

ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

II. МАКРОСФЕРОЛИТЫ ПОЛИМЕРОВ

П. В. Козлов, М. И. Иовлева, Ли Пан-тун

В одной из наших работ по термодинамическому исследованию растворов сополимеров из этиленгликоля, терефталевой и себациновой кислот [1] было замечено, что при стоянии растворов полиэтиленсебацината в фурфуриловом спирте при комнатной температуре на стенках пробирок возникают отдельные полусферические образования, вырастающие с течением времени при определенных концентрациях растворов до размеров 0,4 см в диаметре. Было также замечено, что их возникновение связано с явлением расслаивания системы: полимер — растворитель, критическая температура которого отвечает комнатной температуре при соответственной концентрации полиэтиленсебацината в фурфуриловом спирте. Так как в нашей работе мы использовали нефракционированный продукт — изменение молекулярного веса полимера, как известно, смещает критические концентрации, необходимые для расслаивания системы при одной и той же критической температуре [2], то, по-видимому, во всех использованных нами концентратах от 4 до 7% полиэтиленсебацината в фурфуриловом спирте наступает расслоение системы при одной и той же комнатной температуре. Такое расслоение системы, сопровождаемое возникновением мелкодисперсной фазы из полимера (помутнение раствора), инициирует возникновение отмеченных выше сферических образований на стенках пробирок. Однако следует отметить, что размеры указанных образований и их однородность по размерам, очевидно, связаны с оптимальными концентрациями исходных растворов, как это наглядно показано на рис. 1. Так в обеих крайних пробирках (при концентрациях 4 и 7% полиэтиленсебацината в фурфуриловом спирте) возникают со временем более мелкие (0,24—0,26 см), но однородные по размерам образования, в то время как в обеих средних пробирках (при концентрациях 5 и 6% полиэтиленсебацината) возникли, наряду с мелкими, более крупные (0,37—0,4 см) образования.

Общий вид отдельного полусферического образования показан на рис. 2, где *a* — вид сверху; *b* — снизу и *c* — вид сбоку. Особенно интересен вид со стороны основания такой полусфера, т. е. площади соприкосновения ее со стенкой пробирки (*b*). При внимательном рассмотрении приведенной фотографии можно заметить существование на ней ряда колец, которые, по-видимому, соответствуют структурным элементам такого образования.

Предварительное исследование таких образований позволило установить их кристаллическое строение. Из этого можно было заключить, что указанные образования являются полимерными сферолитами. Полученная дебаеграмма от отдельного сферолита, вследствие трудности изготовления надлежащего отпечатка, представлена схематическим изображением на рис. 3¹. Рентгеноструктурная характеристика отдельного сферолита

¹ Дебаеграмма, схематическое изображение которой приведено на рис. 3, получена Н. Г. Есиповой, за что мы выражаем ей свою благодарность.

