

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XIV

1972

№ 9

УДК 542.65:539

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТОНКИХ СЛОЯХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. М. Малинский, М. Б. Константинопольская,
Н. М. Титова, В. А. Каргин

Известно, что свойства полимеров, находящихся на границе раздела фаз, изменены по сравнению с поведением полимера в объеме [1, 2]. В граничных слоях подвижность полимера уменьшается вследствие энергетического его взаимодействия с поверхностью иной фазы и геометрического ограничения числа конформаций макромолекул.

Ранее [3] было показано, что в полипропилене, содержащем 60 об.% стеклянного порошка, кристаллизация может быть полностью подавлена; это было истолковано как свидетельство весьма значительного ограничения подвижности структурных элементов. В работе [4] установлено влияние природы твердой поверхности на кинетику кристаллизации полимера в тонких прослойках.

Задача данной работы — изучение влияния твердой поверхности на структурообразование полимеров.

Для этой цели проведено электронно-микроскопическое наблюдение процесса кристаллизации полимеров на твердых поверхностях различной химической природы. Мы предполагали, что величина поверхностной энергии контактирующей с полимером поверхности влияет на молекулярную подвижность в граничном слое полимера, а это, в свою очередь, определяет особенности кристаллизации в нем.

Объектом исследования был изотактический полипропилен («моплен»). Изучали структуры, полученные на сплошных твердых поверхностях, и в системах, наполненных тонкодисперсным порошком.

Полимерные пленки получали из растворов с различной термической предысторией, поскольку известно [5, 6], что температура, а также время выдерживания раствора перед нанесением его на подложки оказывают существенное влияние на структуру полимера в растворе и на морфологию пленок, полученных из этих растворов.

Для определения фазового состояния полимера снимали электронограммы. Кристаллизация полипропилена на твердых поверхностях из растворов, не подвергавшихся термообработке. Изучали кристаллизацию в пленках, полученных из растворов с концентрациями от 0,001 до 0,1%. Опыты проводили следующим образом.

Исходную суспензию полипропилена в дегалине нагревали до температуры его кипения, и образовавшийся раствор немедленно наносили на электронно-микроскопические сетки с угольной или кварцевой пленкой-подложкой, находящиеся при комнатной температуре. После испарения растворителя, которое проходило также при комнатной температуре, аморфные образцы (фазовое состояние оценено на основании видимой в электронном микроскопе морфологической картины и отсутствия кристаллических рефлексов на электронограммах) отжигали при 94 или 165° в течение 2 час. С целью увеличения контраста изображения образцы оттеняли палладием.

После отжига при 94° на обеих подложках были видны частицы, которые, как показало электронографическое исследование, аморфны (рис. 1, а). Эта картина наблюдалась во всем интервале концентраций исходного раствора.

