

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ. I

B. A. Каргин, T. A. Корецкая

Исследования последних лет заставляют пересмотреть общую точку зрения на строение аморфных и кристаллических полимеров. Применение совместно электронномикроскопического и электронографического методов показало, что полимеры уже в аморфном состоянии являются хорошо упорядоченными системами [1—8] и что они построены либо из глобул, либо из развернутых цепей, собранных в пачки [1—5], которые иногда могут образовывать геометрически правильные формы аморфного строения, как это наблюдали, например, на сополимере метилметакрилата с метакриловой кислотой. Ясно, что кристаллические полимеры должны быть наиболее упорядоченными и в аморфном состоянии, это необходимое условие для кристаллизации. Высказано предположение, что кристаллизация осуществляется лишь в хорошо упорядоченных полимерных системах и является последней стадией процесса взаимного упорядочения цепей [6, 7].

Задача структурных исследований полимеров заключается в описании конфигурации молекулярных цепей и их взаимного расположения в пространстве, т. е. описании формы структурных образований, возникающих в результате взаимодействия молекул.

Возможности исследования структур в системах, содержащих большие молекулы меняющейся формы, довольно ограничены. Классические методы рентгеновского структурного анализа позволяют определить только взаимное расположение сравнительно малых участков цепных молекул, минимальные размеры которых в десятки и сотни раз меньше длины молекулярных цепей. В связи с развитием электронной микроскопии и сочетанием этого метода с электронографическим анализом появилась возможность рассмотреть отдельные молекулы и, следовательно, системы, состоящие из их большого числа, т. е. исследовать структуру полимеров, понимая под этим взаимное расположение длинных цепных молекул в пространстве.

В настоящей работе использован электронномикроскопический метод исследования структуры кристаллизующихся полимеров путем наблюдения отдельных молекул и наиболее простых явлений образования структур из небольшого числа молекул.

Как известно, кристаллические полимеры могут образовывать вторичные структуры — отдельные фибриллы, спноподобные образования, сферолиты, а также кристаллы, имеющие правильную геометрическую форму. Образование той или иной вторичной структуры зависит от природы полимера и условий кристаллизации. Имеются в виду скорость охлаждения расплава, природа растворителя, исходная концентрация растворов, температура, при которой происходит испарение растворителя, скорость испарения растворителя, а при кристаллизации в жидкости (получение суспензии) — градиент температуры.

Мы исследовали полиэтилен низкого давления, сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом с соотношением компонентов 1 : 2 (фторо-

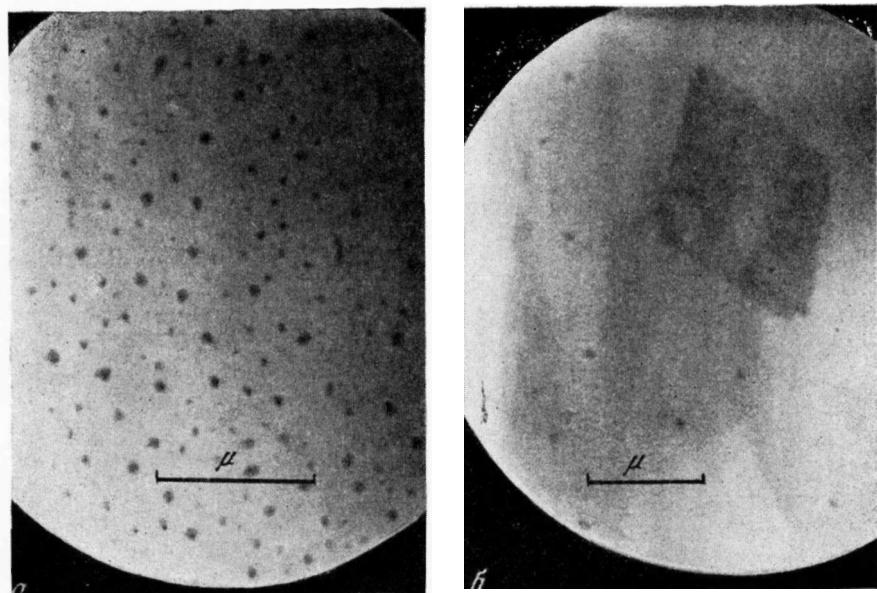


Рис. 1. Электронная микрофотография полиэтилена:
а — ($\times 21\,000$), б — ($\times 15\,000$)

