

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 543.422(6+8)

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-НАПОЛНЕННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ
И РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ*Семиколенова Н. В., Нестеров Г. А., Крюкова Г. Н.,
Иванов В. П., Захаров В. А.*

Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии изучен процесс образования пленки ПЭ на поверхности катализаторов-наполнителей, подготовленных нанесением $Zr(BH_4)_4$ и $Cr(C_5H_5)_2$ на туф и каолин. Показано, что морфология наполненного полимера зависит от структуры частиц наполнителя и содержания ПЭ в материале. При содержании полимера в композиционном материале ~50%, пленка ПЭ практически полностью покрывает частицы катализатора-наполнителя; толщина пленки составляет ~2000 Å. Установлено, что пленка полимера неоднородна по толщине и имеются области с толщиной пленки <300 Å.

В последние годы в области получения композиционных материалов интенсивно развивается метод полимеризационного наполнения полиолефинов [1]. Суть его в том, что композиционный материал образуется непосредственно в процессе полимеризации соответствующего мономера на поверхности частиц катализатора-наполнителя. В качестве активного компонента катализаторов-наполнителей при получении наполненных полиолефинов в основном используются компоненты циглеровских систем – хлориды титана и ванадия в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором [2], а в качественосителей-наполнителей – природные алюмосиликаты.

В работах [3, 4] была показана возможность получения наполненного ПЭ в присутствии катализаторов-наполнителей, подготовленных нанесением органических и гидридных соединений Ti , Zr , Cr на природные алюмосиликаты и активных без алюминийорганического сокаталлизатора.

В настоящей работе методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен процесс образования полимера на поверхности катализаторов-наполнителей, полученных нанесением дициклопентадиенилхрома и тетрагидробората циркония на природные алюмосиликаты – туф и каолин.

Образцы наполненного ПЭ, использованные для проведения исследования, получали на катализаторах-наполнителях, подготовленных нанесением тетрагидробората циркония $Zr(BH_4)_4$ или дициклопентадиенилхрома $Cr(C_5H_5)_2$ на природные алюмосиликаты – туф (удельная поверхность 2,6 м²/г, размер частиц 1–10 мкм) и каолин (удельная поверхность 12,6 м²/г, размер частиц 3–10 мкм) и содержащих ~0,1 вес.% переходного металла. Методики получения катализаторов-наполнителей и наполненного ПЭ приведены в работе [4].

Исследование образцов с помощью СЭМ проводили на приборе JSM-35. Рабочее разрешение прибора 100 Å, ускоряющее напряжение 15 кВ. Для устранения эффекта зарядки, возникающего при исследовании непроводящих материалов, на поверхность образцов методом термического напыления наносили тонкую (до 100 Å) пленку золота.

Исследования наполненных полимеров методом РФЭС выполняли на приборе ESCA-3 «Vacuum Generators». Давление остаточных газов при анализе <3 · 10⁻⁹ мм рт. ст. Образцы наносили на двустороннюю липкую ленту. Площадь исследуемых образцов ~0,6 см², масса ~0,02 г. Во всех случаях использовали излучение $MgK\alpha$, мощность трубки 10 кВ × 20 мА. Перед исследованием проводили калибровку спектрометра по положению линий $Au4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$, соответствующих энергиям связи 83,8 и 432,4 эВ [5].

Для исследования использовали образцы наполненных полимеров, полученные на каталитической системе $Cr(C_5H_5)_2$ – каолин и содержащие 15, 35 и 63 вес.% полимера. Для каждого образца определяли величины энергий положения трех линий – Al_{2p} , Si_{2p} , O_{1s} наполнителя и линии C_{1s} полистирина; их относительную концентрацию вычисляли из соотношения $I = I_i/I_{ik}$, где I_i и I_{ik} – интенсивность сигнала

