

УДК 541.64:539.2:547.538.141

МОРФОЛОГИЯ МАКРОСЕТЧАТЫХ ИЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА ТИПА «СТИРОСОРБ»

*Цюрупа М. П., Панкратов Е. А., Цванкин Д. Я.,
Жуков В. П., Даванков В. А.*

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей исследована морфология макросетчатых изопористых полимеров стирола семейства «Стиросорб» со степенью сшивания от 5 до 100%. При механическом разрушении полимеров, полученных сшиванием концентрированного раствора ПС, выявляются сферические образования диаметром ≥ 10 нм, представляющие собой клубки индивидуальных макромолекул ПС (или их ассоциатов), сшитых как внутримолекулярно, так и между собой. Рассеяние рентгеновых лучей под малыми углами выявляет неоднородности размером от 9 до 6,5 нм, соответствующие флуктуациям плотности высущенных образцов. Полимеры, полученные сшиванием набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом, изоморфны и не рассеивают рентгеновы лучи. Однако свойства полимеров этих двух типов одинаковы.

Макросетчатые изопористые полимеры, получаемые сшиванием линейного ПС в концентрированных растворах или слабо сшитых сополимеров стирола с дивинилбензолом (ДВБ) в набухшем состоянии бифункциональными реагентами, обладают рядом необычных свойств [1]. Даже при очень высоких степенях сшивания трехмерные сетки обладают существенной эластичностью, вследствие чего полимеры способны набухать в термодинамически хороших растворителях с увеличением объема в 3–4 раза. В такой же степени они набухают и в средах, являющихся осадителями линейного ПС. В сухом состоянии полимеры типа «Стиросорб» обладают высокоразвитой внутренней поверхностью, однако прозрачны для видимого света.

Для понимания причин столь необычного поведения этих сшитых полимеров необходимо знать структуру их сеток, т. е. установить наличие или отсутствие в них надмолекулярных образований, определить характер и размер пор и т. п. В данной работе обсуждаются результаты исследования структуры полимеров серии «Стиросорб» методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей.

Макросетчатые изопористые полимеры. Были исследованы в основном два типа сеток ПС. Полимеры типа I получали сшиванием линейного ПС ($M_w=3 \cdot 10^5$), растворенного в дихлорэтане (концентрация 9 вес.%),monoхлордиметиловым эфиром (МХДЭ) или *n*-ксилилендихлоридом (КДХ) в присутствии 1 моля хлорного олова на 1 моль хлорметильных групп сшивающего агента [2, 3]. Полимеры типа II получали сшиванием максимально набухших в дихлорэтане сферических гранул сополимера стирола с 1 и 2% ДВБ (размер гранул 0,2–0,4 и 0,2–1,0 мм соответственно) МХДЭ также в присутствии 1 моля SnCl_4 на 1 моль кросс-агента [4].

Степени сшивания полимеров, рассчитанная из мольного соотношения ПС и сшивающего агента, варьировали от 5 до 100% [1]. Перед исследованием все образцы высушивали в вакууме при 60–80° до постоянного веса. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики полимеров, для которых представлены электронно-микроскопические снимки.

Электронная микроскопия. Объекты исследовали в растровом и просвечивающем электронных микроскопах. Для исследования в просвечивающем микроскопе применяли методику двухступенчатых реплик и ультратонких срезов.

Двухступенчатые реплики¹ готовили следующим образом. На поверхность скола

¹ Авторы благодарят Е. М. Белавцеву и В. А. Кузьмина за ряд выполненных электронно-микроскопических снимков.

Таблица 1

Физико-химические свойства макросетчатых изопористых полимеров

Полимер	Сшивящий агент	c, %	Набухаемость, мл/г		s, м ² /г	V ₀ , см ³ /г
			толуол	метанол		
I	МХДЭ	5	6,2	0,04	0	—
		100	3,8	3,8	1000	0,51
	КДХ	43	2,6	1,1	630	0,41
		100	2,6	1,8	1000	0,48
II	ДВБ	1	3,6	0,02	0	—
	ДВБ+МХДЭ	1+100	1,1	1,2	1000	0,32
	ДВБ	2	2,6	0,02	0	—
	ДВБ+МХДЭ	2+100	1,2	1,0	1000	—

Примечание. s — внутренняя удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции аргона; V₀ — суммарный объем пор.

