

УДК 678.01:53+678.742

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ**

*B. A. Каргин, И. И. Горина*

В предыдущей статье [1] нами был описан дендритный рост полипропилена, приводящий к образованию кристаллов фибрillярного строения. Было показано, что формирование таких кристаллов протекает путем бокового ветвления отдельных фибрill диаметром порядка 100 Å или лент, построенных из нескольких фибрill.

Целью данной работы является описание генезиса самих фибрill на основе электронномикроскопического наблюдения процессов структурообразования полипропилена из разбавленных растворов.

В качестве объекта использовался порошкообразный изотактический полипропилен с молекулярным весом 100 000 и температурой плавления 165°. Растворы полипропилена в декалине с концентрацией от 0,0001 до 0,001% готовили в термостатированном шкафу, куда одновременно помещали пипетку и электронно-микроскопические сетки с угольной пленкой-подложкой. Начиная от 180 и до 140°, через каждые 8–10° осуществляли нанесение капли раствора на препаративные сетки, причем перед нанесением раствор выдерживали при данной температуре в течение 30–40 мин. Затем сетки быстро охлаждали до комнатной температуры, объект оттеняли Pt/Pd и просматривали в электронном микроскопе IEM-5G. Для нанесения капель в интервале 140–120° и ниже использовали новые растворы во избежание структурных осложнений из-за возможной деструкции полипропилена.

**Результаты и обсуждение**

На микрофотографиях (рис. 1 и 2) представлены структуры, обнаруженные на сетках, на которые нанесение раствора производили при 180°. В этих условиях полипропилен находится в виде статистических клубков (рис. 1) и палочкообразных частиц (рис. 2), представляющих, по-видимому, начало разворачивания клубков. На следующей серии микрофотографий (рис. 3–6) показаны структуры, полученные в интервале 170–140°, которые представляют особенный интерес. Во-первых, все они построены из фибрillярного элемента с очень малыми размерами. Высота его (определенная по тени напыления) лежит в пределах 10–20 Å, а ширина — в пределах 20–40 Å, однако ширина, как правило, бывает завышена из-за напыленного металла. Поэтому можно предполагать, что этот элемент является круглой фибрillой диаметром порядка 20 Å. Судя по размерам, она, по-видимому, состоит из очень небольшого числа (2–5) выпрямленных молекул и представляет собой пачечное образование. Такие фибрillы могут быть довольно длинными и ассоциироваться в двойные и тройные фибрillы (рис. 3, 4) и даже образовывать разветвленные агрегаты (рис. 5–6). На рис. 6 можно особенно отчетливо проследить подстраивание их друг за другом с образованием длинных фибрill, укладку по механизму бок о бок, подстраивание к боковой поверхности с образованием

фибриллярных ветвей. Попытки получить дифракционные картины с подобных более сложных образований не дали результатов, так как они очень малы, редко расположены на подложке и совсем не видны без оттенения, а напыленный металл искачет их собственную структуру. Однако мало-вероятно, что полученные в таких условиях структуры будут кристаллическими. Мы полагаем, что, скорее всего, это упорядоченные агрегаты пачечных фибриллярных элементов. В этом убеждает их рыхлость, некомпактность, нерегулярность, хорошо выраженная особенно на рис. 6, и дальнейшие наблюдения, проведенные уже в области температур кристаллизации полипропилена.

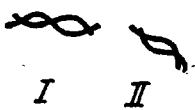


Рис. 9. Схематическое изображение элементарных структур, показанных на микрофотографиях рис. 7 и 8

На рис. 9. Этот способ упаковки пачечных элементов имеет место и в случае, если выдержанный при  $120^\circ$  более концентрированный ( $0,01\%$ ) раствор полипропилена в декалине быстро охладить и сразу нанести на электронномикроскопические сетки (рис. 10). Отчетливо видно на структурах типа I (рис. 10), что подстраивание и упаковка фибриллярных элементов происходит, как показано на рис. 9, и сопровождается образованием структур типа веревки. Плотно упакованные структуры-веревки на фотографиях выглядят, как фибриллы высотой  $\sim 100 \text{ \AA}$  (рис. 11). Одновременно (рис. 10, структуры типа II и III) можно также наблюдать отдельные фибриллы-пачки, которые еще не успели уложиться в стоангстремные фибриллы.

При изотермической кристаллизации  $0,01\%-ного$  раствора полипропилена в декалине при температурах ниже  $120^\circ$ , например при  $90^\circ$ , структуры-веревки вырастают до длинных фибрилл диаметром порядка  $100 \text{ \AA}$ , которые начинают ветвиться и укладываться в ленты (рис. 12). Таким образом, от отдельных фибриллярных пачечных элементов диаметром  $10-20 \text{ \AA}$  через подстраивание их друг к другу, как показано на рис. 9, мы приходим, по-видимому, к тем стоангстремным фибриллам, из которых образованы кристаллы полипропилена, описанные в предыдущем сообщении [1].