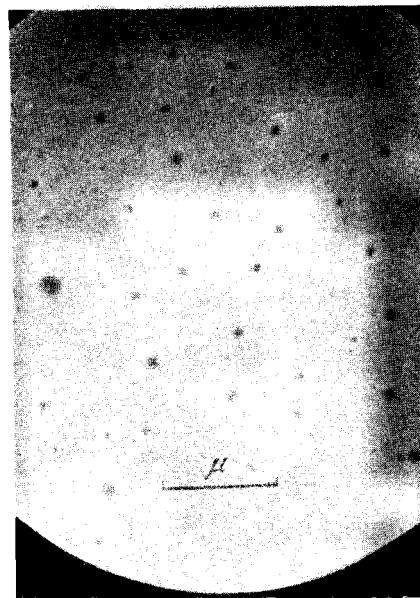


Рис. 2. Электронная микрофотография
гуттаперчи ($\times 15\,000$)

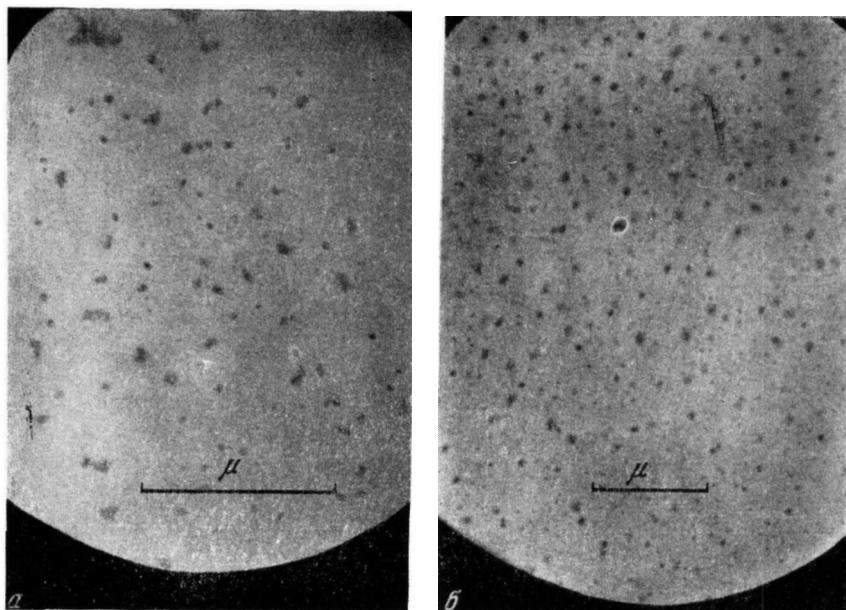


Рис. 3. Электронная микрофотография сополимера

a—тетрафторэтилена с винилиденфторидом с соотношением компонентов 1 : 2 ($\times 25\ 000$), *б* — капролактама с гексаметилендиамином и adipиновой кислотой ($\times 15\ 000$)



Рис. 6. Электронная микрофотография кристаллов: *а* — полиэтилена ($\times 18\ 000$), *б* — гуттанерчи ($\times 15\ 000$)