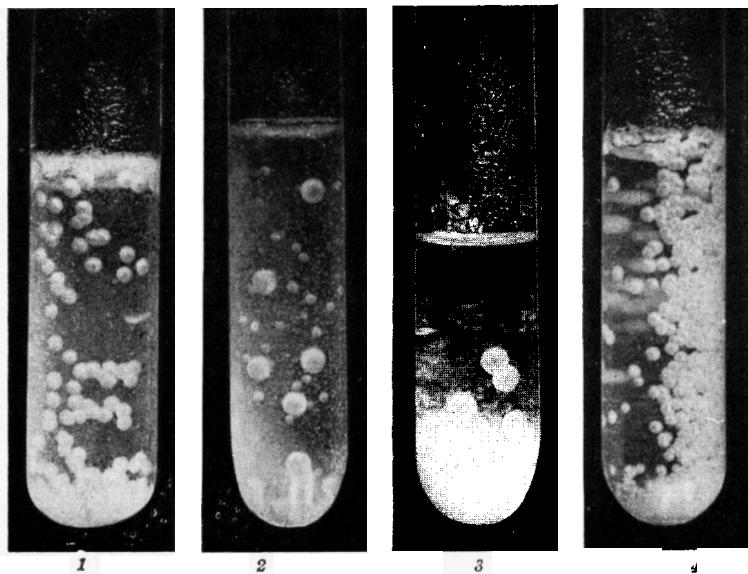


Рис. 1

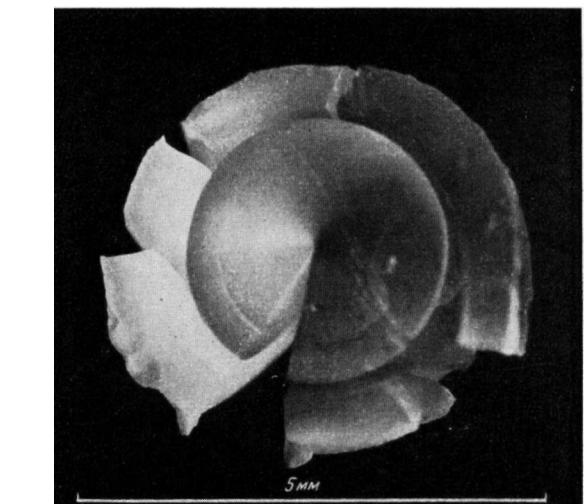
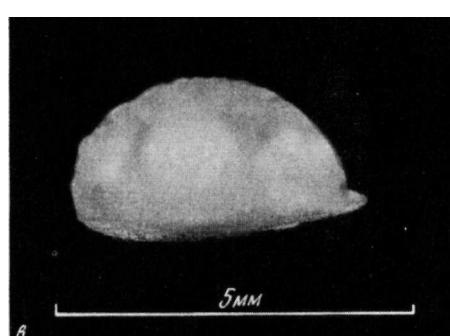
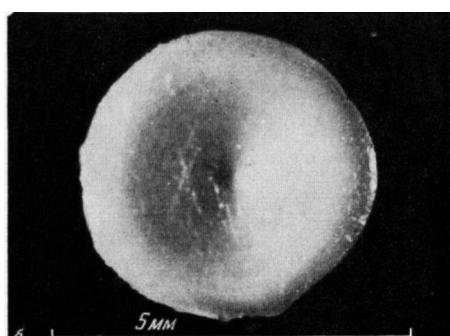
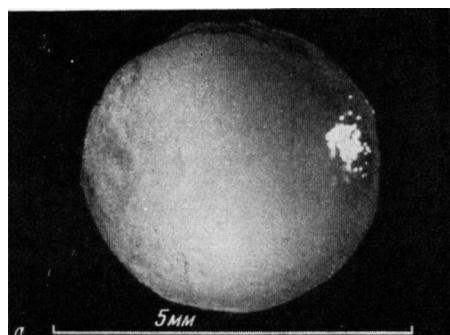


Рис. 4

Рис. 1. Образование макросферолитов полиэтиленсебацината из раствора в фурфуриловом спирте

Концентрация полиэтиленсебацината в растворах (слева направо):
1 — 4%; 2 — 5%; 3 — 6%; 4 — 7%

Максимальные размеры сферолитов по диаметру (в см): 1 — 0,26; 2 — 0,37; 3 — 0,40; 4 — 0,24

Рис. 2. Общий вид отдельного макросферолита: а — сверху; б — снизу; в — сбоку

Рис. 4. Общая картина начала разрушения отдельного макросферолита (вид снизу)

Рис. 2

была получена в результате съемки в обычной камере Дебая, с использованием рентгеновской трубы типа БСВ-Л, первичный пучок лучей которой монохроматизировался путем отражения его от кристалла пентаэритрита. Этот способ съемки был применен для выяснения величины интерференционного поля. Из полученных данных следует, что упаковка молекулярных цепей в сферолитах полиэтиленсебацината характеризуется исключительно высокой для полимерных структур степенью упорядоченности. Тот факт, что такая высокая степень упорядоченности возникает в результате самопроизвольно идущего процесса, с несомненностью

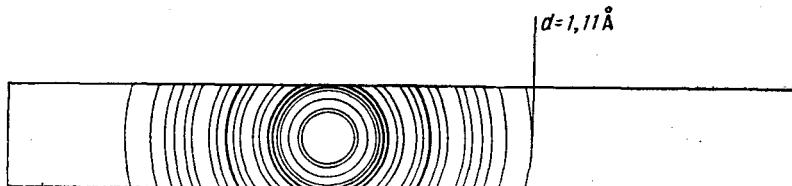


Рис. 3. Дебаеграмма отдельного макросферолита

подтверждает кристаллизационный характер такого процесса. Высокая степень упорядоченности вытекает из большого числа полученных интерференций (большого дифракционного поля), а также четкого характера самих интерференционных линий. Отсутствие на рентгенограмме сферолита каких-либо диффузных гало, характеризующих аморфную фазу, по-видимому, указывает на отсутствие такой фазы в самом сферолите. В то же время аморфная фаза сопутствует как известно, кристаллическим образованиям в обычных микросферолитных структурах [3, 4].