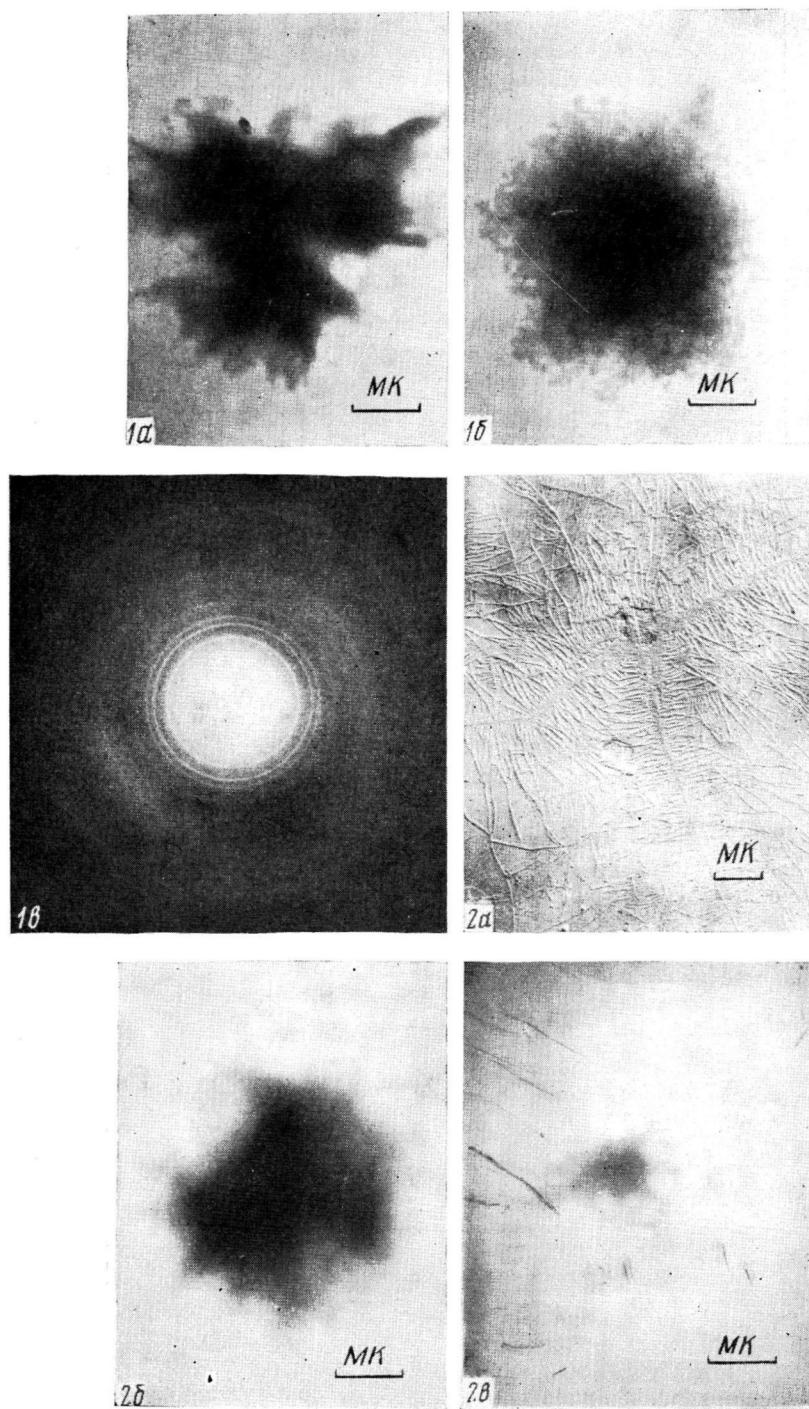


Рис. 1. Полипропиленовая пленка, полученная из 0,02%-ного не подвергнутого термообработке раствора, после кристаллизации на угле и кварце при 94° (а) и при 165° (б), электронограмма после кристаллизации при 165° (с)

Рис. 2. Полипропиленовая пленка, полученная из 0,1 (а, б) и 0,001%-ного (в, г) нетермообработанного раствора после кристаллизации при 165 (а, б) и 94° (в, г) на угле (а, в) и на кварце (б, г)