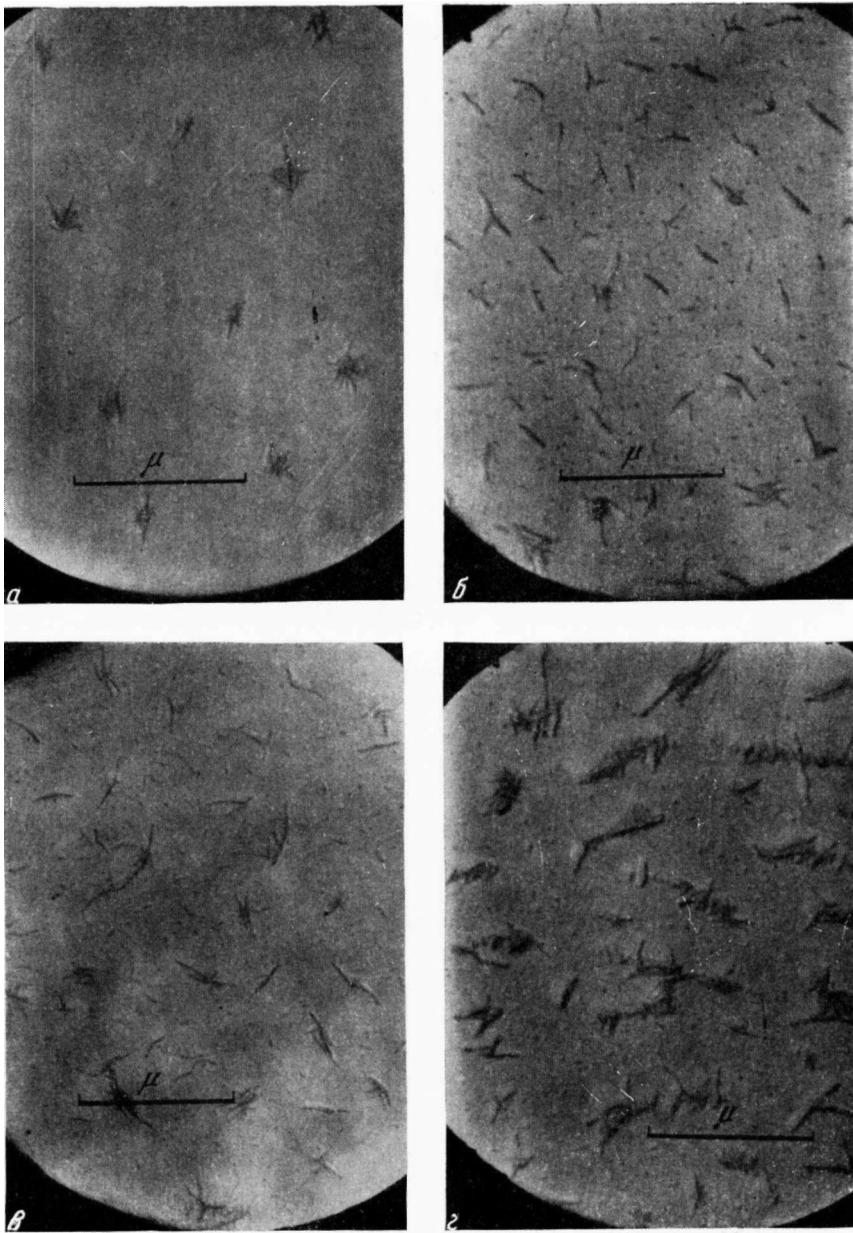


Рис. 4, а, б в, г. Электронные микрофотографии полиэтилена
($\times 20\,000$ — $\times 23\,000$), оттепененные Pd

