

## ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

III. ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ

*П. В. Ковлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун,  
А. С. Кафтанова*

Для изучения сферолитной структуры полимеров в последнее время с успехом стал использоваться метод травления поверхности образца полимера, предварительно подвергнутого кристаллизации.

Этот метод был применен для исследования сферолитной структуры полигексаметиленадипамида [1, 2] и полиэтилена [3, 4]. Использование этого метода позволило установить волокнистую структуру элементов, составляющих сферолит, и существование в образцах наряду со сферолитами аморфной фазы полимера, подвергающейся более быстрому растворению при травлении. Тем самым возникает возможность отделения сферолитов от остальной среды дифференциальным растворением и более точного определения геометрической картины элементов собственно сферолитной структуры [5]. Более того применение этого метода позволяет также исследовать не только тонкие пленки, содержащие сферолиты, но и трехмерную характеристику сферолитной структуры в объеме. При этом возможно избежать затруднений, связанных с ограничениями, которые налагаются на рост сферолитов двумерным характером структуры пленок.

Представляло интерес, используя указанный метод, получить общую характеристику микросферолитной структуры полиэтиленсебацината, как одного из полиэфиров, которые, как известно, весьма склонны к кристаллизации с образованием сферолитных структур [6].

## Методика исследования

Из полиэтиленсебацината готовили 1%-ный раствор в бромбензоле. Каплю горячего раствора наносили на поверхность глицерина, нагретого до 110°. Полученную после охлаждения глицерина пленку переносили на поверхность дистиллированной воды, где ее вылавливали сеткой. Травление проводили парами бензола в закрытых кристаллизаторах при 25°. После выдерживания пленки в парах бензола в течение определенного времени стекло с помещенными на нем сетками вынимали из кристаллизатора и высушивали на воздухе.

Исходные и пропротравленные указанным выше способом образцы исследовали при помощи оптического и электронного микроскопов. В качестве оптического микроскопа был использован поляризационный микроскоп типа МИН-8, в качестве электронного микроскопа — универсальный электронный микроскоп типа УЭМ-100. Продукты травления пленок, скапливающиеся после испарения бензола на поверхности стекла, также подвергали исследованию в электронном микроскопе.

### Экспериментальные данные и их обсуждение

Результаты исследования сферолитной структуры пленок из полиэтиленсебацината в зависимости от времени травления представлены на рис. 1—6.

Микроскопическая картина сферолитов в пленке до ее травления и после первой стадии травления показана на рис. 1, а и в. При внимательном рассмотрении рис. 1, а видна хорошо различимая граница раздела между двумя сферолитами: одного — в центре, и части другого — в правом верхнем углу микрофотографии. В скрещенных николях поляризационного микроскопа указанные два сферолита выявляются благодаря своим специфическим оптическим эффектам — темным малтийским крестам, которые хорошо заметны на снимке рис. 1, б. Сферолит, находящийся в центре, показывает полный крест, а часть другого сферолита — часть такого креста. Обращает на себя внимание прямое доказательство существования межсферолитного материала, не входящего в состав сферолитов, хотя и слабо, но все же различаемого на обеих рассматриваемых фотографиях. Вообще малая толщина пленки (а отсюда малая контрастность такого объекта съемки) не дает возможности получить достаточно резко выраженную микроскопическую картину структуры сферолитов [7].

Однако контрастность объекта увеличивается при получении микроскопической картины структуры сферолитов после их травления. Уже на первой стадии травления обращают на себя внимание некоторые существенные изменения в структуре сферолитов. Появляются радиальные трещины (рис. 1, в) на обоих сферолитах и, что очень интересно, уменьшается объем межсферолитного вещества пленки из полиэтиленсебацината. Появление трещин обвязано, по-видимому, перенапряжениям, возникающим в сферолитах при высушивании пленки, как это было показано на макросферолитах [8]. Уменьшение же объема межсферолитного вещества пленки, что ведет к прямому соприкосновению сферолитов, связано, как это будет рассмотрено ниже, с вымыванием такого вещества при травлении.

