

УДК 541.64: 541.1

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И РАСТВОРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ

Асаубеков М.А.

*Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы,
e-mail: asaubekov43@mail.ru*

Проведены изотермическая кристаллизация и растворение изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в высоковязком растворителе – вapore, последний значительно замедлил процессы кристаллизации и растворения. Поэтому удалось оптически и электронномикроскопически сфотографировать начальные стадии структурирования полимеров: фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов. Доказано, что структурным элементом роста этих надмолекулярных образований является lamella (пластина) толщиной 10 нм.

Ключевые слова: кристаллизация и травление полимеров вязким растворителем, lamеллы, фибриллы, дендриты, сферолиты, механизм структурообразования

THE CRYSTALLIZATION AND SOLVING POLYMERS IN WISCOUS MEDIA

Asaubekov M.A.

Kazakh national technical university after K.I.Satpayev, Almaty, e-mail: asaubekov43@mail.ru

Held isothermal crystallization and dissolution of isotactic polypropylene (PP) and high density polyethylene (HDPE) in a highly viscous solvent – Vapor, the latter is considerably slowed down the process of crystallization and dissolution. Therefore udaloos optical and electron microscopy to photograph the initial stages of structuring polymers fibrils, dendrites, spherulites and single crystals. Proved that the structural element of the growth of these supramolecular structures is the lamella (plate) with a thickness of 10 nm.

Keywords: crystallization and etching of polymers viscous solvent, lamellas, fibrils, dendrites, spherulites, the mechanism of structure formation

Кристаллизация полимеров протекает настолько быстро и никому еще не удалось сфотографировать начальную стадию роста структур, которые обнаружены еще полвека назад [1,2]. Поэтому целью настоящей работы явилось проведение процессов кристаллизации и травления кристаллизующихся полимеров в высоковязком растворителе – вapore, который значительно замедляет процессы переноса вещества к растущему кристаллу. (Вязкость вapore при 25°C $2,5 \times 10^4$ спз).

Объектами исследования были: изотактический полипропилен (ПП) с молекулярной массой (M) 200.000 и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) с M=200000, синтезированные методом ионно-координационной полимеризации [2].

Материал и методы исследования

Оптическая и электронная микроскопии с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 (Россия) и электронного микроскопа JEM-7 (Япония).

В качестве растворителя для исследования структурообразования ПП и ПЭВП в вязких средах был избран высоковязкий вapore, вязкость которого измеряли на ротационном вискозиметре «Rotavisko». Растворы полимеров в вapore получали следующим образом: отдельно готовили 1% растворы полимера и вapore в ксилоле. Для гомогенизации системы полимер-вapore эти растворы смешивали при температуре намного выше температуры плавления чистого полимера, где ксилол испарялся. Изотермическую

кристаллизацию полимеров проводили на нагревательном столике микроскопе МИН-8 и на электронномикроскопической сетке с угольной подложкой. Для сравнения проводили кристаллизацию чистых ПП и ПЭВП из расплавов.

Результаты исследования и их обсуждение

Кристаллизация полимеров в вязком растворителе. Из очень разбавленных растворов ПП в вapore (0,0015%) при изотермической кристаллизации в течении 1 мин при 100°C и быстром охлаждении в жидком азоте обнаружены фибриллы толщиной около 10 нм (рис. 1а), а при длительной кристаллизации в течении 6 часов при 100°C – фибриллы сначала агрегатировались в дендриты (рис. 1б), затем в крупные сферолиты с мальтийским крестом в поляризационном свете (рис. 1в). Для сравнения на рис. 1г представлена оптическая микроструктура сферолита ПП, выросшего из чистого расплава.

Результаты изотермической кристаллизации ПЭВП из раствора и 0,001% растворов в вapore показаны на рисунке 2. Это дендриты – агрегаты из lamелл с высотой 10 нм (рисунок 2а,в). На рис. 2а показана начальная стадия структурирования ПЭВП до крупного дендрита (рис. 2в). Это означает, что структурным элементом дендрита является lamella – пластинчатое образование из складчатых макромолекул.

