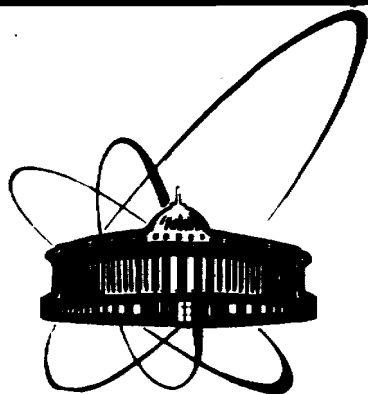


88-538



**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

18-88-538

**Н.И.Житарюк, П.А.Загорец*, В.И.Кузнецов,
О.Л.Орелович, А.И.Попов***

**ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ МЕМБРАН
С ПРИВИТЫМ ПОЛИСТИРОЛОМ**

Направлено в журнал "Поверхность. Физика,
химия, механика".

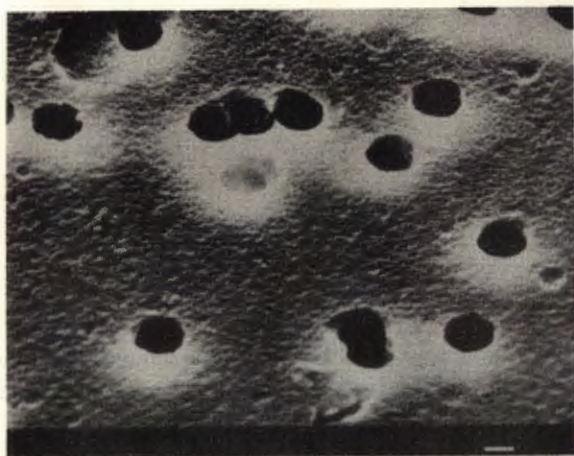
*Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

1988

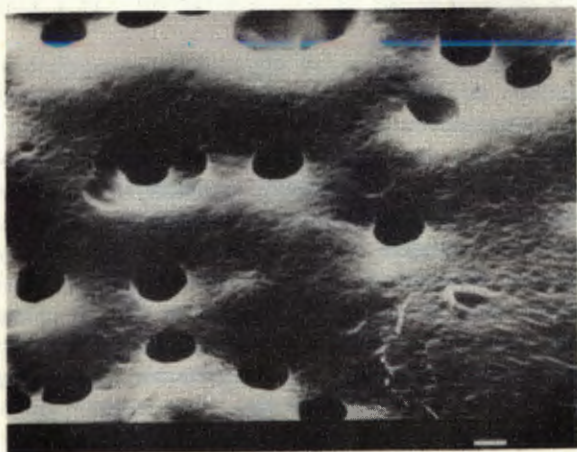
Прививочная полимеризация разнообразных мономеров на полимерных волокнах и пленках является перспективным методом получения композиционных материалов с заранее определенными свойствами. В литературе широко представлены результаты исследований по модифицированию свойств волоконных полимерных материалов – придание способности к окрашиванию ^{/1/}, улучшение антистатических свойств ^{/2/}, увеличение водосорбционной емкости и приближение искусственных волокон по этому показателю к естественным материалам, например хлопку ^{/3/}. В отношении полимерных пленок исследования по прививочной полимеризации направлены на модифицирование их осмотических и диализных свойств ^{/4/}.

В любом случае на протекание процесса прививочной полимеризации оказывает влияние не только природа прививаемого полимера и его распределение по поверхности и объему матрицы, но и однородность самого полимера-матрицы. Под однородностью полимера подразумевается наличие на его поверхности и в объеме пустот, капилляров и других образований. Они в том или ином количестве образуются в любом полимере и так или иначе оказывают влияние на его свойства ^{/5/}. Однако учет этого влияния не всегда возможен в связи с отсутствием информации об относительном объеме пор, их форме и поверхности ^{/6/}. В связи с этим представлялось интересным рассмотреть вопрос о влиянии пористой структуры на процесс прививочной полимеризации, протекающий на матрице с заранее известными диаметрами пор. Естественно ожидать, что наиболее простой и удобной для исследования формой пор будут цилиндры определенного диаметра, хаотически распределенные по объему полимерной пленки. В качестве такой матрицы использовались ядерные мембраны, изготовленные на основе полиэтилентерефталатной (лавсановой) пленки.

