

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 2

УДК 678.01 : 53 + 678.742

О ДЕНДРИТНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. А. Каргин, И. И. Горина

Накопившиеся к настоящему времени экспериментальные данные уже позволяют сделать некоторые обобщения в смысле сходства и различия процессов кристаллизации в полимерных и низкомолекулярных системах.

Оказывается, кристаллизующиеся полимеры имеют аналогичные низкомолекулярным веществам: металлам, сплавам и солям — морфологические типы: сферолиты и фибрillярные или волокнистые структуры, монокристаллы и дендриты. Образование всех этих типов кристаллов определяется соответствующими условиями, в которых решающую роль играет степень переохлаждения расплавов или, что то же самое, степень пересыщения растворов.

Специфика же кристаллизации полимеров заключается, во-первых, в том, что благодаря цепному, высоко асимметрическому строению макромолекул расплавы и растворы полимеров будут отличаться высокой вязкостью, что приводит к замедленной кинетике кристаллизации по сравнению с низкомолекулярными веществами, а во-вторых, в том, что полимерные системы не есть хаотически перепутанная масса макромолекул, они построены из упорядоченных пачечных образований [1, 2]. Внутри каждой пачки имеет место порядок в расположении цепей, близкий по характеру к дальнему порядку в кристаллическом веществе. Кристаллизация в таких пачечных системах будет осуществляться осаждением на растущей поверхности кристалла, по-видимому, не отдельных молекул, а определенных микрокристаллических агрегатов — закристаллизованных пачек.

Рост кристаллов, особенно полимерных, даже при очень хорошо контролируемых условиях является сложным и труднорегулируемым процессом благодаря чрезвычайной чувствительности к самым незначительным изменениям температурного градиента, концентрации и следов примесей. Эти незначительные изменения условий кристаллизации в высоковязких полимерных системах способны в значительной степени изменить направление роста и привести к богатому набору морфологических видов в пределах даже одного и того же типа кристаллов.

Совсем недавно впервые одним из нас [3, 4] было показано, что из высоковязких кристаллов можно вырастить крупные кристаллы сферолитного типа, доступные обычному оптическому исследованию. Было также показано, что полимер, аналогично металлам, построен из отдельных кристаллических зерен, структура и размеры которых оказывают решающее влияние на механическое поведение полимерного материала. Вследствие этого вопросам структурного исследования в полимерах придается сейчас особенно серьезное значение.