Весьма любопытным является поведение таких сферолитов, изъятых из раствора, на воздухе. Через некоторое время, очевидно, в процессе его высыхания, возникающие в нем перенапряжения в структуре приводят к растрескиванию и в конечном итоге — к разрушению сферолита как целостного образования. Начальный момент такого самопроизвольного разрушения отчетливо иллюстрируется рис. 4. Это разрушение происходит по двум взаимно перпендикулярным направлениям по сферам, параллельным внешней сфере, и по радиусам от края сферолита к его вершине. На фотографии хорошо различима уже первая отделившаяся полусфера с радиальными трещинами на ней и еще слабо заметное начало возникновения второй полусферы, находящейся внутри первой. Одна большая радиальная трещина, как это видно на рисунке, проходит через все полусфера сферолита. Характерно также, что такой подсушенный сферолит очень легко расщепляется нажатием иголки на его вершину. При этом отделяются тонкие волоконца (фибриллы), расположенные от вершины к краям сферолита. В настоящее время нами, совместно с Н. С. Андреевой и Н. Г. Есиповой, заканчивается подробное рентгеноструктурное исследование как самого сферолита в целом, так и указанных выше волокнистых фибриллярных структурных элементов. До настоящего времени размеры получаемых сферолитов в полимерах не выходили за пределы микроструктурных образований. Их диаметр может достигать, как отмечается в специальных исследованиях, нескольких десятых миллиметра [5]. Полученные нами сферолиты с размерами, на порядок большими, чем это было известно до сих пор, и которые следуют, по-видимому, именовать макросферолитами, помогут дальнейшему более глубокому изучению этой в высшей степени интересной структурной формы кристаллического состояния полимеров. Подробные исследования условий возникновения и разрушения таких сферолитов, а также их свойств продолжаются.

В заключение выражаем благодарность В. А. Каргину за большой интерес, проявляемый к данной работе, а также сотрудникам кафедры

научной фотографии и кинематографии МГУ И. Б. Миненкову и Т. П. Шадурской за помощь и содействие в подготовке иллюстративного материала.

Выводы

На примере полиэтиленсебацината показана возможность образования макросферолитов полимеров, получаемых из их растворов в области фазового расслоения системы или близкой к ней. Из полиэтиленсебацината, растворенного в фурфуриловом спирте при выдерживании в комнатных условиях, были получены макросферолиты, максимальный размер диаметра которых доходил до 0,4 см.

Предварительное исследование таких макросферолитов показало высокую кристаллическую упорядоченность молекулярных цепей, отсутствие аморфной фазы в самом сферолите и характерную картину его разрушения как по сферам, так и по радиусам от вершины полусферы к бокам и центру сферолита.

Московский государственный университет
Химический факультет

Поступила в редакцию
27 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Л. Л. Ширяева, Высокомолек. соед., 1, 1106, 1959.
2. З. А. Роговин, В. А. Каргин, С. П. Папков, Ж. физ. химии, 10, 793, 1937.
3. A. Keller, Proceeding of an International Conference on Crystal Growth, New York, August, 1958.
4. W. P. Slichter, Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, New York, August, 1958.
5. W. M. B. Bryant, J. Polymer Sci., 2, 547, 1947.

INVESTIGATION OF THE SPHERULITE STRUCTURE OF POLYMERS. II. MACROSPHERULITES OF POLYMERS

P. V. Kozlov, M. I. Iovleva, Li Pan-tun

S u m m a r y

Using polyethylenesbacate as example it has been shown that polymers obtained from solutions in or near the region of phase separation may form macrospherulites. From polyethylenesbacate dissolved in furfuralcohol macrospherulites of diameter up to 0.4 cm were obtained on holding at room temperature.

Preliminary investigation of such spherulites revealed a high crystalline ordering of the molecular chains, the absence of an amorphous phase in them and a characteristic picture of their degradation both along the surfaces and the radii, from the apex of the hemispheres to the sides and centers.