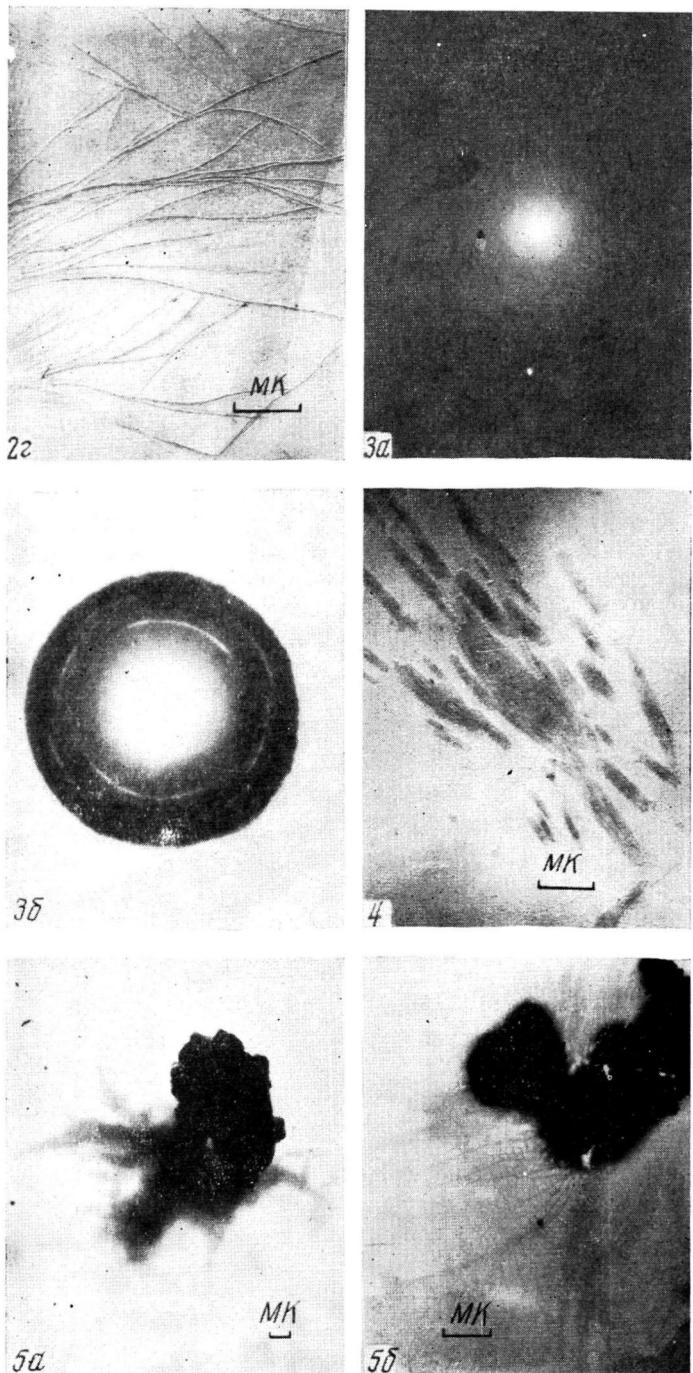


Рис. 3. Электронограммы полипропилена, полученного из 0,001%-ного термообработанного раствора, после кристаллизации при 94° на кварце (а) и на угле (б)

Рис. 4. Структура пленки полипропилена, полученной из 0,001%-ного термообработанного раствора, после кристаллизации при 165° на угольной подложке

Рис. 5. Структура полипропилена в смесях со стеклянным порошком после кристаллизации на кварце (а) и на угле (б)

Можно было предположить, что аморфность полипропилена в этих условиях является следствием недостаточно высокой температуры отжига. С целью проверки этого предположения и создания более благоприятных условий для кристаллизации пленки отжигали при 165°. Повышение температуры не привело к резкому изменению морфологии пленок полипропилена, полученных из 0,02%-ного раствора (рис. 1, б), однако на электронограммах этих образцов (общая дифракция) на обеих подложках появились рефлексы, соответствующие α -модификации полипропилена (рис. 1, в). При использовании 0,1%-ного раствора полипропилен на угольной подложке кристаллизуется в виде характерных для него дендритных кристаллов (рис. 2, а), тогда как на кварцевой подложке ярко выраженные по морфологии кристаллические образования по-прежнему не возникают (рис. 2, б).

Отжиг пленок, полученных из 0,02%-ного раствора на кварцевой и угольной подложках, показал, что, несмотря на различие в природе используемых поверхностей, в обоих случаях кристаллизация оказывается подавленной (при 94°) или затрудненной (при 165°); в последнем случае наблюдается возникновение кристаллической фазы, но электронно-микроскопическая картина остается без изменений.

Однако влияние кварцевой подложки на кристаллизацию при отжиге распространяется на большие толщины, чем угольной.