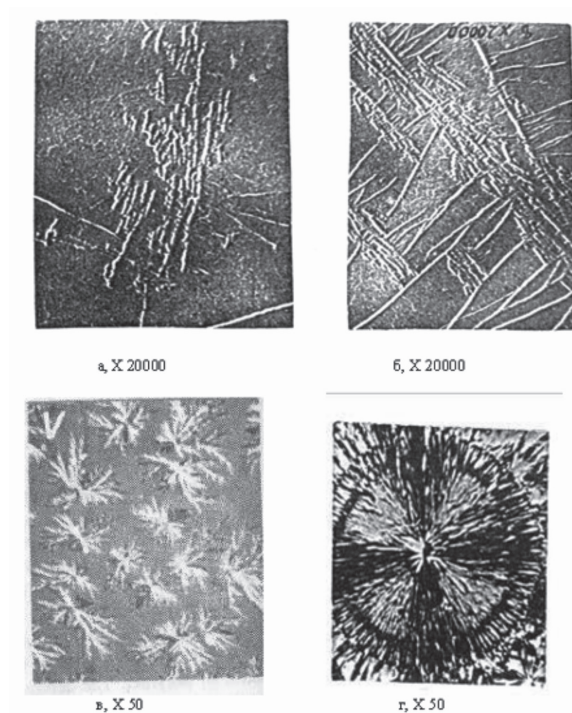


Рис. 1. Электронномикроскопические (а,б) и оптические (в,г) микрофотографии структурообразования изотактического полипропилена при кристаллизации из чистого расплава полимера (г) и из раствора полимера в паре на начальной (а), промежуточной (б) и конечной (в) стадии роста кристаллов при 100°C в течении 6 часов, концентрация полимера в паре при 0,0015 %

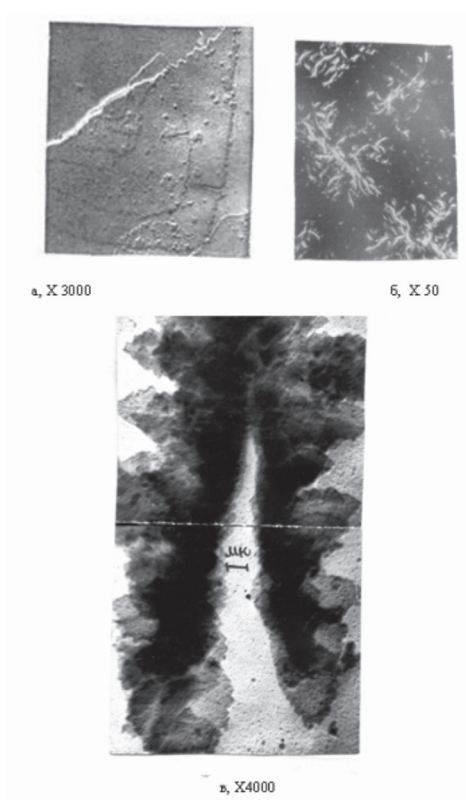


Рис. 2. Электронномикроскопические (а, в) и оптическая (б) микрофотографии дендритообразования полиэтилена высокой плотности в 0,001% растворе в паре при кристаллизации при 100°C в течении 6 часов: начальная (а) и конечные стадии роста кристаллов

Растворение кристаллических полимеров вязким растворителем. Для полного описания механизма формирования надмолекулярных структур кристаллических полимеров исследовали обратный процесс кристаллизации – растворение. Есть предположение о том, что при растворении процесс проходит через те же стадии, как

и при кристаллизации. Полимер расплавляли и продавливали в тонкий капилляр, куда и прокачивали в вакууме вязкий растворитель – пар. Капилляр с полимером и паром устанавливали на нагревательный столик микроскопа и проводили фотосъемку через определенное время растворения (или травления).

