

## ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

I. РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СФЕРОЛИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ*П. В. Козлов, Ли Пан-тун, Н. Ф. Бакеев*

Известно, что многие кристаллизующиеся полимеры при определенных условиях способны самопроизвольно образовывать сферолитные структуры.

Принято считать, что их возникновение обязано процессам кристаллизации полимерного вещества. Такие представления не лишены основания, ибо при образовании сферолитов самопроизвольно возникает устойчивая анизотропная структура вещества, что противоречит поведению аморфных полимерных тел. С другой стороны, возникновение сферолитов имеет место только при температурах выше температур стеклования полимеров или температур стеклования систем, одним из компонентов которых является полимер. Эти же условия необходимы и для осуществления процессов кристаллизации полимеров. И, наконец, все известные полимеры, способные образовывать сферолитные структуры, характеризуются стереорегулярностью строения своих цепей, что является также обязательным условием для кристаллизации полимеров.

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию процессов образования полимерных сферолитов и их характеристике, подробный обзор которых был дан недавно Келлером [1], еще многое в понимании природы сферолитной структуры полимеров остается неясным. Несмотря на оживленную дискуссию о характере внутренней структуры сферолитов и о механизме их возникновения, эти вопросы еще не получили своего окончательного решения. Так, например, если сферолитная структура полимеров определяется кристаллизацией вещества, то неясна связь между сферолитами и монокристаллами в полимерах. Весьма интересны морфологические картины полимерных сферолитов, разнообразие которых не имеет еще своего однозначного объяснения.

Указанное положение вызывает необходимость постановки новых экспериментальных работ, позволяющих расширить наши сведения об этой весьма интересной способности полимеров образовывать сферолитные структуры. В данной работе было исследовано действие быстрых электронов на процессы разрушения сферолитной структуры полимеров.

## [Объекты и методика исследования

В качестве объектов исследования были использованы полиэтилен, полипропилен и полиэтиленсебацинат, из которых готовили растворы 0,2—0,5%-ной концентрации в ксиоле для первых двух полимеров и в бромбензоле для полиэтиленсебацината. Растворение происходило при нагревании, после чего каплю горячего раствора наносили на поверхность глицерина, также нагретого до 110—120°. Полученную после охлаждения глицерина пленку переносили на поверхность дистиллированной воды, где ее вылавливали сеткой, на которой пленки высушивали, и воз-

никшую в этих пленках сферолитную структуру рассматривали в оптическом и электронном микроскопах. В качестве оптического микроскопа был использован поляризационный микроскоп типа МИН-4, в качестве электронного микроскопа — универсальный электронный микроскоп типа УЭМ-100, позволяющий получать электронно-микроскопическое изображение и электронограмму с одного и того же участка образца. Морфологическая картина сферолитной структуры в полученных вышеуказанным способом пленках трех исследованных полимеров, наблюдаемая в электронном микроскопе, показана на рис. 1, г, д, е. Морфологическая картина сферолитов, наблюдаемая в поляризационном микроскопе между скрещенными николями этих же самых пленок, вследствие весьма малых толщин таких пленок не была столь характерной, как это имеет место при рассматривании более толстых пленок. Поэтому для более полного представления об особенностях морфологической картины, наблюдаемой в поляризационном микроскопе, изготавливали более толстые пленки из расплава исследованных полимеров. Полученные изображения оптических эффектов, возникающих в поляризационном микроскопе между скрещенными николями, показаны на рис. 1, а, б, в. Как видно из приведенных рисунков, каждый из исследованных полимеров образует свою собственную характерную морфологическую картину. В дальнейшем при изучении процессов разрушения сферолитов в полиэтилене, полипропилене и полиэтиленсебацинате были использованы лишь тонкие пленки, полученные из раствора.

Процессы разрушения сферолитной структуры определялись двумя методами: электронографическим и оптическим. Весьма тонкие пленки трех исследованных полимеров, полученные, как отмечалось выше, из растворов, подвергали облучению быстрыми электронами в электронном микроскопе при напряжении в 100 кв в течение различных периодов времени. По прошествии каждого такого периода с образца снимали электронограммы, на основании которых можно было судить о переходе полимера из кристаллического в аморфное состояние. Разрушение сферолитной структуры определяли для этих же образцов по исчезновению характерного для таких структур темного малтийского креста, обнаруживаемого в поляризационном микроскопе между скрещенными николями. Для определения температуры разрушения сферолитной структуры, т. е. исчезнования малтийского креста в необлученных и облученных образцах, подвергнутых дополнительному тепловому воздействию, был сконструирован специальный нагревательный столик, позволяющий поднимать температуру с любой постоянной скоростью. Такое приспособление позволяло с достаточной точностью фиксировать температурные точки, при которых происходили резкие изменения в структуре полимерных сферолитов.

#### Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты воздействия быстрых электронов на сферолитную структуру полиэтилена, полипропилена и полиэтиленсебацината характеризуются ниже приведенной таблицей.

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что процесс разрушения сферолитной структуры проходит по крайней мере в две стадии: одна, связанная с аморфизацией образцов, другая — с разрушением сферолитной структуры. Процесс аморфизации образцов однозначно подтверждается исчезновением тонких колец на электронограммах и возникновением типичных широких диффузных гало, что легко видеть из сравнения электронограммы г с остальными электронограммами (д, е) на рис. 2, 3 и 4 для трех исследуемых полимеров. Интересно, что аморфизация закристаллизованных полимеров, облученных быстрыми электронами, протекает в различные времена для полиэтилена, поли-

пропилен и полиэтиленсебацината. Последний аморфизуется уже при 10 сек. облучения, в то время как для аморфизации полиэтилена необходимое время облучения в 15 раз большее, т. е. составляет 150 сек. Полипропилен занимает промежуточное положение (30 сек.). Таким образом, при облучении закристаллизованных полимеров быстрыми электронами вначале происходит аморфизация образцов с сохранением той сферолитной структуры, которая определяет возникновение темного малтийского креста в поле поляризационного микроскопа между скрещенными николями.

#### Действие быстрых электронов на сферолитную структуру полимеров

Время облучения, сек.	Характер электроно-грамммы	№ рисунка	Оптическая характеристика в поляризационном микроскопе	№ рисунка	Температура разрушения сферолитов, °С
<b>П о л и э т и л е н</b>					
0	Кристаллический	2, ε	Крест есть	2, α	130
60	То же	—	То же	—	108
150	Аморфный	2, δ	» »	2, β	98
300	То же	2, ε	Крест исчез	2, ε	—
<b>П о л и п р о п и л е н</b>					
0	Кристаллический	3ε	Крест есть	3, α	155
15	То же	—	То же	—	125
30	Аморфный	3δ	» »	3, β	103
90	То же	3ε	Крест исчез	3, ε	—
<b>П о л и э т и л е н с е б а ц и н а т</b>					
0	Кристаллический	4, ε	Крест есть	4, α	68
5	То же	—	То же	—	48
10	Аморфный	4, δ	» »	4, β	46
30	То же	4, ε	Крест исчез	4, ε	—

Дальнейшее облучение приводит через определенный дополнительный промежуток времени к разрушению сферолитной структуры, ибо малтийский крест исчезает. Опять-таки, как и в случае аморфизации закристаллизованных полимеров, для процесса разрушения сферолитной структуры у полиэтиленсебацината необходимо в 10 раз меньшее дополнительное время облучения (30 сек.), чем для разрушения сферолитов у полиэтилена (300 сек.).

Параллельно указанному исследованию представляло интерес определить температуры разрушения сферолитов под влиянием теплового воздействия. Определенные нами температурные точки, характеризующие исчезновение в пленках малтийского креста под тепловым воздействием для необлученных и облученных, но еще сохранивших сферолитную структуру образцов, также приведены в таблице.

Из этих данных следует, что температура разрушения сферолитной структуры под влиянием тепловой энергии понижается тем больше, чем большему времени облучения быстрыми электронами предварительно подвергался образец полимерной пленки.

Наконец, было также выяснено, что после облучения полимерных пленок быстрыми электронами, соответствующего разрушению сферолитной структуры, электронномикроскопическая морфологическая картина оставалась неизменной, электронномикроскопическое изображение образцов для всех трех полимеров (см. таблицу) полностью соответствовало морфологической картине исходных, необлученных сферолитов, изображенных для соответствующих полимеров на рис. 1, ε, δ, ε.

Первая стадия воздействия быстрых электронов на закристаллизованные полимеры, связанная с их аморфизацией, достаточно известна [2, 3] и хорошо изучена [4, 5, 6]. Здесь следует только отметить, что фазовый переход в полимерных сферолитах не приводит к изменению оптической и электронномикроскопической картины сферолитной структуры. Аналогичные результаты в отношении процессов аморфизации полимерных сферолитов и неизменности электронномикроскопической картины их структуры под действием быстрых электронов были получены и рассмотрены Каргиним и Корецкой [7, 8]. В то же время неизменность оптической картины сферолитной структуры, т. е. сохранение малтийского креста в поляризационном микроскопе между скрещенными николями в облученных полимерах, в которых уже осуществлен процесс аморфизации, по-видимому, обнаружена впервые в данной работе.