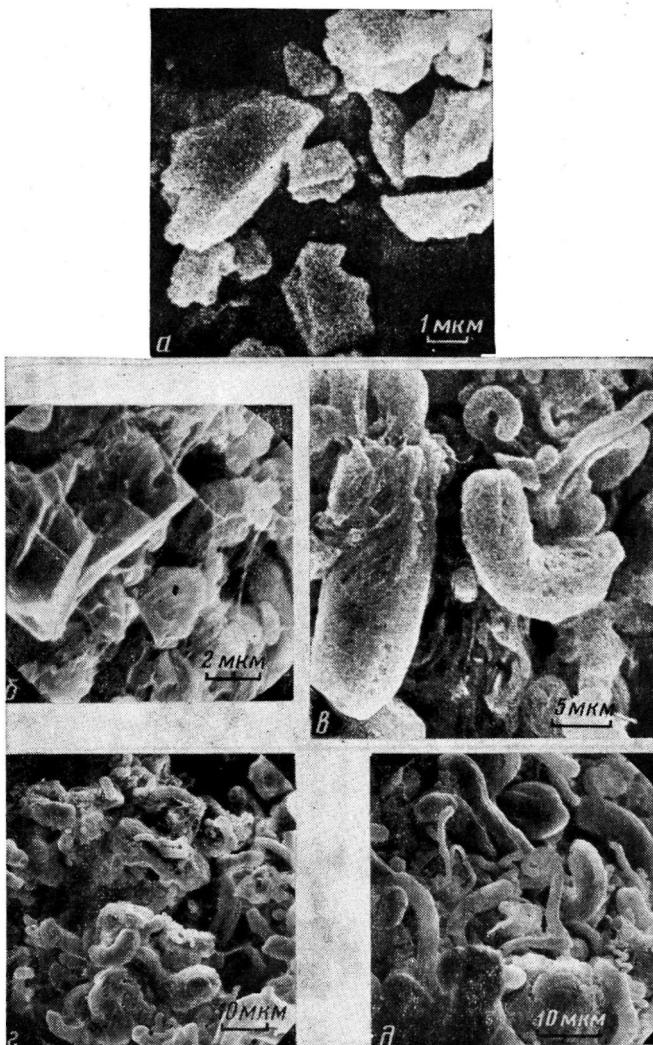


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов туфа и наполненного ПЭ, полученного на системе $Zr(BH_4)_4$ – туф; *a* – туф; *b* – ∂ – наполненные образцы с содержанием ПЭ 11 (*б*), 50 (*с*), 84 (*д*) и 94 вес. % (*е*)

$$i - \text{линии в исследуемом образце и каолине (согласно работе [6]}, \quad I_i = \frac{A_i \sqrt{E}}{\sigma_i}, \quad \text{где}$$

A_i – площадь сигнала *i*-линий, E – кинетическая энергия, σ_i – сечение поглощения *i*-линий).

Бомбардировку ионами аргона проводили в камере подготовки; энергию ионов в каждом цикле бомбардировки поддерживали постоянной и равной 2,5–3 кВ. Плотность ионного пучка составляла $7 \text{ mA}/\text{cm}^2$. При данных значениях энергии ионов и плотности тока пучка скорость ионного травления принималась равной $20 \text{ \AA}/\text{мин}$ [7].

С помощью СЭМ были исследованы образцы наполненного ПЭ, полученные на системе $Zr(BH_4)_4$ – туф и содержащие 11, 50, 84 и 94 вес. % ПЭ. Частицы исходного туфа имеют в основном вид неправильных многогранников с достаточно четкими углами и гранями (рис. 1, *а*). Частицы являются практически непористыми. Величина поверхности, рассчитанная при допущении кубической формы частиц (плотность $2,6 \text{ g}/\text{cm}^3$) с размером ребра 1 мкм равна $2,4 \text{ m}^2/\text{г}$, что близко к удельной поверхности туфа, определенной по методу БЭТ – $2,6 \text{ m}^2/\text{г}$.

В образце, содержащем 11% ПЭ (рис. 1, *б*) появляются тонкие полимерные нити, форма же и размер частиц туфа практически не изменяются. Так как образования отдельных полимерных глобул не наблюдается, а вес полимерных нитей не может составлять 11% от веса полимерной композиции, то следует полагать, что практически весь образовавшийся ПЭ находится в виде тонкой пленки, покрываю-

щей частицы туфа. Простой расчет показывает, что толщина этой пленки должна быть 0,1 мкм, поэтому форма и размер частиц туфа практически не меняются.

С увеличением содержания полимера в композиционном материале до 50 вес.% (рис. 1, *в*) заметно изменяется форма и размер частиц. В полученном наполненном полимере огражденных частиц не наблюдается, частицы материала имеют удлиненную округлую форму. Наблюдаются два основных типа частиц: округлые удлиненные частицы с диаметром 2–3 мкм и длиной >4 мкм – первичные частицы и тонкие (диаметр 0,5–1 мкм) червеобразные вторичные частицы. Поверхность первичных частиц в основном достаточно гладкая, некоторые из них покрыты трещинами; в местах трещин полимер имеет волокнистую структуру.