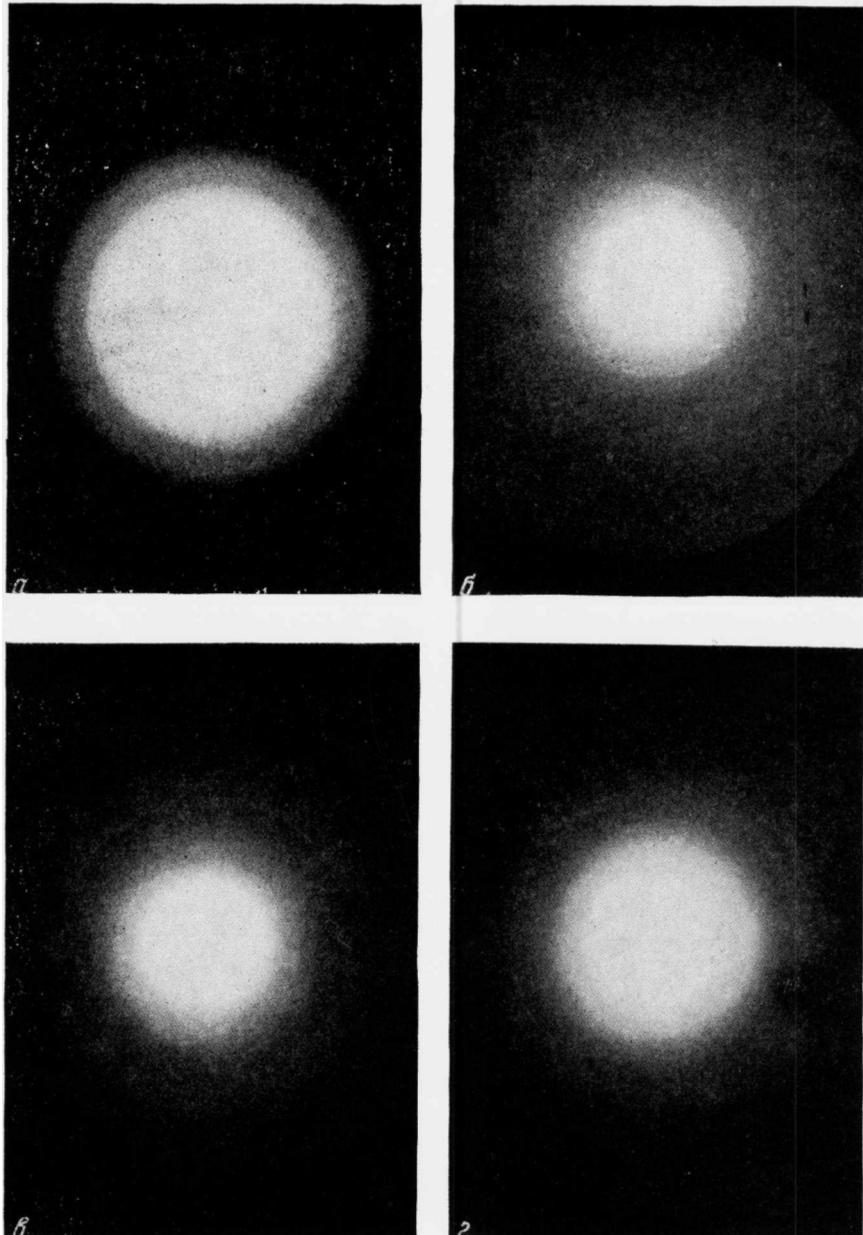


Рис. 5, а, б, в, г. Электронограммы полиэтилена

пласт), гуттаперчу и сополимер ϵ -капролактама с гексаметилендиамином и адипиновой кислотой (полиамид).

Препараты получали испарением растворителя из растворов (где в 100 мл. содержалось 0,0002—0,002 мг исследуемого вещества), нанесенных на нитроцеллюлозные пленки, упрочненные кварцем. Образцы фторопласта, гуттаперчи и полиамида готовили при комнатной температуре. В случае полиэтилена раствор и пленки были нагреты до 120 и 100° соответственно. Растворителем для фторопласта был взят ацетон, для гуттаперчи — дихлорэтан, для полиамида — этиловый спирт и для полиэтилена — ксилол.

Чтобы проследить начало кристаллизации, каждый препарат сначала исследовали в электронографе, а затем в электронном микроскопе. Сохранение кристаллического фазового состояния при электронографических исследованиях было обеспечено очень малой интенсивностью пучка электронов и малыми временами экспозиции.

Полученные снимки показывают, что все изученные полимеры могут образовывать глобулярные частицы молекулярных размеров (от 100 до 200 Å). На рис. 1, а приведена электронная микрофотография полиэтилена, рис. 2 представляет собой электронную микрофотографию гуттаперчи, рис. 3, а — электронная микрофотография фторопласта и рис. 3, б — электронная микрофотография полиамида.