полимера наносили тонкий слой 2%-ного раствора коллоидия в амилацетате. Растворитель испаряли, пленку коллоидия отделяли от полимера и наносили на нее угольно-платиновую реплику путем термического испарения контрастирующего материала на вакуумной установке ВУП-2. Затем коллоидную пленку отмывали амилацетатом, а угольную реплику просматривали в микроскопе УМБ. В ряде случаев для определения размера структурных образований на поверхность реплики наносили латекс с диаметром частиц 85 нм.

Для приготовления ультратонких срезов образец заливали эпоксидной смолой и подвергали ее термическому отверждению при 60–70° в течение 24 ч. Затем стеклянным ножом на пьезоэлектрическом ультрамикротоме УМТП-3 получали ультратонкие срезы, которые отлавливали на медные сетки с поверхности 0,1%-ного раствора этанола в воде. Толщина срезов, определенная по их цвету в отраженном свете [5], составляла 50–60 нм. Срезы просматривали в просвечивающем электронном микроскопе «Тесла БС-613» (ЧССР).

Для изучения структуры поверхности полимеров с помощью растрового микроскопа JSM-50A (Япония) на поверхность скола образца наносили тонкий слой золота.

Образцы полимеров I были исследованы всеми методами. Структуру полимеров II изучали методом сканирующей микроскопии. В работе представлены только наиболее типичные снимки. Измерения размеров элементов внутренней структуры полимеров I проводили при увеличении в (20–50)·10³ раз.

Малоугловое рассеяние рентгеновых лучей. Образцы исследовали на установке КРМ-1 с излучением медного катода. Обработку полученных результатов проводили по методу Гинье [6]. Строили график зависимости интенсивности рассеяния I от угла дифракции φ и определяли часть кривой, относящуюся к большим углам ($\phi > 2-3^\circ$) и удовлетворяющую условию $I \sim \phi^4$. Оставшуюся часть кривой перестраивали в координатах $\ln I - \phi^2$. Из прямолинейного участка этого графика определяли радиус инерции неоднородностей и их диаметр d, исходя из предположения, что они имеют сферическую форму. Измерения интенсивности рассеяния образцов проводили в одинаковых условиях. Все образцы имели также одинаковую эффективную толщину, т. е. обладали одинаковым поглощением рентгеновых лучей. Это позволяет провести сравнение в относительных единицах интенсивности рассеяния от различных образцов, приняв за единицу рассеяние полимеров с 11%-ной степенью сшивания.

Исследование макросетчатых изопористых полимеров, полученных сшиванием растворенного линейного ПС (тип I) и набухших сополимеров стирола с ДВБ (тип II), с помощью электронной микроскопии позволило выявить очевидные различия в их структуре.

На сколах, срезах и репликах как высоко пористых сильношитых (концентрация сшивок c=43–100%), так и непористых слабошитых (c=5%) полимеров типа I отчетливо видны сферические образования (рис. 1). Их размер практически не зависит ни от степени сшивания полимеров, ни от типа сшивющего агента. На двухступенчатых репликах (рис. 1, a) и ультратонких срезах (рис. 1, б) видны такие сферические образования диаметром ~20 нм и выше. Однако исследование поверхности скола пористых полимеров методом сканирующей микроскопии показывает, что размер наименьших элементов составляет ~10 нм (рис. 1, в). На всех электронно-микроскопических снимках присутствуют и более крупные образования, но в ряде случаев при увеличении до (20–50)·10³ раз (например,