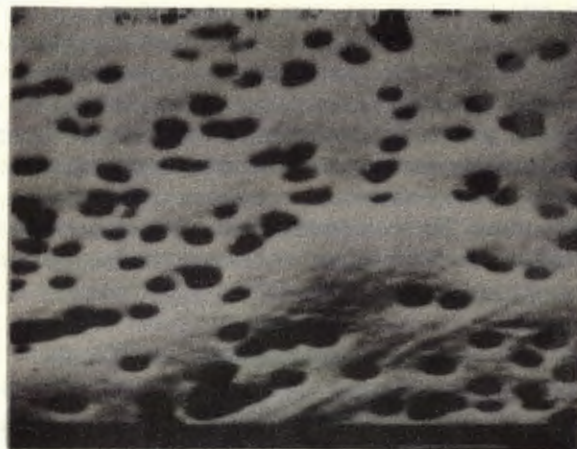
Электронная микроскопия широко применяется для исследования структуры полимера. Просвечивающая электронная микроскопия использу-



(a)



(б)



(в)

Рис. 1. Микрофотографии ПЭТФ-мембраны с $D_B=10^{-6}$ м (а); привитой мембраны ($Q=38\%$ масс), полученной на основе мембраны с $D_B=10^{-6}$ м (б); привитой мембраны ($Q=10,8\%$ масс), полученной на основе мембраны с $D_B=10^{-7}$ м (в).

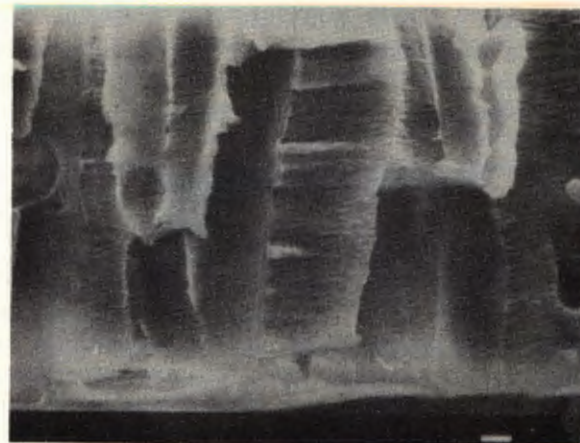


Рис. 2. Скол привитой мембраны ($Q=38\%$ масс), обработанной в I н растворе едкого натра в течение 7200 с ..

ется преимущественно для изучения надмолекулярной структуры полимеров, характера упаковки макромолекул¹⁷⁾. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) используется в основном для исследования пористой структуры и рельефа полимеров, а также различных включений субмикронных размеров. Так, в работе¹⁸⁾ методом СЭМ исследовалась структура ядерных фильтров, полученных на основе полиэтилентерефталата и сополимера этилена с тетрафторэтиленом.

В настоящей работе была поставлена цель исследовать методом СЭМ структуру композиционного материала, получаемого в результате прививочной полимеризации стирола на пористой матрице.

Методы исследования

В работе использовали ядерные мембраны толщиной 10^{-5} м с диаметром пор по пузырьку (D_p) 10^{-7} и 10^{-6} м, изготовленные из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и полиэтилентерефталата с привитым полистиролом (ПС). Параметры мембран приведены в таблице.

Сколы получали после охлаждения мембран до температуры жидкого азота. Контрастирование образцов привитых мембран осуществляли путем обработки их раствором гидроксида натрия различной концентрации или хромовой смесью. Последнюю готовили смешением 10^{-6} м³ насыщенного раствора бихромата натрия и $6 \cdot 10^{-6}$ м³ концентрированной серной кислоты (плотность 1824 кг/м³). После обработки в контрастирующих растворах образцы промывали в дистиллированной воде в течение 600 с.

Микроскопическое исследование образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-840. Во избежание накопления заряда на поверхность образцов напыляли слой золота толщиной около $2 \cdot 10^{-8}$ м.