На рис. 2, а, б, в, г показана электронно-микроскопическая картина как исходной структуры сферолитов (рис. 2, а), так и структуры, подвергнутой трем последовательным стадиям травления: первой стадии — 10 мин. травления (рис. 2, б); второй — 20 мин. (рис. 2, в) и третьей — 30 мин. (рис. 2, г). Электронно-микроскопическая картина структуры сферолитов полиэтиленсебацината до травления (рис. 2, а) хорошо известна и типична по своим морфологическим особенностям для многих полимеров. Однако уже на первой стадии травления электронно-микроскопическая картина структуры сферолитов делается более отчетливой. Отдельные радиальные фибрillы, заметные на электронно-микроскопическом снимке исходного образца, становятся лучше различимыми, что связано с увеличением контрастности границ раздела между фибрillами сферолита. В результате удаления полимерного вещества, не входящего в состав фибрill. Увеличение времени травления на последующих стадиях приводит к постепенному разделению структурных элементов сферолита, т. е. в конечном итоге к его разрушению. Такое разрушение протекает одновременно внутри всего сферолита и имеет круговой характер, причем положение кольца травления совпадает с положением кольца затухания, наблюдавшегося в виде оптического эффекта при рассматривании сферолита в поляризационном микроскопе между скрещенными николями. Особенно показательным является в этом отношении рис. 2, г. К сожалению, не удается наблюдать обычную картину микроскопической структуры разрушающихся сферолитов в оптическом микроскопе, что связано с уменьшением контрастности объекта и весьма малыми размерами его. Однако электронно-микроскопическая картина, иллюстрирующая указанное выше положение, является вполне убедительной. Постепенное разделение структурных элементов сферолита (фибрill), прогрессирующее по мере

увеличения времени травления, хорошо иллюстрируется на рис. 3, полученном при существенно больших увеличениях, чем предыдущие (рис. 2, а, б, в, г). Из рассмотрения электронно-микроскопических снимков можно сделать также вывод о характере строения отдельного структурного элемента сферолита полиэтиленсебацината. Полученные данные подтверж-



Рис. 3. Электронно-микроскопическая картина участка сферолита, подвергнутого травлению. Увеличение 13500 ×

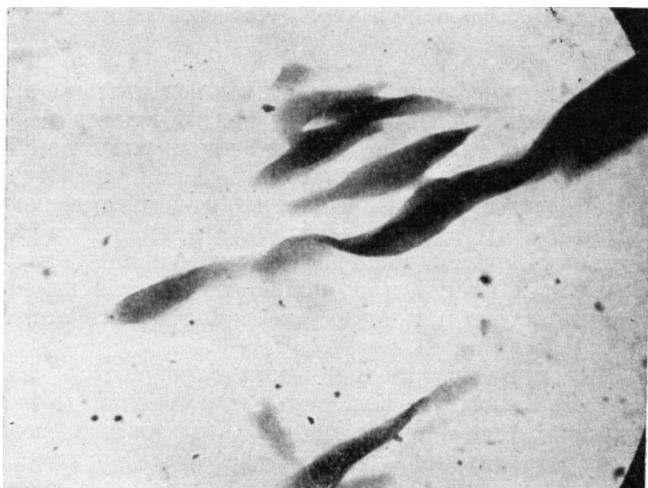


Рис. 4. Отдельный ленточно-винтообразный элемент структуры сферолита. Увеличение 15 000 ×

дают ленточное строение структурных элементов, из которых возникает сферолит. Более того, при внимательном рассмотрении электронно-микроскопических снимков возможно сделать вывод и о пространственном расположении таких ленточных (пачечных) образований в сферолите, характеризующихся скрученной, винтообразной их формой. Из многочисленных электронно-микроскопических снимков таких структурных элементов сферолита удалось получить изображения отдельных лент, одна из которых приведена на рис. 4. На этом рисунке достаточно убедительно-

подтверждается ленточно-винтообразное строение структурного элемента сферолита.

