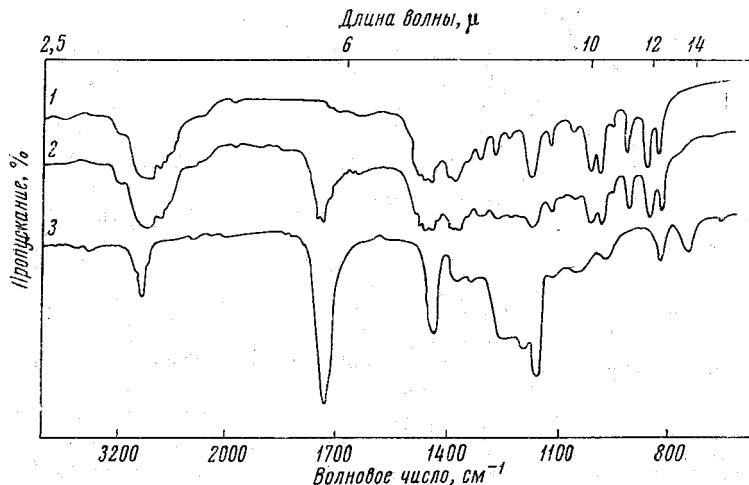


Рис. 1. ИК-спектры изотактического полипропилена (1), привитого сополимера (2) и полиметилакрилата (3)

при 6—8-кратной смене ацетона. Контролем служило отсутствие опалесценции полиметилакрилата при добавлении избытка метанола к ацетоновой вытяжке, а также полное количественное отделение полиметилакрилата этим же способом из механической смеси обоих полимеров в специальной серии опытов.

Оптические исследования кристаллизации продуктов прививки и изотактического полипропилена проводили на нагревательном столике поляризационного микроскопа МИН-8. Образцы указанных полимеров нагревали до 200°, затем охлаждали до комнатной температуры в течение 3 час., выдерживая их при 135—140° в течение часа. Отжиг этих образцов проводили в течение 40 час. при 140°.

Ввиду малой растворимости полипропилена нам не удалось провести сравнительное турбидиметрическое титрование гомополимеров и продуктов реакции, однако доказательством прививки является изменение ИК-спектров полипропилена. На рис. 1 приведен ИК-спектр продукта реакции прививки, выделенного по вышеописанной методике. Как видно из рис. 1 для спектра этого вещества, свободного от гомополимера метилакрилата, характерно наличие полос поглощения, типичных как для полипропилена, так и для полиметилакрилата (1370—1380 см⁻¹ для группы CH₃, 1748—1739 см⁻¹ для группы C=O в сложных эфирах и т. д.).

Косвенным доказательством получения химически однородного вещества, а не смеси двух гомополимеров, является также поведение продукта реакции при прессовании. Продукты реакции, спектр одного из которых приведен на рис. 1, легко образуют однородные прозрачные пленки, тогда как попытки спрессовать механические смеси полипропилена и полиметилакрилата, взятые при различных соотношениях, не привели к успеху ввиду несовместимости этих полимеров (получаются мутные, легко расслаивающиеся системы).

Исследование свойств привитого сополимера полипропилена и метилакрилата включало изучение кристаллизации такой системы по сравнению с чистым полипропиленом. Хорошо известно, что изотактический полипропилен легко кристаллизуется с образованием сферолитов [5]. Действительно, при кристаллизации изотактического полипропилена из расплава в тонких пленках при 135—140° мы наблюдали образование сферолитов радиального типа (рис. 2, а, см. вклейку к стр. 315). Способность изотактического полипропилена к образованию сферолитных структур не изменяется и после его окисления.

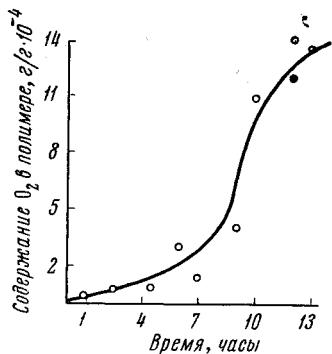


Рис. 3. Зависимость количества связанных кислорода от времени окисления изотактического полипропилена (по данным йодометрического титрования) в 0,03%-ном растворе *m*-ксилола при 80°

В то же время при кристаллизации привитого сополимера в тех же условиях, что и изотактического полипропилена наблюдалось образование фибрillлярных структур, весьма напоминающих дендритные кристаллы (рис. 2, б). Интересной особенностью этих явно анизотропных структур является полное отсутствие двулучепреломления. Изображение фибрill в поляризованном свете пропадает и наблюдаются ярко светящиеся участки, соответствующие мелким сферолитам.