Результаты и их обсуждение

На рис.1^{ж)} приведены микрофотографии лавсановых и привитых мембран. Наклон поверхности мембран к оси электронного пучка 45° . Для ПЭТФ-мембраны характерна плоская поверхность. Привитые мембраны как с диаметром пор 10^{-6} м, так и 10^{-7} м отличаются кольчатой, выпуклой поверхностью в межпоровом пространстве. Высота выпуклостей увеличивается по мере удаления от ближайших пор. Наиболее интенсивно, по-видимому, привитой полимер образуется в промежутках между порами, а по мере приближения к устью поры скорость полимеризации снижается. Об этом свидетельствует также скол мембраны, приведенный на рис. 2. У входа в пору не образуется шейки, она сохраняет цилиндрическую

^{ж)} Длина черты на микрофотографиях соответствует 1 мкм.

форму даже при столь высоком относительном содержании ПС (38% масс). Кроме того, уменьшение диаметра пор и рост толщины мембраны в процессе полимеризации стирола характеризуются несопоставимыми величинами (см. таблицу). Так, для мембраны, приведенной на рис.2, толщина увеличилась на $4,5 \cdot 10^{-6}$ м, а диаметр пор при этом уменьшился на $5 \cdot 10^{-8}$ м.

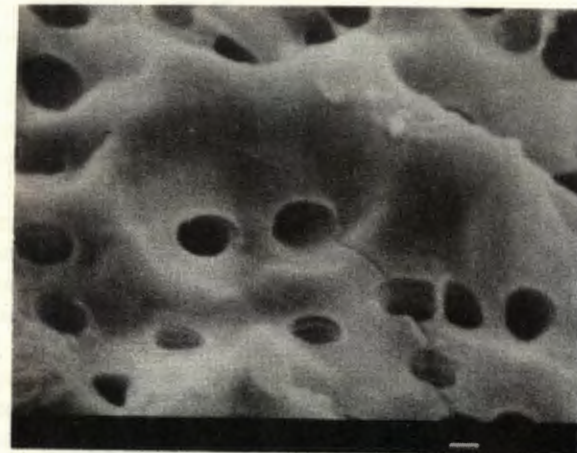
При анализе данных таблицы интересно проследить за изменением относительной газопроницаемости в зависимости от диаметра пор исходной ПЭТФ-мембраны. Для образца № 3 значения по снижению газопроницаемости в результате прививки ПС, определенные экспериментально и на основе уменьшения $D_{эм}$ и роста толщины мембраны, удовлетворительно согласуются. Что касается привитой мембраны с исходным диаметром пор 10^{-7} м (образец № 4), то расчетные и экспериментальные результаты по определению ее газопроницаемости существенно различаются. В этом случае электронно-микроскопический диаметр пор, определенный при исследовании поверхности привитой мембраны, не отражает реальной картины распределения привитого полимера по всей длине канала. По-видимому, резкое падение газопроницаемости данной мембраны может явиться результатом закупоривания пор полистиролом, который, вследствие малых размеров поры, не удается удалить экстракцией растворителем.

Неравномерное распределение привитого ПС как на поверхности, так и в объеме лавсана должно оказывать влияние на скорость травления привитого сополимера в агрессивных средах. На рис.3 приведена микрофотография обработанной в растворе едкого натра привитой мембраны. Обращает на себя внимание значительная поверхностная неравномерность скорости травления. Чем дальше отстоят друг от друга поры, т.е. чем больше площадь между ними, тем ниже скорость травления на таком участке мембраны. Это приводит к появлению на поверхности привитой мембраны выпуклых, медленно травящихся областей. Учитывая, что наличие пор ускоряет травление привитой мембраны и приведенную выше разницу в изменении толщины мембраны и диаметра пор в процессе прививочной полимеризации, можно сделать вывод, что диффузия травителя к лавсану наиболее активно идет через стенки пор, т.е. через ту поверхность, где концентрация ПС минимальна.

Тот факт, что ПС покрывает не только поверхность мембраны, но и поверхность пор, следует из изменения внешнего вида стенок пор после обработки раствором щелочи (рис.3). Исходная цилиндрическая пора в процессе травления превращается за счет усадки поверхностного слоя ПС в цилиндр с гофрированными стенками. Так как в процессе травления привитой мембраны наблюдается уменьшение ее массы, то, по-видимому, стенки пор являются основной поверхностью для диффузии не только травителя, но и продуктов деструкции лавсана.