В предыдущих опытах в подавляющем большинстве случаев не были обнаружены типичные для полипропилена дендритные кристаллы, и о прошлом процессе структурообразования свидетельствовали только электронографические данные, поскольку после кристаллизации морфология полипропиленовых пленок изменялась незначительно.

Представляло интерес провести аналогичные эксперименты в условиях, способствующих образованию дендритных кристаллов. С этой целью в качестве исходных были применены растворы, имеющие иную термическую предысторию.

Кристаллизация полипропилена на твердых поверхностях из растворов, подвергнутых термообработке. Термообработку растворов проводили по методике, описанной в [6]. Структурообразование полипропилена в разбавленных растворах происходит очень медленно. Это находится в соответствии с данными [5] о кинетике структурообразования в растворах полимеров.

Исходную суспензию полипропилена в декалине нагревали до температуры его кипения, помещали в термостат при 94° и выдерживали в течение 3–4 час.* Затем каплю раствора при той же температуре переносили на электронно-микроскопические сетки. После испарения растворителя образцы отжигали в течение 2 час. при 94 или 165°.

В пленках, полученных из растворов с концентрацией от 0,002 до 0,1%, уже до отжига на обеих подложках были обнаружены типичные для пропилена дендриты, аналогичные представленным на рис. 2, а, которые сохранялись и после отжига; следовательно, во время отжига дальнейшие структурные процессы в пленке не идут.

Влияние природы подложки на кристаллизацию было обнаружено в пленках, полученных из 0,001%-ного раствора. До отжига эти пленки на обеих подложках были аморфными. После отжига при 94° на кварцевой подложке весь полимер остается аморфным (рис. 2, в), а на угольной обнаруживаются дендритные кристаллы (рис. 2, г).

Аморфное строение полипропиленовой пленки на кварцевой подложке и кристаллическое — на угольной подтверждилось при электронографическом исследовании: в первом случае на электронограмме отсутствовали рефлексы, характерные для кристаллического полимера (рис. 3, а), на

* Возможно, что такое нагревание раствора вызывает некоторую деструкцию полипропилена, однако, если деструкция и имеет место, она не может помешать решению вопроса о влиянии природы поверхности подложки на кристаллизацию в пленке полимера.

угольной подложке микродифракция (рис. 3, б) имела вид, типичный для фибрillы сферолита полипропилена [7].

С целью создания более благоприятных условий для кристаллизации пленки, полученные из 0,001%-ного раствора, отжигали при 165°. На угольной подложке нами наблюдалась хорошо сформировавшиеся плоскости *, которые оканчиваются тончайшими иголками (рис. 4). На кварцевой подложке кристаллы, характерные для полипропилена, не были обнаружены. Полимер и в этих условиях оставался аморфным.

Таким образом, при использовании для получения полимерных пленок термообработанных растворов была найдена критическая концентрация (0,001%), ниже которой твердая поверхность может полностью подавлять кристаллизацию в пленках полипропилена.

Исследование процессов структурообразования полипропилена в наполненных системах. Для этой серии опытов использовали 0,001%-ный раствор, поскольку, как показано выше, природа подложки оказывает решающее влияние на кристаллизацию полимера в пленке, полученной из раствора такой концентрации. В качестве наполнителя был взят стеклянный порошок с диаметром частиц 1—2 мк.

Исходную суспензию стеклянного порошка в растворе полипропилена выдерживали в течение 3 час. при 94°. Затем, не взвешивая, раствор, находящийся над порошком, переносили в другую колбу **, насыпали новую порцию стекла и выдерживали при 94° еще 3 часа. Далее суспензию стекла в растворе полипропилена наносили на угольную или кварцевую подложки и отжигали 2 часа при 94°.

Оказалось, что на обеих подложках полипропилен обволакивает частицы стекла, причем в большинстве случаев полимер покрывает всю поверхность частицы стекла, а иногда — только отдельные ее участки.