Представленные данные показывают, что при содержании полимера в композиционном материале ~50 вес.%, каждая частица катализатора-наполнителя покрывается полимерной оболочкой.

При увеличении содержания ПЭ в образце до 84% (рис. 1, *г*) происходит дальнейшее растрескивание первичных полимерных частиц с диаметром >2–3 мкм и появление новых вторичных червеобразных частиц с диаметром 0,5–2 мкм. Малый диаметр вторичных частиц дает основания полагать, что они не содержат внутри себя частиц наполнителя. С увеличением выхода полимера длина вторичных частиц увеличивается, они проявляют тенденцию к изгибу, образованию колец и спиралей (рис. 1, *д*).

Таким образом, можно выделить две стадии образования полимера на поверхности катализатора-наполнителя. На первой происходит равномерное покрытие частиц туфа полимером с образованием первичных полимерных частиц. Размер их определяется в основном размером частиц туфа. С увеличением количества полимера в композиционном материале растет размер первичных полимерных частиц, происходит их растрескивание и образование новых червеобразных частиц ПЭ, не содержащих внутри себя частиц наполнителя – вторичных частиц.

При полимеризации олефинов на традиционных нанесенных катализаторах с развитой внутренней поверхностью и большим объемом пор (0,5–1,5 см³/г) первичными образованиями являются микроглобулы размером ~0,5 мкм, образующиеся на поверхности микрочастиц катализатора размером <0,05 мкм [8, 9, 10]. Такие микрочастицы катализатора получаются при разрыве пористой гранулы катализатора (размером 10–100 мкм) полимером, образующимся внутри пор.

Реакция полимеризации этилена в присутствии системы Zr(BH₄)₄ – туф протекает на поверхности непористых частиц туфа размером 1–3 мкм, которые и определяют размеры первичных частиц материала. По сравнению с традиционными катализаторами, в исследованном случае отсутствует стадия разрыва гранулы катализатора и размер первичных микроглобул значительно больше (2–6 мкм).

Механизм образования вторичных полимерных частиц, вероятно, является общим для обоих типов систем. Он связан с появлением напряжений в первичных полимерных частицах при увеличении их размеров, что приводит к их растрескиванию и последующему свободному росту полимера в виде червеобразных и спиралевидных частиц, закрепленных одним концом на поверхности катализатора.

В работе [11] при исследовании композиционных материалов, полученных на системе TiCl₄+Al(C₂H₅)₃ – перлит также предполагается, что при содержании ПЭ в образце до 25 вес.%, частицы перлита равномерно покрыты пленкой ПЭ. Если в образце содержится 70 вес.% ПЭ, образуются трещины и утолщения в полимерном слое.

При полимеризации этилена на системе Cr(C₅H₅)₂ – туф образуется наполненный полимер, морфология которого аналогична морфологии полимера, полученного на системе Zr(BH₄)₄ – туф.

По литературным данным [12] и данным СЭМ частицы каолина представляют собой агломераты – «пачки», состоящие из пластин толщиной 0,05–0,1 мкм и длиной 1–3 мкм (рис. 2, *а*), различающиеся по числу пластин в пачке (от 3 до 15–20) и линейным размерам. Пластины каолина являются практически не пористыми, величина удельной поверхности, рассчитанная для пластинок толщиной 0,05–0,1 мкм (плотность 2,6 г/см³) составляет 18–9 м²/г; удельная поверхность, определенная по методу БЭТ – 12,3 м²/г. Пачки склеены между собой, образуя сложные агломераты.

В композиционном материале, полученном на системе Zr(BH₄)₄ – каолин и содержащем 50 вес.% ПЭ (рис. 2) содержатся достаточно четко очерченные частицы, поверхность которых слажена, практически не наблюдается игольчатых и остроугольных образований. Такое изменение формы частиц, очевидно, связано с образованием пленки полимера на поверхности частиц каолина. Аналогичный результат был получен авторами работы [12] при изучении морфологии наполненного ПЭ, полученного в присутствии системы Zr(CH₂C₆H₅)₄+Al(*i*-C₄H₉)₃ – каолин.

Более точная оценка равномерности покрытия частиц каолина полимером может быть получена методом РФЭС. Методы РФЭС и ионного травления широко используются для исследования «чистых» полимеров и наполненных композиций [13, 14].

В настоящей работе методом РФЭС была проведена количественная оценка степени покрытия частиц катализатора-наполнителя полимером.