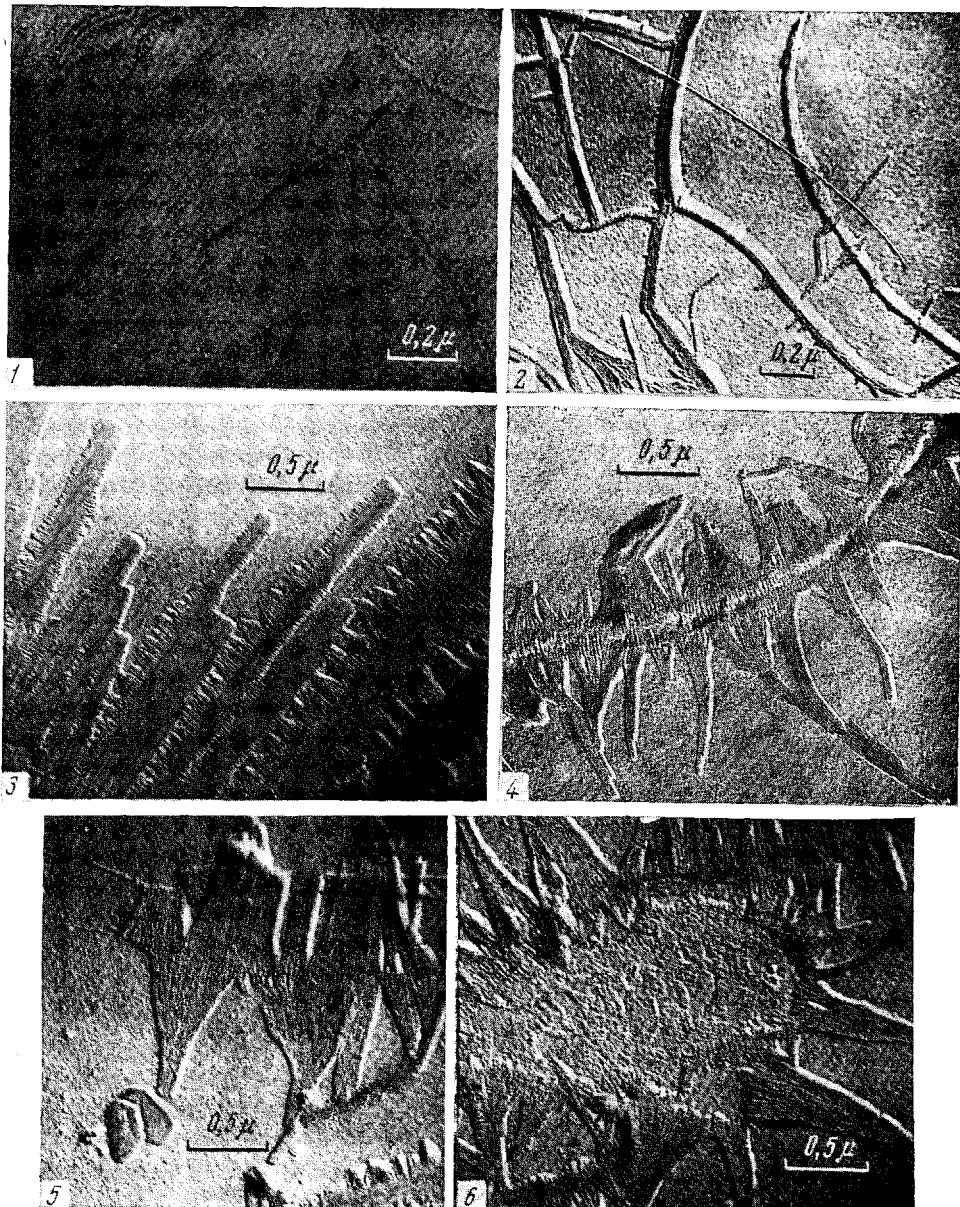


Рис. 1. Одиночные фибриллы полипропилена ($\times 57\ 000$)

Рис. 2. Начало ветвления фибриллярных лент ($\times 32\ 000$)

Рис. 3. Столбчатые дендриты ($\times 22\ 000$)

Рис. 4, 5. Ветвистые фибриллярные дендриты ($\times 22\ 000$)

Рис. 6. Зарастание ветвистых кристаллов в неблагоприятных условиях ($\times 25\ 000$)