Наиболее интересной является вторая стадия, когда при дальнейшем облучении наступает полное разрушение сферолитной структуры, определяющее исчезновение малтийского креста. Это заставляет предполагать, что наблюдаемый в сферолитах оптический эффект (темный малтийский крест) связан не столько с анизотропией цепных молекул, ориентированных в кристаллических областях сферолита, сколько существованием вторичных структурных образований, достаточно упорядоченных друг по отношению к другу, чтобы возник эффект двулучепреломления, задаваемый анизотропией формы.

Наконец, нельзя забывать, что после разрушения внутренней сферолитной структуры все же остается неизменной общая топографическая картина всего сферолита в целом, наблюдавшаяся в электронном микроскопе. Следовательно, использованные в данной работе дозы облучения полимерных сферолитов быстрыми электронами, достаточные для разрушения кристаллической структуры (получение электронограмм с типичными диффузными гало) и для разрушения внутренней сферолитной структуры (исчезновение темного малтийского креста), оказались недостаточными для разрушения сферолитного образования в целом. Аналогичное явление, как отмечалось выше, было замечено на примере полиэтилена Каргиним и Корецкой [7, 8]. Указанные авторы объясняют его тем, что при аморфизации полиэтилена быстрыми электронами образуется сетка, сохраняющая макроструктуру полиэтиленовых сферолитов. По-видимому, и в наших опытах исчезновение двулучепреломления формы на второй стадии облучения и сохранение в конечном итоге неизменной топографической картины макроструктуры сферолита, наблюдавшейся в электронном микроскопе, может быть объяснено образованием сетки, как внутри аморфизованных вторичных структурных образований, так и между такими вторичными структурными элементами сферолита.

Представляет также интерес существенное изменение значений температур разрушения внутренней сферолитной структуры в образцах, подвергнутых облучению на первой стадии. Как следует из данных таблицы, в процессе облучения эта температура закономерно падает, что противоречит результатам, полученным в работе Хаммера и Брандта [9], показавшим, что облучение полиэтиленовых сферолитов быстрыми электронами приводит к фиксации сферолитной структуры даже выше температуры плавления полимера. В наших опытах, по-видимому, в результате облучения сферолитов быстрыми электронами параллельно с образованием сеток происходит деполимеризация молекулярных цепей, что и приводит к понижению температур разрушения внутренней структуры сферолитных образований.

### Выводы

Исследовано действие быстрых электронов на сферолитную структуру полиэтилена, полипропилена и полиэтиленсебацината.

Показано, что в процессе облучения образцов наступает вначале их

аморфизация, а затем разрушение сферолитной структуры, определяющее исчезновение темного малтийского креста при рассматривании образцов в поляризационном микроскопе между скрещенными николями. На всех стадиях облучения топографическая картина сферолитов, наблюдавшаяся в электронном микроскопе, остается неизменной.

Установлено снижение температуры разрушения внутренней структуры сферолитов, облученных быстрыми электронами, тем большее, чем большей дозе облучения подвергались исследованные образцы.

Московский государственный  
университет  
Химический факультет

Поступила в редакцию  
1 X 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, New-York, August, 1959, 499; Сб. Химия и технология полимеров, Изд. ин. лит., 1959, № 7, 3.
2. Е. Е. Рылов, Кандидатская диссертация. Научно-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1951.
3. В. Л. Карпов, Б. И. Зверев. Сб. работ по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1955.
4. A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A215, 187, 1952.
5. A. Charlesby, M. Ross, Proc. Roy. Soc., A217, 1953.
6. A. Charlesby, W. H. Hancock, Proc. Roy. Soc., A218, 245, 1953.
7. В. А. Кагин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1956.
8. Т. А. Корецкая. Кандидатская диссертация. Научн.-исслед. физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1957.
9. C. F. Hammer, W. Brandt, J. Polymer Sci., 24, 291, 1957.

#### STUDIES ON THE SPHERULITE STRUCTURE OF POLYMERS.

##### I. DEGRADATION OF POLYMER SPHERULITES UNDER THE ACTION OF FAST ELECTRONS

*P. V. Kozlov, Li Pan-Tun, N. F. Bakeev*

##### Summary

A study has been made of the action of fast electrons on the spherulite structure of polyethylene, polypropylene and polyethylenesabacate.

It has been shown that in the course of irradiation amorphization of the specimens first sets in, followed by degradation of the spherulite structure, causing the disappearance of the Maltese cross on examining the specimens in a polarization microscope with crossed Nichols. The topographic picture of the spherulites observed in the electron microscope remains unchanged throughout all stages of irradiation.

The degradation temperature of the internal structure of the spherulites irradiated with fast electrons has been found to be the higher the greater the irradiation dose of the specimens.