Полученные данные представлены на рис. 3. В спектрах РФЭС всех образцов наполненных полимеров наблюдаются линии поглощения Al_{2p}, Si_{2p} и O_{1s}. Значения энергий связи, соответствующие этим линиям, отвечают состоянию элементов в окислах [5], а их положение совпадает с положением этих линий в исходном каолине.

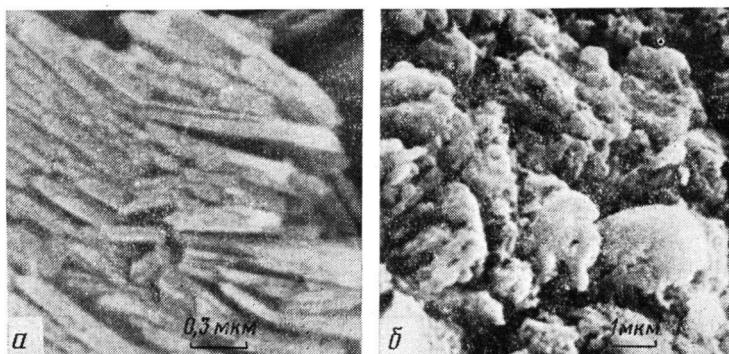


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов каолина и наполненного ПЭ, полученного на системе $Zr(BH_4)_4$ – каолин; *a* – каолин, *b* – наполненный образец с содержанием ПЭ 50 вес.%

Данные РФЭС позволяют выделить два этапа образования полимерной оболочки на частицах каолина. Первый этап характеризуется резким снижением интенсивности сигналов алюминия, кремния и кислорода каолина в спектрах РФЭС (рис. 3), что обусловлено формированием пленки ПЭ на частицах носителя. Судя по результатам, представленным на рис. 3, уже при содержании ПЭ в композиционном материале ~15 вес.%, поверхность частиц каолина на 85–90% покрывается полимерной оболочкой, толщина которой превышает глубину выхода выбитых электронов (50 Å).

На втором этапе при увеличении содержания ПЭ в образцах от 15 до 63 вес.% интенсивность сигналов алюминия, кремния и кислорода каолина снижается значительно медленнее, чем на первом. При содержании ПЭ в образце 63 вес.%, поверхность частиц каолина покрыта полимерной пленкой на 96–98%, интенсивность сигналов алюминия, кремния и кислорода каолина снижается до 4–2%, но полностью они не исчезают.

Наличие этих сигналов может быть связано либо с неполным покрытием поверхности частиц каолина полимером, либо с неравномерностью полимерной пленки, толщина некоторых участков которой может быть <50 Å.

При исследовании методом РФЭС образца наполненного полимера, полученного на системе $Cr(C_5H_5)_2$ – туф и содержащего 50 вес.% ПЭ, найдено, что интенсивность сигналов алюминия, кремния и кислорода носителя в спектре РФЭС этого образца намного ниже, чем образца на основе каолина с тем же содержанием полимера (рис. 3). Судя по предоставленным данным, частицы туфа в исследованном образце практически полностью покрыты полимерной пленкой, что соответствует данным СЭМ (рис. 1, б).

Для образца наполненного полимера, полученного на катализаторе $Cr(C_5H_5)_2$ – каолин и содержащего 50 вес.% ПЭ, методом травления пучком ионов аргона была проведена оценка толщины пленки полимера и ее равномерности. При бомбардировке образца наполненного ПЭ ионами аргона происходит ионное распыление ПЭ с поверхности частиц носителя-наполнителя, при этом с уменьшением толщины пленки ПЭ на частицах материала увеличивается интенсивность сигналов РФЭС элементов каолина Al_{2p} , Si_{2p} и O_{1s} и снижается интенсивность сигнала углерода C_{1s} от пленки ПЭ [7].

Характер изменения интенсивности сигналов Al_{2p} , Si_{2p} , O_{1s} , C_{1s} от времени бомбардировки приведен на рис. 4. Из представленных данных следует, что за время травления образца 80–100 мин резко снижается интенсивность сигнала углерода. При дальнейшем увеличении времени травления интенсивность изменяется незначительно. Эти данные позволяют заключить, что за 80–100 мин разрушается основная часть пленки на частицах материала, толщина ее составляет 1600–2000 Å (при скорости травления 20 Å/мин).