На кварцевой подложке весь полимер, обволакивающий частицы стекла, остается аморфным (рис. 5, а). На угольной пленке в подавляющем большинстве случаев полипропилен кристаллизуется лишь на некотором расстоянии от поверхности частиц стекла, а тонкий слой полимера, прилегающий к ней, электроннооптически пуст; возможно, что полимер в этом слое аморфен (рис. 5, б). Однако в некоторых случаях рост дендритных структур начинается непосредственно от поверхности стекла, что, вероятно, связано с неодинаковой активностью различных участков на поверхности стекла.

В литературе есть многочисленные указания на физико-химическую неоднородность твердой поверхности [9—11], причем отмечается крайне неравномерное распределение на поверхности адсорбционно-способных участков самой различной активности вплоть до совершенно неактивных. Наши результаты вполне согласуются с этими данными.

Обсуждение результатов

В данной работе были описаны опыты с растворами, не подвергавшимися длительному нагреванию. Как показало электронографическое исследование, пленки, полученные из таких растворов, аморфны. После образования на подложке пленки из необработанного раствора процесс структурообразования при отжиге в значительной мере зависит от взаимодействия между твердой поверхностью и макромолекулами полимера. Действительно, было показано, что в исследованном диапазоне концентраций (0,001—0,1%) твердая поверхность оказывает решающее влияние на структурообразование в пристенном слое полипропилена — кристаллизация оказывается полностью подавленной (при 94°) или затрудненной (при 165°), причем влияние поверхности кварцевой подложки распространяется

* Наблюдавшаяся нами зависимость морфологии кристаллов полипропилена от температуры кристаллизации (дендриты при 94° и плоскости при 165°) совпадает с описанной в [8].

** Эту операцию осуществляли для удаления следов атактической фракции и других примесей, которые, возможно, адсорбировались на стекле.

на большие толщины, чем угольной. Следовательно, связь полипропилен — кварц прочнее, чем связь полипропилен — уголь. По-видимому, этот факт обусловлен тем, что в первом случае кроме дисперсионных межмолекулярных сил действуют также и индукционные.

Влияние природы подложки на поведение полимерных кристаллов при отжиге обнаружено также в [12]. Для объяснения этого эффекта авторы выдвинули предположение о физико-химическом взаимодействии между подложкой и полимером, что согласуется с нашей трактовкой результатов. О влиянии природы смежной фазы на конформацию полимерной цепи в поверхностном слое указывается и в работе [13].

При применении для приготовления пленок полипропилена растворов, которые перед нанесением на подложки были подвергнуты термообработке, установлено влияние концентрации раствора на кристаллизацию полипропилена на подложках. Оказалось, что при использовании 0,001%-ных растворов природа твердой поверхности весьма существенно влияет на структурообразование полимера — на кварцевой подложке кристаллизация полипропилена полностью подавляется, а на угольной она возможна. Начиная с концентрации 0,002% и выше, влияние подложки не наблюдается.

Поскольку при отжиге пленок, полученных из растворов с концентрацией $>0,002\%$, никаких структурных изменений на подложке не происходит, можно считать, что причиной ослабления влияния подложки по мере увеличения концентрации раствора является структурированность используемых растворов. В термообработанных растворах с концентрацией 0,002% и выше полипропилен уже находится в упорядоченном состоянии. На существование надмолекулярных структур в разбавленных растворах полимеров указывают и литературные данные [5, 14]. Образовавшаяся на подложке пленка сохраняет структуру исходного раствора. На обеих подложках обнаружены типичные дендриты, характерные для полипропилена.

Очень разбавленные растворы (0,001%), по-видимому, не содержат упорядоченных структур. В пленке, полученной из такого раствора, процесс структурообразования в значительной мере определяется характером взаимодействия между твердой поверхностью и макромолекулами полимера, как и в случае необработанных растворов.

Наблюданное подавление кристаллизации на кварце, очевидно, связано с тем, что полимер вблизи поверхности кварца практически лишен подвижности в результате сильного межмолекулярного взаимодействия.