Непосредственные электронномикроскопические наблюдения показывают, следовательно, что фибрилла полипропилена диаметром порядка  $100 \text{ \AA}$  является сложным кристаллическим образованием и строится, по-видимому, не путем складывания цепных молекул, а из тончайших пачечных элементов в результате спирального изгибаия их в процессе упаковки в направлении преимущественного роста. Можно ожидать, что такая конструкция фибрилл будет отличаться хрупкостью вследствие дефектности ее в местах стыка пачечных элементов. Это подтверждается опытами по разрушению отдельных фибрилл, а также сложных фибриллярных кристаллов.

На рис. 13 и 14 показано разрушение кристаллов с параллельной упаковкой фибрилл (рис. 13, столбчатые кристаллы) и с сетчатой упаковкой фибрилл (рис. 14, сетчатый кристалл) \*. Разрушение осуществлялось прямо на коллоидиевой пленке-подложке за счет сил, возникающих при высыпании и растрескивании пленки. Представленные микрофотографии показывают, во-первых, что все фибриллярные кристаллы, независимо от способа упаковки фибрилл, разрушаются хрупко, и, во-вторых, что разру-

\* Образование таких кристаллов описано в [1].

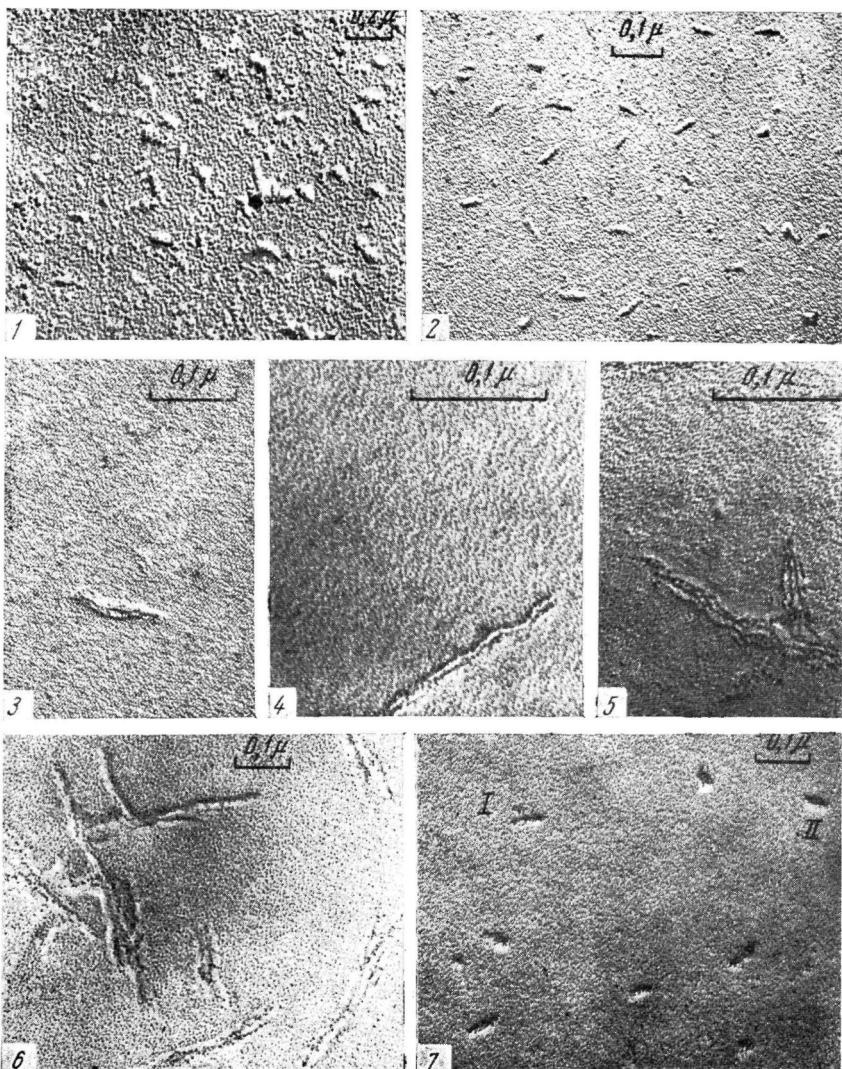


Рис. 1. Клубки молекул полипропилена ( $\times 30\ 000$ )

Рис. 2. Палочкообразные частицы полипропилена ( $\times 70\ 000$ )

Рис. 3. Двойные фибриллы диаметром 10—20 Å каждая ( $\times 128\ 000$ )

Рис. 4. То же, что на рис. 3 ( $\times 185\ 000$ )

Рис. 5. Сложные разветвленные агрегаты пачек-фибрилл диаметром 10—20 Å ( $\times 185\ 000$ )

Рис. 6. То же, что на рис. 5 ( $\times 68\ 000$ )

Рис. 7. Элементарные структуры полипропилена, наблюдаемые в растворах при  $120^\circ$  ( $\times 72\ 000$ )