Оценим теперь толщину этой пленки при допущении, что пленка полимера образуется на отдельной пластинке каолина толщиной 0,4 мкм и равномерно покрывает ее с обеих сторон. Учитывая, что линейные размеры пластинки (1–3 мкм) значительно больше ее толщины, получаем, что толщина полимерной пленки $h = \rho_{pd}/\rho_p \cdot 2 = 1350$ Å (плотность каолина $\rho_k = 2,6$ г/см³, плотность полимера $\rho_p = 0,96$ г/см³, d – толщина пластинки каолина). Эта величина удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением (1600–2000 Å). В случае, если полимером покрывается пачка, состоящая из нескольких пластинок, толщина полимерной пленки $h = \rho_{pd}/\rho_p \cdot n \cdot 2$ (n – число пластинок) при $n \geq 3$ будет значительно превышать экспериментально найденную величину. Следовательно, образование пленки полимера происходит в основном на отдельных пластинках каолина.

В работе [7] выведена теоретическая зависимость изменения интенсивности сигналов РФЭС при травлении пленки со сферических частиц носителя. Согласно указанной работе, интенсивность сигнала элемента пленки резко снижается в начале травления образца и через некоторое время выходит на стационарное значение

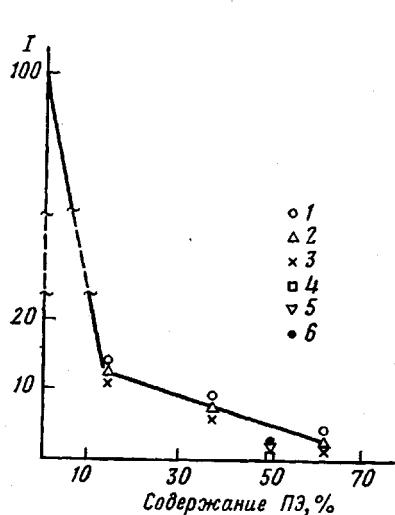


Рис. 3

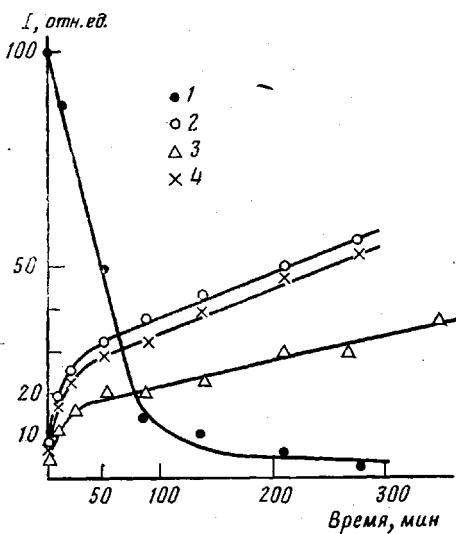


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость интенсивности сигналов линий Al_{2p} (1, 4), O_{1s} (2, 5), Si_{2p} (3, 6) в спектрах РФЭС от содержания ПЭ в образцах, полученных на системах Cr(C₅H₅)₂ - каолин (1-3) и Cr(C₅H₅)₂ - туф (4-6)

Рис. 4. Зависимость изменения интенсивности сигналов линий C_{1s} (1), Al_{2p} (2), O_{1s} (3), Si_{2p} (4) в спектрах РФЭС от времени ионного травления (Ar⁺) образца наполненного ПЭ, полученного на системе Cr(C₅H₅)₂ - каолин. Содержание ПЭ 50 вес.%

ние. Интенсивность сигналов элементов носителя в начале травления имеет постоянную величину, а затем после удаления основной массы пленки начинает быстро увеличиваться.

Полученный характер изменения интенсивности сигналов РФЭС полимерной пленки согласуется с результатами работы [7]. В то же время данные для носителя, полученные в настоящей работе, отличаются от описанных в работе [7] отсутствием участка постоянного значения интенсивности сигналов алюминия, кремния и кислорода каолина в начале травления. Мы наблюдали резкое увеличение интенсивности сигналов каолина уже в начальный момент бомбардировки образца (рис. 4). Такой характер кривой можно объяснить тем, что форма частиц каолина далека от сферической и пленка полимера, покрывающая частицы, неоднородна по толщине. Имеются области, с толщиной пленки существенно меньшей, чем основная. Исходя из данных, приведенных на рис. 4, для времени травления <15 мин толщина пленки в этих областях составит <300 Å.