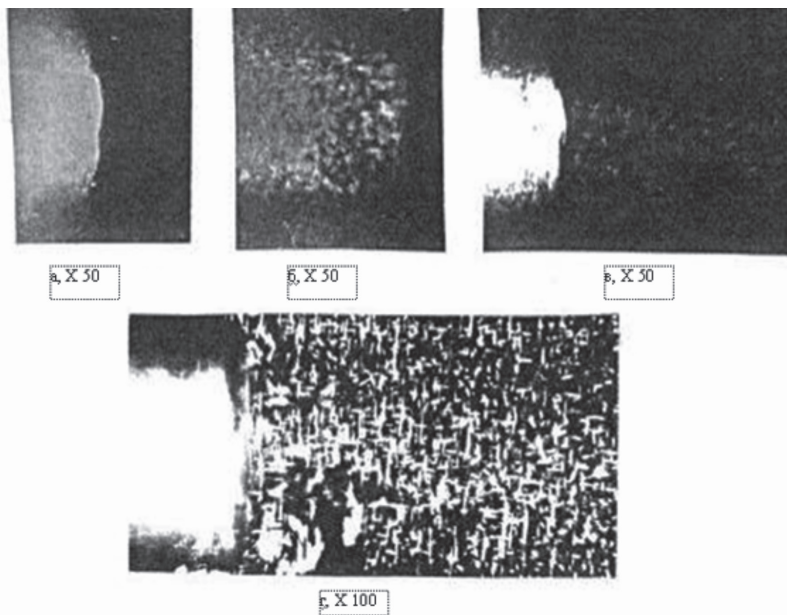


Рис. 3. Фотосъемка кинетики травления полиэтилен высокой плотности вязким растворителем – паром, до травления (а) и после травления (б, в) при 100°C в течении 6 часов и перекристаллизации (г)

На рис. 3 представлена оптическая микросъемка травления кристаллического ПЭВП паром в течение 6 ч при 100 °С. (рис. 3а,б). На границе раздела фаз полипропилен – пар четко видно разрыхления мест контакта с вязким растворителем и растворения полимера. После охлаждения до 25 °С растворения частицы ПЭВП снова перекристаллизуются ламель в сферолиты, кото-

рые двулучепреломляют в поляризованном свете с мальтийским крестом, характерным для сферолитов (рис. 3г). Электронномикроскопическая наноструктура при 100 °С растворенные, затем перекристаллированных при комнатной температуре частиц ПЭВП показана выше на рис. 2д.

Была снята торцевая поверхность ПЭВП до и после травления.

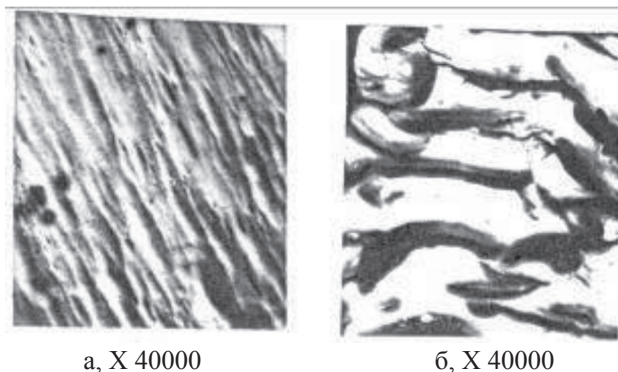


Рис. 4. Электронномикроскопическая реплика торца кристаллического полиэтилена высокой плотности до травления (а) и после травления (б) высоковязким паром в течении 6 ч при 100°C, X 4000

После травления паром 6 часов при 100°C и охлаждении до 25°C. Блок полимера и перекристаллизованные частицы полиэтилена высокой плотности сильно двулучепреломляют. Торцевая часть кристаллического блока ПЭВП снята на электронном микроскопе до и после длительного контакта (6 часов) при 100°C с паром. Результаты показаны на рисунке 4. Как видно из этого рисунка поверхность кристаллического ПЭВП до контакта с вязкими растворителями бесструктурная: видны борозды следов ножа (рис. 4а), а затем после длительного выдерживания с паром четко проявлялась пластинчатая ламеллярная структура ориентированного полиэтилена высокой плотности (ведь его продавливали под давлением в капилляр). Высота пластины (ламели на рис. 4б) 100 нм, что соответствует складывания макромолекул с вытянутыми цепями. Из рис. 4б видно, что вязкий растворитель расщепляет пластины, проникает в межплоскостные пространства – аморфные прослойки, которые растворяются в первую очередь. Полученные результаты свидетельствуют в пользу концепции академика В.А. Каргина, рассматривающего процесс кристаллизации полимеров как последовательную сборку сложных надмолекулярных образований

из более мелких простых структурных элементов [1]. В данном случае структурным элементом роста фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов изостатического полипропилена и полиэтилена высокой плотности является ламель (пластина) толщиной 10 нм.

Заключение

Проведены изотермическая кристаллизация и растворение (травление) изотактического полипропилена и полиэтилена высокой плотности в высоковязком растворителе – паре, последний значительно замедлил процессы кристаллизации и растворения. Поэтому удалось оптически и электронномикроскопически сфотографировать начальные стадии структурирования полимеров: фибрилл, дендритов, сферолитов и монокристаллов. Доказано, что структурным элементом роста этих надмолекулярных образований является ламель (пластина) толщиной 10 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Краткие очерки по физико-химии полимеров. – М.: Химия, 1967. – 232 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Пер. с англ. – Т.2. – М.: Мир, 1979. – 574 с.