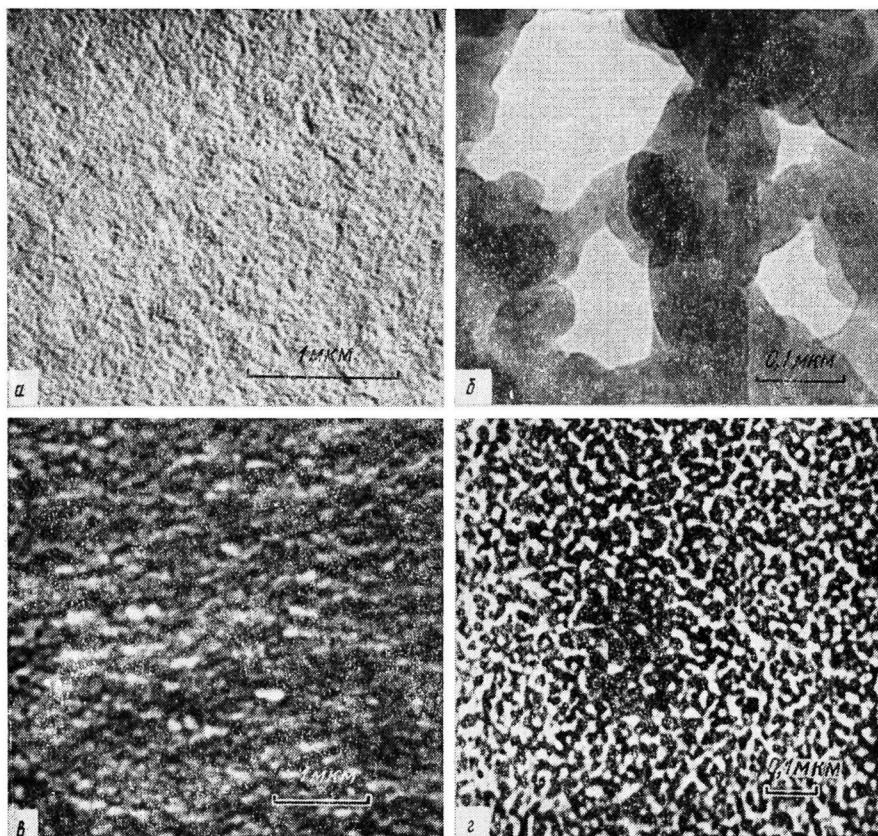


Рис. 1. Структура полимеров типа I: *a* — полимер спирт КДХ, $c=100\%$, реплика; *б* — КДХ, $c=43\%$, ультратонкий срез; *в* — МХДЭ, $c=100\%$, растровый микроскоп; *г* — МХДЭ, $c=5\%$, растровый микроскоп

на рис. 1, *а, б*) можно видеть, что они составлены из более мелких сферических частиц величиной ~ 10 нм.

Совсем иной морфологией обладают высокопористые полимеры типа II. Для образца, полученного дополнительным спшиванием сополимера стирола с 2% ДВБ до 100%-ной степени спшивания и имеющего внутреннюю удельную поверхность $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ (табл. 1), даже при увеличении в $3 \cdot 10^4$ раз не удается обнаружить никаких элементов внутренней структуры (рис. 2, *а*). Аналогичная изотропность характерна и для исходного гелеобразного сополимера стирола с 2% ДВБ (рис. 2, *б*). Однако если исходный сополимер имеет структуру типа «попкорн» (рис. 2, *в*), то она полностью сохраняется и после дополнительного спшивания МХДЭ (рис. 2, *г*). Следовательно, процесс спшивания полимерных цепей не вызывает изменения структуры начального сополимера, и морфология конечных спищих полимеров определяется только морфологией исходной системы полимер — растворитель. По-видимому, сферический рельеф поверхности сколов или срезов полимеров на основе линейного ПС отражает структуру концентрированного раствора ПС, зафиксированную введенными спишивками. Поскольку размеры сферических образований невелики и структура полимеров типа I в целом очень однородна, представляется вполне логичным предположить, что эти образования соответствуют индивидуальным клубкам макромолекул исходного ПС.

Для проверки этого предположения были синтезированы сетки, заведомо состоящие из клубков макромолекул (тип III). С этой целью ПС с $M_w=3 \cdot 10^5$ подвергали внутримолекулярному спшиванию (до 66%) с помощью МХДЭ в очень разбавленном растворе (1 г в 100 мл дихлорэтана). В этих условиях образования единого геля не наблюдалось. Затем раствор упаривали до концентрации, при которой были получены полимеры типа I