Таким образом, установлено, что пленка полимера неоднородна по толщине, имеются области с толщиной пленки <300 Å. Морфология наполненного ПЭ зависит от структуры частиц алюмосяликатного наполнителя и содержания полимера в материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколов Н. С., Вольфсон С. А. Пласт. массы 1978, № 1, с. 39.
2. Ениколов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 3.
3. Семиколенова Н. В., Захаров В. А. В кн.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, № 9, с. 51.
4. Семиколенова Н. В., Несторов Г. А., Захаров В. А. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27.
5. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder J. F., Mullenberg G. E. Handbook of X-ray Photoelektron Spectroscopy, Perkin - Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1979.
6. Chan C. M. Appl. Surf. Sci., 1982, v. 10, № 3, p. 377.
7. Cross J. M., Dewing J. Surface Interface Anal. 1979, v. 1, № 1, p. 26.
8. Wristers I. J. Polymer Sci., 1973, v. 11, № 8, p. 1601.
9. Букатов Г. Д., Зайковский В. И., Захаров В. А., Крюкова Г. Н., Фенелонов В. В., Заграфская Р. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 542.
10. Akar A., Billingham N. C., Calvert P. D. Polymer, 1983, v. 24, № 7, p. 889.
11. Ениколов Н. С., Пшеченков П. А., Григоров Л. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 269, № 1, с. 140.

12. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L. Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 1981, v. 20, p. 421.
13. Elfstrom B. O., Olejford I. J. Phys. Sci., 1977, v. 16, p. 436.
14. Неведов В. И. Поверхность, 1982, № 3, с. 115.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1984

**STUDY OF MORPHOLOGY OF POLYMERIZATION-FILLED
POLYETHYLENE BY SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY
AND X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY**

*Semikolenova N. V., Nesterov G. A., Kryukova G. N.,
Ivanov V. P., Zakharov V. A.*

Summary

The formation of the PE film on the surface of catalysts-fillers prepared by application of $Zr(BH_4)_4$ and $Cr(C_6H_5)_2$ onto tuf and kaolin has been studied by scanning electronic microscopy and X-ray photoelectronic spectroscopy methods. The morphology of the filled polymer is shown to depend on the structure of filler particles and PE content. For ~50% content of the polymer in the compositional material practically all particles of the catalyst-filler are covered with the PE film of ~2000 Å thickness. The thickness of the film is nonhomogeneous and there are regions with the film thickness ≤ 300 Å.

УДК 541.64 : 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО КОМПОНЕНТОВ
И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

*Разинская И. Н., Адамова Л. В., Извозчикова В. А., Батуева Л. И.,
Тагер А. А., Штаркман Б. П.*

Изучено влияние термодинамического сродства пластификаторов к ПММА и ПВХ на их распределение между фазами полимеров, степень дисперсности смесей и термодинамическую устойчивость пластифицированных систем. Показано, что пластификаторы распределены в полимерах в соответствии с их термодинамическим сродством. Добавление селективного пластификатора приводит к потере системой термодинамической устойчивости и уменьшению степени дисперсности полимеров.

Известно, что присутствие пластификаторов в смеси полимеров меняет взаимодействие полимеров в межфазном слое, адгезию их друг к другу [1] и термодинамическую устойчивость систем полимер – полимер [2]. Наибольшее влияние оказывают пластификаторы, имеющие неодинаковое сродство к компонентам полимерной смеси, что, согласно [1], приводит к изменению размера частиц и их способности к ориентации в процессе деформации при переработке и эксплуатации. Это обусловливает изменение свойств смеси и связано с концентрированием пластификатора в одной из фаз. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию термодинамического сродства пластификаторов на распределение их между полимерными фазами.

Цель данной работы – исследование влияния термодинамического сродства пластификаторов к ПММА и ПВХ на их распределение между фазами полимеров, степень дисперсности смесей и термодинамическую устойчивость пластифицированных систем.

Исследовали смесь ПММА марки ЛСО-М ($M=98\ 700$) и ПВХ марки С-65 ($M=107\ 200$) состава 80 : 20, которая, по данным [3], представляет собой двухфазную систему, имеющую две температуры стекловидности. В смесь вводили 10 и 30% пластификаторов, перечень которых приведен в таблице.

Смешение осуществляли в расплаве в пластографе «Брабендер» при 160–170° в течение 15 мин.

Термодинамическое сродство пластификаторов к ПВХ и ПММА, а также пластифицированных полимеров друг к другу оценивали знаком и величиной энергии Гиббса смещения компонентов Δg_x , определяемой по методу Тагера [4]. С этой целью изучали изотермическую сорбцию паров ТГФ на образцах полимеров, пластификатором и пластифицированных смесей и рассчитывали изменение химических