Наконец, представляло интерес подробно исследовать физическое состояние полимера, заполняющего пространство между сферолитами и структурными кристаллическими элементами сферолита (фибриллами или пачками, имеющими для полиэтиленсебацината, как указывалось выше, ленточно-винтообразную форму). В процессе травления на поверхности стекла после испарения бензола накапливалось вещество, экстрагируемое этим растворителем из закристаллизованной пленки. На электронно-

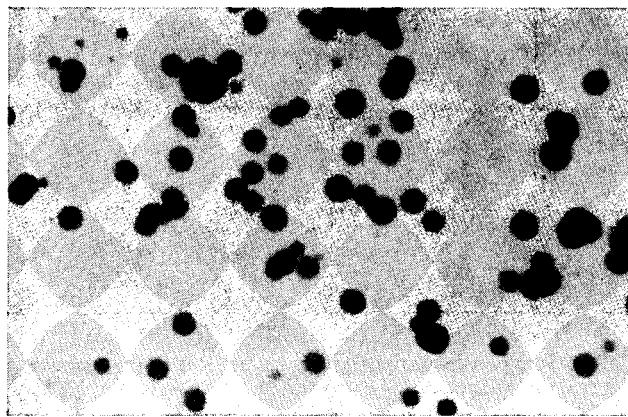


Рис. 5. Электронно-микроскопическая картина продуктов травления сферолитов пленки. Увеличение 16 000 ×

микроскопическом снимке (рис. 5) показаны частицы продуктов травления. Как видно из этого рисунка, эти частицы полиэтиленсебацината представляют собой глобулы с размерами, доходящими до 3000 Å. Электронограмма, полученная для таких частиц со всеми предосторожностями, исключающими возможность аморфизации кристаллического вещества, если бы оно было таковым (см. [7]), свидетельствует об аморфном состоянии частиц. В то же время электронограмма, полученная для пленки до ее травления или же для сферолитов, подвергнутых той или иной степени травления, характеризует типичную для полиэтиленсебацината кристаллическую структуру (рис. 6, а, б).

Таким образом, процесс травления микросферолитов полиэтиленсебацината приводит к разделению вещества закристаллизованной пленки на две самостоятельно существующие части. Одна из них входит в состав структурных элементов микросферолитов (фибрилл, пачек), расположенных радиально от вершины сферолита к его краям и к основанию; другая, составляющая глобулы и расположенная между сферолитами и, по-видимому, внутри микросферолита между его структурными элементами,— является продуктом травления сферолитной пленки. Вещество, входящее в состав структурных элементов сферолитов, находится в кристаллическом состоянии, в глобулах — в аморфном. Это обстоятельство приводит к выводу о разделенном сосуществовании кристаллической и аморфной фаз в одном и том же образце закристаллизованного полимера. Такой вывод находится в согласии с последней работой Каргина и Корецкой [9], в которой на примере других полимеров удалось обнаружить одновременное сосуществование в растворах хорошо ограниченных единичных кристаллов и аморфных глобул. Полученные нами данные показывают, что этот вывод справедлив и для конденсированной массы кристаллического полимера.