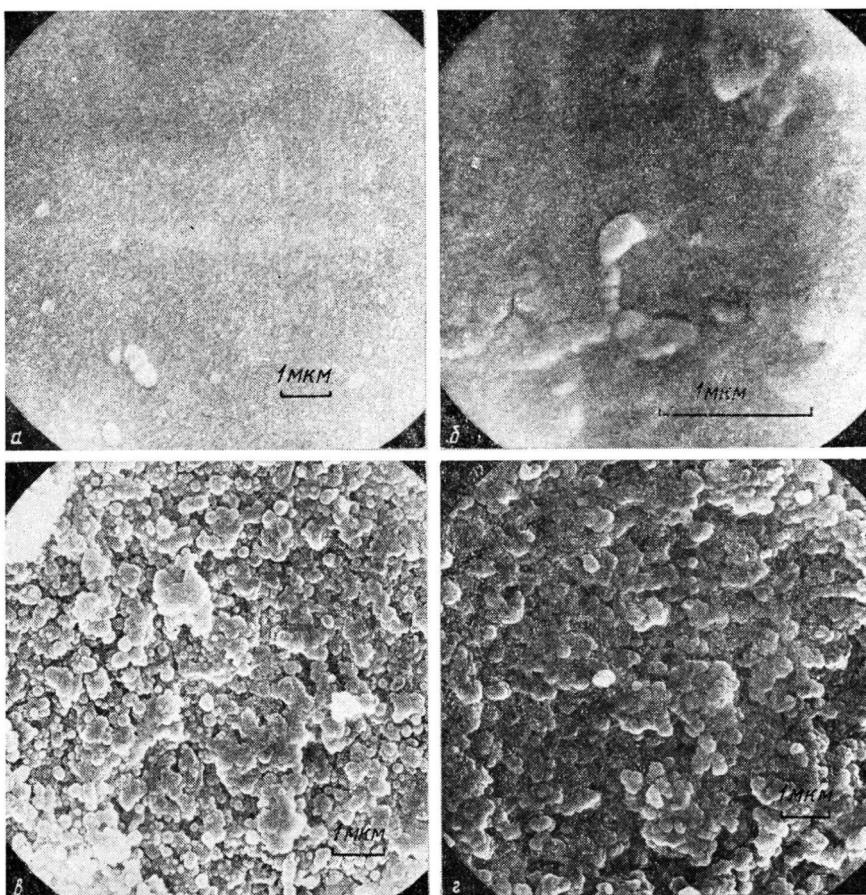


Рис. 2. Структура полимеров типа II (растровый микроскоп): *а* – сополимер с 2% ДВБ спирт МХДЭ, *с*=100%; *б* – сополимер стирола с 2% ДВБ; *в* – сополимер стирола с 1% ДВБ; *г* – сополимер стирола с 1% ДВБ спирт МХДЭ, *с*=100%

(9 вес. %), и между спицами на 66% клубками молекул вводили 10% дополнительных спивок (также с помощью МХДЭ). Структура полученных гелей оказывается близкой к структуре сеток, синтезированных в концентрированных растворах, средний размер сферических образований составляет 25–35 нм (рис. 3).

По расчетам диаметр плотноупакованного ненабухшего макромолекулярного клубка ПС с $\bar{M}_w=3 \cdot 10^5$ и плотностью 1,04 г/см³ равен 9,8 нм. После введения в ПС большого числа жестких мостиков в присутствии значительного количества растворителя плотная упаковка полимерных цепей становится невозможной. Высушенные от растворителя спицые полимеры обладают меньшей плотностью и высокой пористостью. Суммарный объем их пор равен 0,4–0,5 см³/г (табл. 1), следовательно, диаметр спицового макромолекулярного клубка должен возрасти с 9,8 до 11,3 нм. Размер наблюдавшихся на снимках сферических образований, как правило, превышает эту величину и наводит на мысль о возможной ассоциации нескольких макромолекул.

Однако при сравнениях такого рода надо принять во внимание ряд обстоятельств. Во-первых, недостаточная контрастность снимков не позволяет точно измерить размер сферических образований, заметить клубки низкомолекулярных фракций ПС, а также отличить в ряде случаев индивидуальный клубок от отпечатка, образованного несколькими частично перекрывающимися клубками. Во-вторых, использованные методы препарирования образцов приводят к некоторому нарушению их структуры, поскольку спицые полимеры, особенно при высоком содержании спивающих мостиков, быстро набухают в любых жидких средах [7], в том числе в