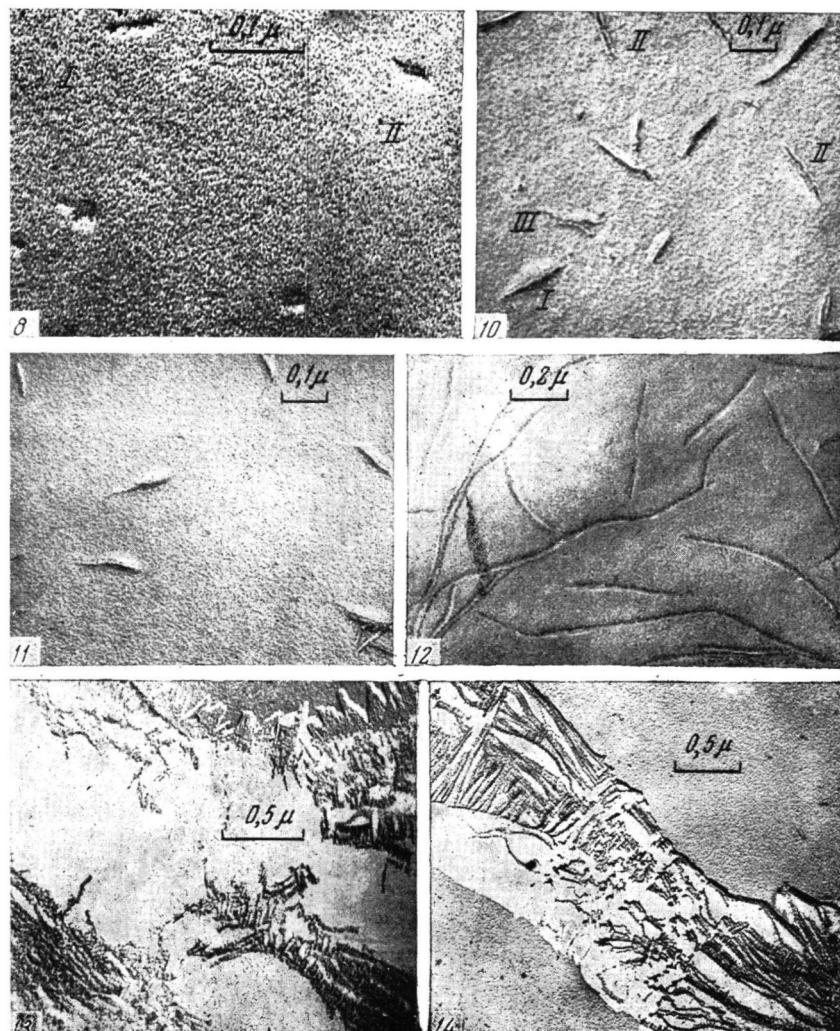


Рис. 8. То же, что на рис. 7 ( $\times 120\ 000$ )

Рис. 10. Начало построения фибрилл диаметром порядка 100 Å ( $\times 60\ 000$ )

Рис. 11. То же, что на рис. 10

Рис. 12. Фибриллы диаметром порядка 100 Å ( $\times 38\ 000$ )

Рис. 13. Разрушение фибриллярных дендритов полипропилена ( $\times 23\ 000$ )

Рис. 14. То же, что на рис. 14 ( $\times 18\ 000$ )

шение происходит не только по границам фибрилл: разрывается и сама фибрилла, причем так, что в результате образуется прерывистая линия (рис. 13, 14), состоящая из исходных структурных элементов фибриллы.

Такая хрупкость фибриллярных кристаллов полипропилена характеризует их отличие от кристаллов полиэтилена и других полимеров со складчатой конформацией молекул, разрушение которых, как правило, сопровождается фибрillизацией за счет распрямления сложенных в складки цепных молекул. По-видимому, на примере дендритной кристаллизации полипропилена мы сталкиваемся с другим путем структурообразования в полимерах, когда он протекает не через складывание молекул, а через подстраивание пачечных фибриллярных элементов диаметром порядка 20 Å, состоящих из выпрямленных молекул полипропилена.

### Выводы

На основании электронномикроскопических данных описан генезис стоянгстремных фибрилл полипропилена. Предполагается, что они представляют собой спиральные агрегаты из пачечных элементов диаметром 10—20 Å.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VIII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, И. И. Г орина, Высокомолек. соед., 7, 220, 1965.

### THE ELEMENTARY PROCESS OF STRUCTURATION IN POLYPROPYLENE

*V. A. Kargin, I. I. Gorina*

#### S u m m a r y

An electron microscopic study has been made of structuration in polypropylene from dilute solutions over the temperature range 180—120° and below. Solutions of polypropylene in decalin in concentrations ranging from 0,0001 to 0,001% and also a 0,01% solution were used for the study. It was found that all the observed structures consisted of very fine fibril bundles 10—20 Å in diameter. Based on the electron microscopic data the genesis of 100 Å fibrils from which the dendritic crystals of polypropylene are built has been described. It has been shown that the 100 Å fibrils are formed from the bundle elements of 10—20 Å diameter by helical pleating and packing in the direction of their preferential growth. It is believed that structuration of polypropylene under conditions of dendritic growth apparently occurs by formation of parallel and helical aggregates from the fine bundle elements rather than by the pleating mechanism.