Повышение температуры отжига полимерных пленок, полученных из 0,001%-ного раствора, с 94 до 165° привело к увеличению молекулярной подвижности полипропилена, достаточному для кристаллизации и образования высших кристаллических форм только на угольной подложке. На кварцевой подложке картина и при повышении температуры отжига осталась неизменной.

Результаты электронно-микроскопического исследования кристаллизации полипропилена в смесях со стеклянным порошком на различных подложках показали, что процесс структурообразования в таких системах определяется суммарным физическим взаимодействием полимера с подложкой и наполнителем и подтвердили вывод о сильном взаимодействии полипропилена с кварцем. На кварцевой подложке весь полимер, обволакивающий частицы стекла, аморфен. На угольной подложке полипропилен хотя и кристаллизуется, но лишь на некотором расстоянии от поверхности стеклянного наполнителя. Это свидетельствует о том, что даже вблизи угольной поверхности стекло замедляет кристаллизацию в пристенном слое.

Рассмотренные выше результаты исследования, показывающие различное влияние поверхностей разной природы на процессы кристаллизации и морфотипию полимера в граничных слоях, хорошо согласуются с данными, опубликованными в работах ряда исследований [15—19].

Выводы

1. Показано, что структурообразование в пленках полипропилена на твердых поверхностях в значительной мере определяется физическим взаимодействием между подложкой и полимером.

2. При исследовании кристаллизации полипропилена в наполненных системах на различных подложках установлено, что эффективность действия наполнителя на структурообразование зависит от природы подложки.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. Ю. М. Малинский, Успехи химии, 39, 1511, 1970.
3. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Высокомолек. соед., Б9, 500, 1967.
4. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Н. М. Титова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 786, 1968.
5. Н. И. Никанорова, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А11, 2197, 1969.
6. И. И. Горина, Диссертация, 1966.
7. Н. Д. Keith, F. J. Padde n, N. M. Walter, H. W. Wijckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.
8. В. А. Каргин, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 220, 1965.
9. Е. Д. Яхнин, Докл. АН СССР, 164, 1107, 1965.
10. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Ф. Э. Энглина, Т. В. Георгиевская, Докл. АН СССР, 169, 610, 1966.
11. Е. Д. Щукин, Р. К. Юсупов, Е. А. Амелина, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 31, 913, 1969.
12. С. А. Гагберг, Р. Н. Гейл, Makromolek. Chem., 113, 246, 1968.
13. А. Е. Файнерман, Ю. С. Липатов, В. С. Майструк, Докл. АН СССР, 188, 152, 1969.
14. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964.
15. J. S. Mackie, A. Rudin, J. Polymer Sci., 49, 407, 1961.
16. Ю. Г. Яновский, Э. И. Френкин, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1968, 757.
17. В. П. Соломко, В. В. Нижних, В. М. Жартовский, Докл. АН УССР, 1968, серия Б, № 9, 832.
18. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Химич. пром-сть Украины, 1968, № 5 (41), 10.
19. J. W. Dodd, P. Holliday, B. E. Parken, Polymer, 9, 54, 1968.

ELECTRON-MICROSCOPIC STUDY OF CRYSTALLIZATION IN THIN POLYMER LAYERS

*Yu. M. Malinskii, M. B. Konstantinopol'skaya,
N. M. Titova, V. A. Kargin*

Summary

The structure-formation of polypropylene on solid surfaces from solutions with different thermal prehistory has been studied by electron microscopy. It is shown that in a film obtained from a solution which has not been subjected to prolonged heating the crystallization process depends on the interaction between solid surface and polymer to a greater degree than for a film obtained from a heat-treated solution. In the latter case the structure on the substrate is determined by the degree of ordering of the starting solution. Investigation of polypropylene crystallization in filled systems has shown that in their case structure-formation is determined by the overall physical interaction of polymer with substrate and filler.