Поскольку сферолиты, наблюдавшиеся в привитом сополимере, ничем не отличались от сферолитов изотактического полипропилена, растущих из механической смеси изотактического полипропилена и полиметилакрилата, естественно было предположить, что они соответствуют чистому изотактическому полипропилену. Рентгенографическое исследование образцов привитого сополимера показало полную идентичность сферолитов полученного продукта и изотактического полипропилена. Длительное и многократное травление кипящим *m*-ксилолом пленок привитого сополимера привело к удалению указанных сферолитов и не оказалось существенного влияния на строение фибрillлярных структур. «Вытравливание» сферолитов изотактического полипропилена наблюдалось и для смесей изотактического полипропилена и полиметилакрилата.

Существование изотактического полипропилена в привитом сополимере может быть объяснено, по-видимому, негомогенным характером прививки в данных условиях, в особенности на стадии окисления при 80°, за счет чего привитой сополимер содержал некоторую долю изотактического полипропилена, кристаллизующегося с образованием сферолитов. Гетерогенный характер прививки при 80—130° также мог способствовать сохранению не затронутых реакцией макромолекул полипропилена, аналогично тому, как это нами наблюдалось ранее при хлорировании полиэтилена в растворе [6].

Однако несмотря на то, что полученный привитой сополимер представлял собой, по существу, гетерогенно-привитой сополимер, содержащий как молекулярно-привитой сополимер, так и изотактический полипропилен, оказалось возможным провести его разделение, «вытравливая» полипропилен кипящим *m*-ксилолом. Остающийся молекулярно-привитой сополимер дает фибрillлярные структуры достаточно крупного размера (рис. 2, в), которые, очевидно, образованы за счет упорядочения основных цепей привитого сополимера, поскольку аморфный полиметилакрилат в этих условиях является «бесструктурным». Длительный отжиг этих образцов при повышенной температуре не привел к каким-либо изменениям в характере надмолекулярных структур.

Наличие внешне анизотропных (но не двулучепреломляющих) структур большого размера наблюдалось также в работе [7] для нерегулярного

сополимера диэтилового эфира винилфеновой и акриловой кислот. Образование фибриллярных структур наблюдалось также и для ряда нерегулярных систем, включая статистические, блок- и привитые сополимеры [8].

Результаты данной работы, в которой впервые для привитого сополимера удалось наблюдать фибриллярные структуры крупного размера, а также предыдущих работ по исследованию процессов структурообразования в привитых системах, дают основания полагать, что характерными и, возможно, наиболее кинетически стабильными надмолекулярными структурами химически нерегулярных сополимеров являются фибриллярные образования.

Выводы

1. Получены привитые сополимеры изотактического полипропилена и полиметилакрилата и изучен их процесс кристаллизации.
2. Высказано предположение о том, что характерными и, вероятно, наиболее кинетически стабильными надмолекулярными структурами химически нерегулярных полимеров являются фибриллярные образования.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 3, 299, 1961.
2. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Л. А. Зезина, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 932, 1963.
3. В. П. Шибаев, Диссертация, 1963.
4. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 637, 1964.
5. В. А. Каргин, Г. П. Аидрианова, Докл. АН СССР, 146, 1334, 1962.
6. В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Р. К. Грушин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 231, 1964.
7. А. А. Эфендиев, Диссертация, 1965.
8. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 683, 1964.

PARTICULARITIES OF CRYSTALLIZATION OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYPROPYLENE

A. M. Musa, V. P. Shibaev, N. A. Platé, P. V. Kozlov

Summary

In order to study structure formation in chemically irregular systems it has been carried synthesis of graft-copolymer of isotactic polypropylene and amorphous polymethylacrylate. Grafting is carried out by decomposition of hydroperoxide groups of oxidized isotactic polystyrene in presence of methylacrylate at 130° C. Microscopic study of structure of the obtained copolymers reveals fibrillar unbirefringent structures of dendrite type. These structures are proposed to be the most stable supermolecular structures of chemically irregular polymers.