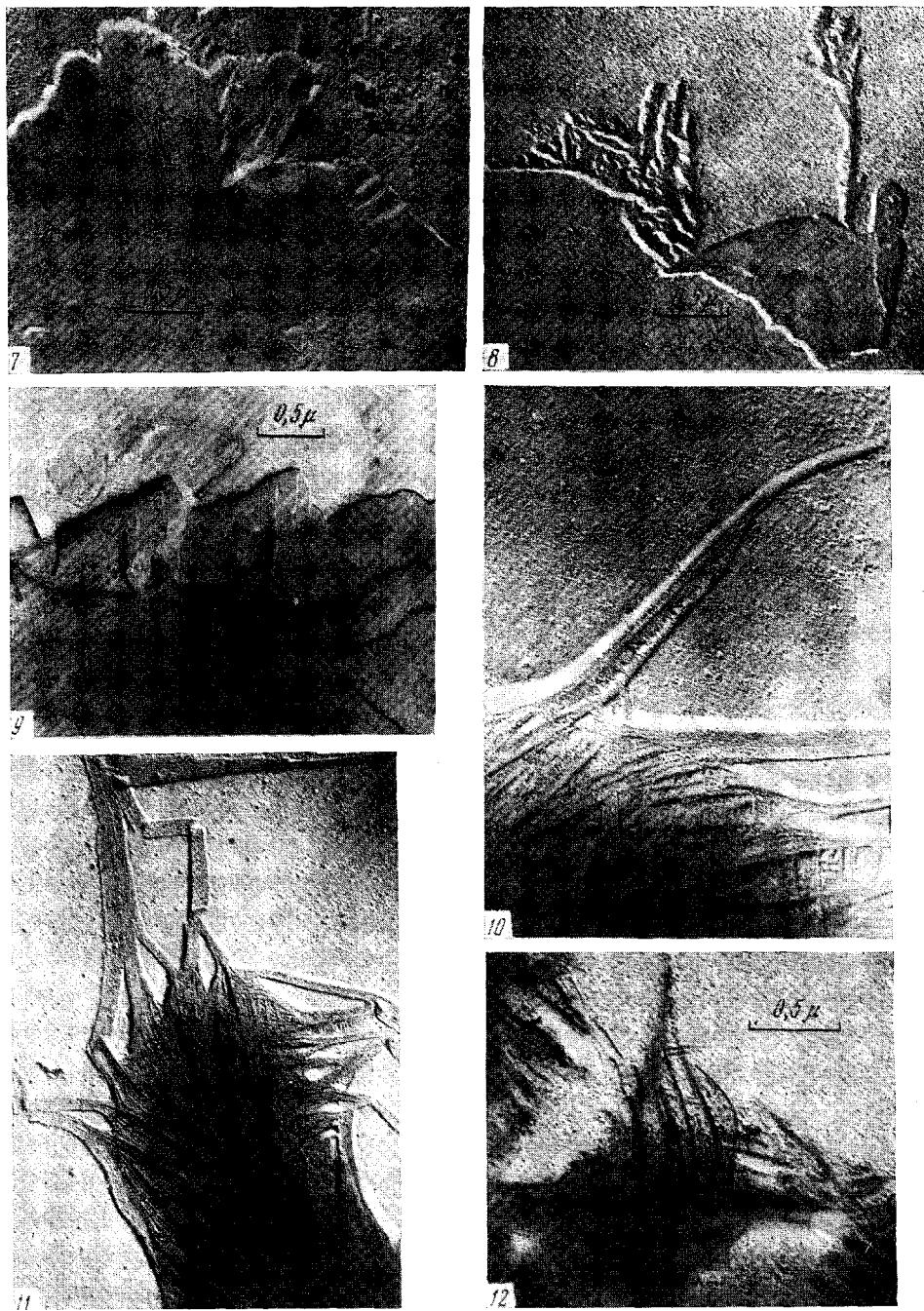


Рис. 7. Зарастание ветвистых фибрillярных дендритов в моноплоскость. Последний этап застройки ($\times 25\ 000$)

Рис. 8. Дендрит, заросший в моноплоскость

Рис. 9. Многослойный кристалл ($\times 21\ 000$)

Рис. 10, 11. Сетчатые дендриты ($\times 20\ 000$)

Рис. 12. Ромбический сетчатый дендрит ($\times 26\ 000$)

В данном сообщении излагаются результаты исследования процессов кристаллизации полимеров на примере полипропилена, выполненные электронномикроскопическим методом. В качестве объекта был выбран порошкообразный изотактический полипропилен с молекулярным весом 100 тысяч и температурой плавления 165°.

Изучение процессов структурообразования полипропилена в растворах и тонких пленках показало, что наиболее предпочтительными структурами являются дендритные кристаллы различных морфологий.

Специально вопросами дендритного роста в полимерах еще не занимались. Правда, как констатация того факта, что такой тип кристаллизации будет иметь место и в полимерах, в литературе приведено несколько фотографий дендритов ПЭ, построенных из ромбических плоскостей, без описания механизма их роста [5, 6]. Дендритами в общем случае называют древовидные скелетные кристаллы, рост которых начинается с образования ствола, а затем под определенными кристаллографическими углами к нему развиваются первичные и вторичные ветви.

Представляло интерес исследовать условия развития дендритных форм в кристаллических полимерах.

При электронномикроскопическом исследовании разбавленных растворов полипропилена (растворители декалин и ксиол), кристаллизованных как в изотермических условиях ($T_{кр} = 90^\circ$), так и путем медленного охлаждения (в системе двух дюаров), были обнаружены тонкие и длинные фибриллы (рис. 1), диаметр которых, рассчитанный по тени напыления, составлял 100 Å. Можно было также наблюдать и образование редких боковых веток, расположенных почти перпендикулярно первоначальной фибрилле. Изменяя только температурные условия кристаллизации, нам удалось получить большое разнообразие ветвистых и игольчатых кристаллов, которые являлись результатом дендритного роста.

Эти процессы оказалось возможным проследить при изотермической кристаллизации полипропилена в тонких пленках, которые формировались на поверхности глицерина из кислотных растворов при 125, 128, 130°.

Как и в случае разбавленных растворов, кристаллизация полипропилена в тонких пленках начинается с образования фибрилл с тем только отличием, что они, как правило, ассоциируют друг с другом, переходя в фибрillлярные ленты. Эти ленты и представляют собой дендритные стволы, на которых сначала в виде выступов под кристаллографическими углами начинают расти первичные ветви, образуя подобие одностороннего и двустороннего «гребешка» (рис. 2), «зубцами» которого являются отдельные фибриллы диаметром 100 Å.

Характер роста таких «гребешков», а вследствие этого и разнообразие дендритных структур, будет определяться соотношением скоростей роста ствола и его первичных ветвей по одну и другую сторону ствола.

Так, одинаковая скорость роста боковых ветвей приводит к образованию очень интересных «столбчатых» кристаллов (рис. 3), в которых уже не различаются первоначальные ленты и которые выглядят так, как будто они построены из уже заготовленных фибрилл в результате их упаковки перпендикулярно направлению преимущественного роста.