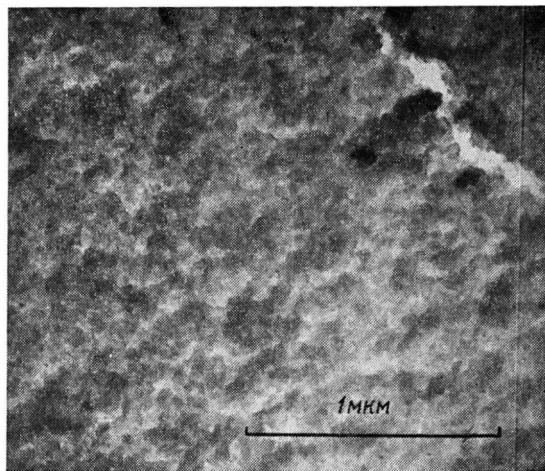


Рис. 3. Структура полимеров типа III (ультратонкий срез),
[МХДЭ]=76%

растворе коллоидия и, возможно, в эпоксидной смоле. Эти артефакты, как и сама методика последовательного приготовления коллоидевой и угольно-платиновой пленок, несомненно приводят к получению завышенных средних значений диаметров клубков. Учитывая сказанное выше, мы склонны считать, что на сколах полимеров, полученных спшиванием линейного ПС, появляются клубки исходных макромолекул. По всей вероятности, разрушение материала идет преимущественно с разрывом связей между ними. Такая картина согласуется с высказанным ранее некоторыми авторами предположением [8, 9], что в концентрированных растворах полимерные цепи существуют в виде частично перекрывающихся индивидуальных макромолекулярных клубков. В противоположность этому, структура набухшего в дихлорэтане сополимера стирола с ДВБ изоморфна как до, так и после дополнительного спшивания.

Методом электронной микроскопии нам не удалось обнаружить пор в пористых полимерах. Следовательно, их размер мал и лежит за пределами разрешающей способности использованных методик. Этот факт согласуется с оптической прозрачностью полимеров, но противоречит результатам испытаний методом ртутной порометрии [10], которые позволяют предположить, что полимеры независимо от типа спивающего агента и его количества имеют в основном поры диаметром 6–60 нм, а в некоторых случаях размер пор достигает нескольких сотен нанометров. По-видимому, такая интерпретация результатов ртутной порометрии оказалась ошибочной. Очевидно, при высоких давлениях ртути рыхлоупакованная эластичная сетка макросетчатых изопористых полимеров подвергается сжатию, что экспериментально неотличимо от вдавливания ртути в поры.

Более надежные сведения о строении полимеров должны давать физические методы, не затрагивающие структуру образца, в частности малоугловое рассеяние рентгеновых лучей. Оказалось, что полимеры на основе линейного ПС, структурированного МХДЭ до 5%-ной степени спшивания, не рассеивают рентгеновы лучи, как это видно по значениям относительной интенсивности рассеяния I в табл. 2. С ростом степени спшивания в структуре полимеров типа I появляются рассеивающие неоднородности, причем их размер уменьшается от 9 нм при 25%-ной степени спшивания до 6,5 нм при 100%-ном содержании поперечных мостиков, а интенсивность рассеяния резко возрастает. Последний факт можно объяснить, приняв во внимание особенности получения полимеров. Структуры типа I синтезированы в растворе. Если в полимер вводится лишь небольшое число спивок, то при высушивании полимерные цепи имеют возможность плотно упаковываться, и такой полимер однороден для рентгеновых лучей. Чем больше жестких спивок содержит полимер, тем большие конформацион-

Таблица 2

Данные малоуглового рассеяния рентгеновых лучей для полимеров, сшитых МХДЭ

Полимер	<i>c</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i>	Поли- мер	<i>c</i> , %	<i>d</i> , нм	<i>I</i>
I	5	—	0	II	(ДВБ) + 100 (МХДЭ)	6,0	—
	11	13,0 26,0	1		(полкорн) 2 (ДВБ)	—	0
	25	9,0	20		2 (ДВБ) + 100 (МХДЭ)	—	0
	43	8,0	30				
	66	7,0	30				
	100	6,5	35				

ные ограничения возникают для упаковки цепей при удалении растворителя, и, следовательно, в большей степени сохраняют свою индивидуальность клубки макромолекул, существовавшие в исходном концентрированном растворе и зафиксированные сшивками.

Что же касается размеров рассеивающих неоднородностей, то их правильная интерпретация довольно сложна. Эти неоднородности вряд ли можно отнести непосредственно к тем макромолекулярным клубкам (или их ассоциатам), которые мы наблюдали на микроскопических снимках. Как уже отмечалось, преимущественный размер плотных клубков молекул исходного ПС (с наиболее вероятным ММР) составляет 9,8 нм. Введение в полимер сшивок не может уменьшить эту величину (тогда как по данным малоуглового рассеяния размер неоднородностей уменьшается с ростом степени сшивания). Неоднородности нельзя рассматривать и как макромолекулярные клубки, соответствующие низкомолекулярным фракциям исходного ПС, которые не выявляются с помощью электронной микроскопии. Действительно, их доля во всех образцах одинакова и не может зависеть от степени сшивания. Эти неоднородности нельзя считать и порами хотя бы потому, что образец с 11%-ной степенью сшивания не обладает в сухом состоянии явной пористостью, но тем не менее рассеивает рентгеновые лучи. Кроме того, наличие в полимере очень большого (судя по интенсивности рассеяния) числа пор размером 6,5–10 нм противоречило бы результатам исследования структуры набухших полимеров. Методом ГИХ было показано [11], что в набухших образцах максимум распределения пор приходится на 0,7–1,0 нм, а доля пор диаметром более 2,5 нм крайне мала. Трудно было бы представить себе столь резкое возрастание размеров пор сильносшитых полимеров при их высушивании. Таким образом, непостоянство периодичности неоднородностей, выявленных методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей, отвечающих флуктуациям плотности вещества, в полимерах типа I еще не нашло логичного объяснения.