Электронографические исследования показывают, что глобулярные частицы легко кристаллизующихся полимеров имеют аморфное строение, они напоминают молекулярные клубки аморфных полимеров, таких как у-полиакриловой и полиметакриловой кислот, полиметилметакрилата, полиакрилата и полиметакрилата талгия и др. Такое сходство элементарных частиц кристаллических и аморфных полимеров экспериментально показано впервые.

Интересные результаты были получены при исследовании полиэтилена. На одном и том же снимке, наряду с аморфными глобулами, мы наблюдали хорошо сформированные плоские кристаллы (рис. 1, б), т. е. существование аморфного и кристаллического полиэтилена (правда, не так, как это обычно изображают). В этом случае мы вправе говорить о кристаллической и аморфной фазах, существующих раздельно.

Иногда удается проследить переход от глобул к пачкам, состоящим из развернутых цепей.

На рис. 4, а — 4, г представлены электронные микрофотографии полиэтилена, на которых пачки распределены среди глобулярных частиц. На соответствующих электронограммах (рис. 5, а — 5, г) появляются симптические тонкие линии, свидетельствующие о начале кристаллизации. Очевидно, в пачках выпрямленных и взаимно ориентированных цепей сразу же происходит кристаллизация. При повышении концентрации образуются кристаллы.

Нами были получены кристаллы полиэтилена (рис. 6, а), представляющие собой плоские ромбы, растущие в виде спиральных террас, а также кристаллы гуттаперчи шестигранной формы (6, б). Электронограммы от этих кристаллов представляют собой концентрические кольца, расходящиеся на отдельные точки. Таким образом, мы наблюдали два типа структур в кристаллических полимерах: глобулярные, состоящие из свернутых в клубки молекул, и фибрилярные, сложенные из развернутых молекулярных цепей. Развернутые молекулы всегда агрегируются в пачки взаимно ориентированных цепей, которые в дальнейшем при образовании более сложных структур, играют роль независимых структурных единиц. Таким образом, при образовании более сложных структур роль структурных единиц выполняют глобулы или пачки цепей.

Процессы кристаллизации полимеров связаны с двумя типами явлений. Первое — процессы, приводящие к установлению кристаллического порядка между звеньями полимерных цепей; они обычно и рассматривают-

ся как фазовые превращения первого рода в полимерах, сопровождающие изменения интерференционной картины, плотности, теплосодержания и др. Эти процессы нуждаются в предварительном упорядочении цепей, так как нельзя объяснить большие скорости кристаллизации при учете малых скоростей релаксационных процессов. Такая кристаллизация протекает только в пачках, типичным примером является кристаллизация пачек полиэтилена.

Второй возможный тип кристаллизации — возникновение больших ограниченных кристаллов. Структурные единицы в таких кристаллах — глобулы или пачки цепей.

Выводы

Получена глобулярная форма полиэтилена и показано, что кристаллизация в этом случае не происходит. Обнаружено, что возникновение кристаллизации связано с образованием пачечных структур.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
2. В. А. К аргин, Н. Ф. Бакеев, В. Б. Рыжов, Высокомолек. соед., 1, 182, 1959.
3. В. А. К аргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
4. В. А. К аргин, J. Polymer Sci., 30, 247, 1958.
5. В. А. К аргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
6. А. В. Ермолина, Г. С. Маркова, В. А. К аргин, Кристаллография, 2, 623, 1957.
7. Т. А. Корецкая, Кандидатская диссертация, Научно-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1957.
8. В. А. К аргин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1956.

MECHANISM OF THE FORMATION OF POLYMER CRYSTALS. I

V. A. Kargin, T. A. Koretskaya

Summary

The globular form of polyethylene has been obtained and it has been shown that crystallization does not take place in that case. Crystallization has been found to be associated with packet structures.