Таблица

№ об-разца	Тип мембраны	Относительное содержание ПС в канале (Q, % масс)	Относительная газовая проницаемость (определена экспериментально)	Электронно-микроскопический диаметр пор ($D_{эм} \cdot 10^6, \text{м}$)	Относительная толщина, l	Относительная газопроницаемость, рассчитанная на основе $D_{эм}$ и l отн. (кнудсеновский режим течения)
1	ПЭТФ-мембрана ($D_B = 10^{-6} \text{ м}$)	0	I	I,55	I	I
2	С привитым ПС (на основе мембраны № 1)	10,8	0,87	не определяется	I,14	не определяется
3	С привитым ПС (на основе мембраны № 1)	38	0,63	I,50	I,51	0,6
4	С привитым ПС (на основе ПЭТФ-мембраны с $D_B = 10^{-7} \text{ м}$)	10,8	0,06	0,23	I,12	0,5

Рис. 3. Поверхность привитой мембраны ($Q=10,7\%$ масс) после обработки в 6 н растворе едкого натра в течение 8280 с ..

Известно /9/, что травление ПЭТФ в щелочных средах протекает во внешней диффузионно-кинетической области, т.е. процесс деструкции ограничен не изменяющимся во времени тонким поверхностным слоем полимера. С другой стороны, воздействием раствора гидроокиси натрия на ПС можно пренебречь, так как скорость деструкции ПЭТФ в щелочи значительно превышает скорость деструкции ПС. Так, время полного растворения ПЭТФ-мембраны с диаметром пор 10^{-7} м и толщиной 10^{-5} м в I н растворе едкого натра при 40°C составляет около $14,4 \cdot 10^4$ с, тогда как механические свойства ПС по истечении $3,6 \cdot 10^6$ с выдержки в том же растворе практически не изменяются /10/. В связи с этим представляло интерес сопоставление приведенных выше результатов по деструкции ПЭТФ и ПЭТФ с привитым ПС в щелочной среде с результатами, полученными при их травлении в хромовой смеси. Последняя, как известно, активно реагирует не только с гетероцепными (ПЭТФ), но и с карбоцепными (ПС) полимерами.

На рис.4 приведены микрофотографии обработанных хромовой смесью лавсановой и привитой мембран. Структура их поверхности существенно отличается как друг от друга, так и от поверхности привитой мембраны, обработанной раствором едкого натра (рис.3). Причина указанного отличия заключается, по-видимому, в механизме травления ПЭТФ в кислых окислительных средах, с одной стороны, и изменении этого механизма при переходе к привитому материалу, с другой. Имеющиеся в литературе

данные свидетельствуют, во-первых, о том, что при травлении ПЭТФ в кислых средах (серная кислота) деструкция протекает во внутренней диффузионно-кинетической области и сопровождается понижением молекулярной массы полимера ^{/9/}. Во-вторых, воздействие окислителей, в частности, раствора перманганата калия в концентрированной серной кислоте на полиэтилен (ПЭ) ^{/11/} приводит к образованию артефактов, напоминающих конусообразные выступы, наблюдаемые на рис.4а. Авторы ^{/11/} объясняют рост артефактов в ПЭ абсорбцией материалом серной кислоты, протеканием деструкции в объеме ПЭ с выносом продуктов реакции на поверхность материала через кратеры, образованные на вершинах артефактов. Однако при определенном сходстве артефактов, образованных при травлении ПЭТФ и ПЭ, между ними имеются и различия. Несмотря на то, что артефакты, образованные в ПЭТФ, напоминают по внешнему виду артефакты в ПЭ, соответствующие последней высшей стадии роста, они не имеют кратеров на вершине. Кроме этого, степень заполнения поверхности ПЭТФ артефактами ниже, а распределение по размерам (диаметр у основания и высота) шире, чем соответствующие величины у обработанного окислителем ПЭ.