Ветвистые структуры, представленные на рис. 4 и 5, образуются в условиях, когда частота ветвления ствола нерегулярна и скорость роста боковых ветвей различна, а также при нарушении роста столбчатых кристаллов. Характерной особенностью таких дендритов является, во-первых, то, что их боковые ветви-фибриллы снова агрегируются в ленты, которые в свою очередь могут стать стволами нового дендритного ветвления; во-вторых, образовавшиеся между боковыми растущими лентами пустоты будут заполняться новыми порциями вещества (рис. 6) и при соблюдении определенных условий такие структуры могут образовывать сплошные плоскости, как это хорошо представлено на рис. 7 и 8 (толщина плоскости 120 Å).

Образованные путем зарастания дендритов плюкоэти всегда содержат пустоты, которые заполняются поступлением вещества сверху, в результате чего образуются зародыши роста новой плоскости. При многократном повторении такой процесс заканчивается образованием многослойного кристалла, показанного на рис. 9. Самая верхняя плоскость этого кристалла еще не достроена, так что можно различить отдельные фибрillы, из которых возникают такие плоскости.

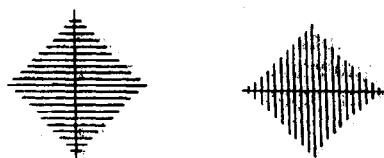


Рис. 13. Фанерные структуры

Сетчатые дендриты (рис. 10, 11) образуются в тех случаях, когда рядом сразу растут несколько дендритных стволов, так что боковые ветви одного

ствала достигают ветвей соседнего и проникают между его ветвями, образуя сетку (рис. 11). Электронная дифракция, полученная с отдельных участков таких кристаллов, показала, что оси молекул располагаются в плоскости структуры *.

Правильно ограненные ромбические дендриты (рис. 12), полученные при 125° , построены как бы наложением двух дендритов, давая подобие фанерной структуры (рис. 13).

Аналогичные по морфологии, но очень крупные, доступные даже рентгеновской съемке кристаллы полипропилена были получены в работе [7]. Рентгенограммы, снятые в трех направлениях, показали, что оси молекул, как и в случае полученных нами сетчатых дендритов, располагаются в плоскости кристалла.

Таким образом, проведенные на примере изотактического полипропилена исследования показывают, что полимерные системы в соответствующих условиях обнаруживают такую же способность к дендритной кристаллизации, как и низкомолекулярные вещества.

В зависимости от условий роста дендритов полипропилена нами было получено большое разнообразие дендритных структур и прослежены этапы их перехода в моноплоскости и многослойные кристаллы. В отличие от известных дендритов полиэтилена, построенных из ромбических плоскостей с перпендикулярной ориентацией осей молекул, дендриты и единичные плоскости полипропилена построены из фибрill одного и того же диаметра порядка 100 Å.

Выходы

В работе на примере изотактического полипропилена описан дендритный рост полимерных кристаллов. Как и в случае низкомолекулярных веществ, дендритный рост полипропилена начинается с образования ствола, а затем и его первичных ветвей. В зависимости от условий роста наблюдается ряд промежуточных дендритных кристаллов различной степени зарапивания, вплоть до единичных плоскостей и многослойных кристаллов.

Институт нефтехимического
синтеза

Поступила в редакцию
23 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, Москва, 1960.
3. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Докл. АН СССР, 146, 1337, 1962.

* Электронограммы были рассчитаны В. Н. Селиховой, за что авторы выражают ей свою признательность.

4. Г. И. А н д р и а н о в а, Н. Ф. Б а к е е в, В. А. Ка р г и н. Докл. АН СССР, 150, 331, 1963.
 5. P. H. Dindenmeyer, J. Polymer Sci., C, 1963, № 1, 5.
 6. B. Wunderlich. J. Polymer Sci., C, 1963, № 1, 41.
 7. В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова, В. А. Ка р г и н, Высоко-молек. соед., 7, 216, 1964.
-

THE DENDRITIC GROWTH OF CRYSTALS OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

V. A. Kargin, I. I. Gorina

Summary

It has been shown on the example of isotactic polypropylene that as in the case of low molecular crystals, dendritic growth begins with formation of the trunk and continues by branching along crystallographic angles. Such a dendritic trunk will be either a single fibrile of 100 Å diameter (on crystallization from dilute solutions) or a band of 100 Å fibriles (on crystallization in thin films). The stages of branching of the dendrite fibrillar skeletons depending upon the growth conditions be followed up to the formation of monoplanes and multilayer crystals.