Чрезвычайно интересно, что метод малоуглового рассеяния, как и электронная микроскопия, свидетельствует о полной изоморфности пористых полимеров, полученных дополнительным сшиванием сополимера стирола с 2% ДВБ: они не рассеивают рентгеновы лучи.

Таким образом, использованные в работе электронно-микроскопические методы исследования структуры не позволили увидеть поры в сильно сшитых высокопористых полимерах типа «Стиросорб». Не были также обнаружены и крупные надмолекулярные образования, которые возникают в процессе фазового расслоения полимеризующейся системы при формировании истинно макропористых полистирольных структур [12]. Несмотря на существенные различия в морфологии полимеров, синтезированных на основе линейного ПС и набухшего сополимера с ДВБ, полимеры I и II обладают одинаковыми свойствами – высокой пористостью, способностью набухать в несольватирующих ПС средах и т. п. Следовательно, эти особенности обусловлены не характером надмолекулярных образований, а свойствами более мелких структурных единиц сетки на молекулярном уровне, которые были рассмотрены ранее в работе [1]. Наконец, полученные результаты наглядно свидетельствуют о том, что химическая сшивка

полимерных цепей в растворе или студне полимера может открывать новые возможности в изучении конформации отдельных макромолекул (а также процессов ассоциации) в данных агрегатных состояниях полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Davankov V. A., Tsuyigura M. P. Angew. Makromolek. Chemie*, 1980, B. 91, S. 127.
2. *Марцинкевич Р. В., Солдатов В. С., Даванков В. А., Цюрупа М. П. Журн. физ. химии*, 1977, т. 51, № 6, с. 1465.
3. *Davankov V. A., Tsuyigura M. P., Rogozhin S. V. Angew. Makromolek. Chemie*, 1976, B. 53, S. 19.
4. *Tsuyigura M. P., Andreeva A. I., Davankov V. A., Angew. Makromolek. Chemie*, 1978, B. 70, S. 179.
5. *Уикил Б. Электронная микроскопия для начинающих*. М.: Мир, 1975, с. 328.
6. *Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика*. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1961, с. 530.
7. *Марцинкевич Р. В., Цюрупа М. П., Даванков В. А., Солдатов В. С. Высокомолек.* соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1061.
8. *Vollmert B. Pure Appl. Chem.*, 1975, v. 43, № 1–2, p. 183.
9. *Привалко В. П. Структурные особенности полимеров*. Киев: Наук. думка, 1978, с. 3.
10. *Цилипогкина М. В., Тагер А. А., Даванков В. А., Цюрупа М. П., Лирова Б. И., Колчина Г. М., Жигунова О. А. Высокомолек.* соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 874.
11. *Tsuyigura M. P., Davankov V. A. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.*, 1980, v. 18, № 4, p. 1399.
12. *Sederel W. Z., De Jong G. J. J. Appl. Polymer Sci.*, 1973, v. 17, № 9, p. 2835.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмайнова
АН СССР

Поступила в редакцию
4.VII.1983

MORPHOLOGY OF MACRONETWORK ISOPOROUS POLYMERS OF STYRENE OF «STYROSORB» TYPE

*Tsuyigura M. P., Pankratov Ye. A., Tsvankin D. Ya.,
Zhukov V. P., Davankov V. A.*

Summary

Morphology of macronetwork isoporous polymers of styrene of «Styrosorb» type having the degree of crosslinking from 5 up to 100% has been studied by scanning and translucent electron microscopy and small-angle X-ray diffraction method. During mechanical fracture of polymers prepared by crosslinking of concentrated PS solution the spherical structures having the diameter ≥ 10 nm are observed being the coils of individual PS macromolecules (or their associates) crosslinked intra- and intermolecularly. Small-angle X-ray diffraction shows the existence of inhomogeneities of the 9–6.5 nm size corresponding to density fluctuations in dried samples. The polymers obtained by crosslinking of swelled copolymer of styrene with divinylbenzene are iso-morphous, but properties of polymers of these two types are the same.