Из рис.4 также следует, что ни в случае лавсановой, ни в случае привитой мембраны не наблюдается увеличения диаметра пор, т.е. травитель в поры не проникает. Однако характерное отличие привитой мембраны от лавсановой состоит в образовании на ее поверхности каемок, окружающих каждую пору. Появление таких каемок объясняется, по-видимому, двумя причинами. Во-первых, это плохая смачиваемость хромовой смесью мембраны с привитым ПС (контактный угол смачивания $\sim 75^\circ$). За счет этого над порами в процессе травления возможно образование сводов, приводящих к отсутствию контакта между агрессивной средой и некоторой поверхностью, окаймляющей пору мембраны. Во-вторых, наличие на стенах пор слоя ПС определенной толщины сказывается на скорости деструкции привитой мембраны в области, непосредственно прилегающей к поре. Это отчетливо видно на микрофотографии скола мембраны, обработанного травителем (рис.4б).

При переходе в процессе травления хромовой смесью от образца лавсановой (рис.4а) к образцу привитой мембраны (рис.4б), по всей вероятности, изменяется механизм деструкции материала. Это изменение заключается в переходе реакции деструкции из внутренней диффузионно-кинетической области во внешнюю. Отсутствие артефактов на поверхности привитой мембраны и поверхностный характер фронта деструкции служат подтверждением этому предположению. Скорости травления лавсановой и привитой мембран существенно различаются. Если об этих скоростях судить по уменьшению толщины мембраны, то для лавсана она составляет $2,7 \cdot 10^{-8}$ м/с, а для привитой мембраны $1 \cdot 10^{-9}$ м/с.



(а)



(б)

Рис. 4. ПЭТФ-мембрана (а) и скол привитой мембраны, ($Q=38\%$ масс) (б) после травления в хромовой смеси в течение 150 и 900 с соответственно.

На поверхности обработанной хромовой смесью привитой мембраны проявляется характерная доменная структура (рис.4б). Образование такой структуры свидетельствует о различии скоростей травления доменов и междоменных областей. Известно ^{/12/}, что ПС представляет собой аморфный полимер, обладающий, однако, определенной степенью упорядоченности, выражающейся в наличии доменов. Вообще говоря, этим понятием обозначают структурный элемент полимера, имеющий более или менее четко выраженные границы и построенный из макромолекул в складчатой конформации. Домены соединяются проходными цепями в единую пространственную конструкцию. Возможно, что первичные домены, подобно тому, как это происходит в кристаллических полимерах, образуют высшие, более сложные структурные формы. Таким образом, в описанной модели аморфные области располагаются в промежутках между доменами и играют роль связывающего домены компонента. Естественно предположить, что эти, менее упорядоченные, аморфные области будут в первую очередь подвергаться травлению, проявляя структуру домена, ими окруженного. Эта картина и наблюдается на рис.4б.

Домены, таким образом, занимают промежуточное положение между неупорядоченными аморфными участками и ламелями, представляющими собой строго упакованные участки в кристаллических полимерах, которые проявляются, например, в обработанном концентрированной азотной кислотой ПЭ ^{/13/}. По сравнению с ламелями ПЭ при травлении ПС наблюдаются домены с менее упорядоченной, и, соответственно, не столь четко выраженной структурой.

Из рассмотрения сколов привитой мембраны можно сделать определенные выводы относительно объемного распределения ПС. На рис. 5 приведен скол мембраны, содержащей 38% масс. ПС и обработанной в хромовой смеси. Эта микрофотография представляет боковую и верхнюю плоскости ступеньки, образованной при получении скола. Высота этой ступеньки около 6 мкм, что составляет примерно половину общей толщины привитой мембраны. На верхней плоскости ступеньки наблюдается, как и при травлении с поверхности, холмистый рельеф, причем высота холмиков растет по мере удаления от устья поры. Таким образом, травление скола привитой мембраны характеризуется, по-видимому, теми же закономерностями, что и травление ее поверхности. А причиной изменения механизма деструкции при переходе от лавсановой к привитой мембране может являться только ПС, распределенный не только на поверхности, но и в объеме лавсана и препятствующий диффузии травителя в этот объем.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Г.Н.Флерову за плодотворные обсуждения и постоянный интерес к работе.

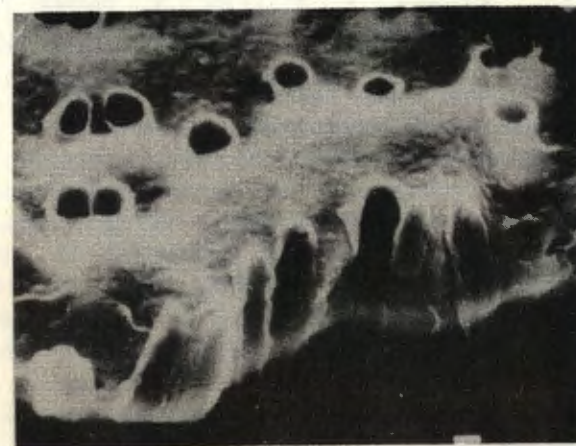


Рис. 5. Скол привитой мембраны (Q=38% масс) с последующей обработкой в хромовой смеси в течение 900 с .

Литература

1. Faterpekar S.A., Potnis S.P. In Proceed. Symp. on Industrial Polymers and Radiation. Gujarat (India), 1979, p.254.
2. Chapiro A. Radiat. Phys. Chem., 1977, v.9, N 1, p.55.
3. Shimano Y., Okada T., Sakurada I. JAERI-5027, 1970, p.42.
4. Marchand J., Puig J.R. J.Appl.Polym.Sci., 1974, v.18, N 4, p.993.
5. Kulshreshtha A.K., Rao M.V.S., Dweltz N.E. J.Appl.Polym.Sci., 1985, v.30, N 8, p.3423.
6. Дубинин М.М. В кн.: Основные проблемы физической адсорбции. М., Наука, 1970, с.251.
7. Tsuji M., Frank J., John Manley R. St. Coll. Polym. Sci., 1986, v.264, N 1, p.89.
8. Komaki Y., Seguchi T. Polymer, 1982, v.23, N 8, p.1143.
9. Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., Химия, 1979, 288 с.
10. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М., Химия, 1981, 296 с.
11. Naylor K.L., Phillips P.J. J.Polym.Sci. Polym. Phys. Ed., 1983, v.21, N 10, p.2011.

12. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н., Файдель Г.И.
Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки.
М., Химия, 1975, 288 с.
13. Palmer R.P., Cobbold A.J. Makromol. Chem., 1964, B74, s.174.

Житарюк Н.И. и др.

18-88-538

Электронная микроскопия полиэтилентерефталатных мембран с привитым полистиролом

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура пористой матрицы - полиэтилентерефталатной мембраны с привитым полистиролом. Полистирол /ПС/ неравномерно распределен как по поверхности, так и по объему мембранной матрицы. По-видимому, концентрация ПС растет по мере удаления от устья пор мембраны. Об этом свидетельствует анализ микрофотографий полиэтилентерефталатной и привитой мембран, обработанных в растворах едкого натра и в хромовой смеси. Скорости роста приповерхностного слоя ПС на поверхности и стенках пор мембраны различаются в ~ 100 раз. Полученные при контрастировании привитых мембран результаты обсуждаются на основе известных механизмов травления полиэтилентерефталата и карбоцепных полимеров в щелочных и кислых средах.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.
Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Zhitariuk N.I. et al.

18-88-538

Electron Microscopy of Poly (ethylene Terephthalate) Membranes with Grafted Polystyrene

Structure of the pore matrix-poly (ethyleneterephthalate) (PET) membrane with grafted polystyrene have been investigated by scanning electron microscopy method. Polystyrene (PS) distributed ununiformly onto the the surface and within the volume of membrane matrix. Apparently, PS concentration increases with distance from the mouth of the pores. This is indicated by analysis of microphotographies of the PET membranes and grafted membranes which are etched in sodium hydroxide solution and in chromic mixture. The thickness increase of the PS subsurface layer onto membrane surface and pore walls differ by about 100 times. The obtained results are discussed basing on the known mechanisms of PET and carbochain polymers etching in alkaline and acidic media.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988

Рукопись поступила в издательский отдел
19 июля 1988 года.