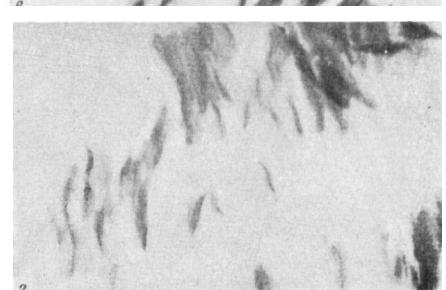
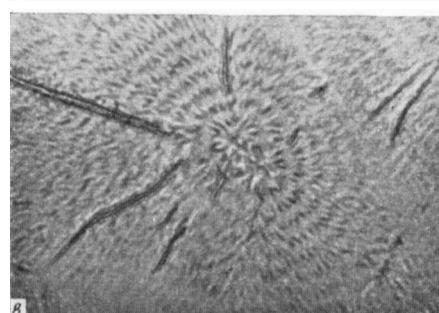
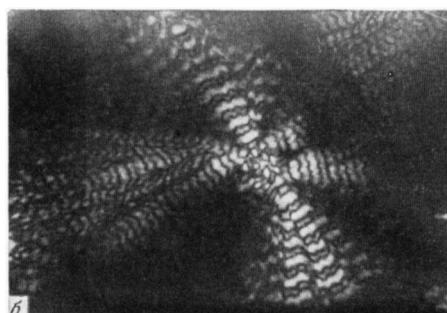
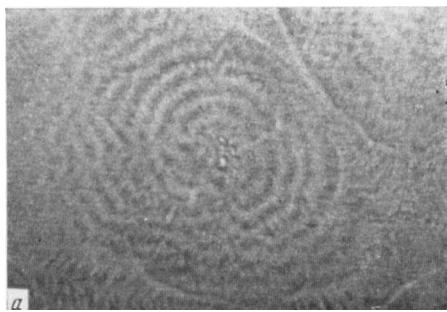


Рис. 1

Рис. 2

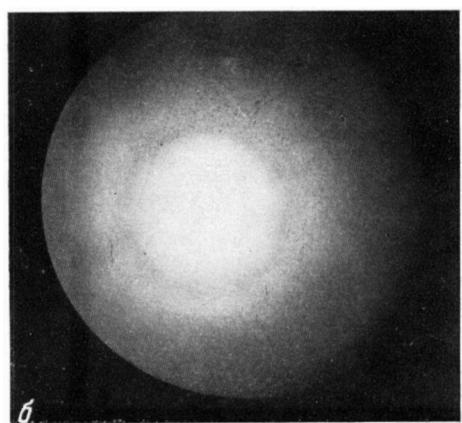
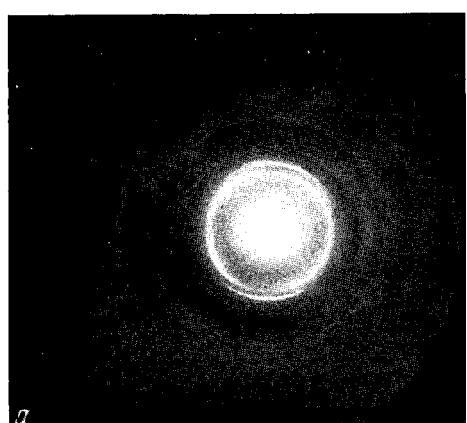


Рис. 6

Более того, присутствие в закристаллизованном полимере аморфных глобулярных структур приводит также к выводу о том, что процессу кристаллизации должно предшествовать возникновение в полимере высокой степени упорядоченности, связанное с распрямлением полимерных цепей и образованием молекулярных пачек. В самом деле, если исходить из обычных представлений на процесс кристаллизации как процесс местного упорядочения в системе беспорядочно перепутанных цепей, то можно было бы ожидать возникновение кристаллического состояния и в самих глобулах, что противоречит полученным нами экспериментальным данным.

Использование метода травления сферолитных образований в конденсированной фазе полимера позволило также установить характер строения структурных элементов микросферолитов. В этой работе подтверждено в соответствии с данными других исследователей [10], что для полиэтиленсебацината во всяком случае структурными элементами микросферолитов являются фибрillы или пачки молекулярных цепей полимера, обладающих ленточно-винтообразной формой и кристаллической природой. По-видимому, такая форма структурных элементов микросферолитов возникает в процессе их роста.

### Выводы

На основе использования метода травления проведены оптические и электронно-микроскопические исследования структуры микросферолитов, возникающих в пленках из полиэтиленсебацината при их получении из растворов.

Установлено раздельное сосуществование в микросферолитах полиэтиленсебацината кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза полимера представляет собой ленточно-винтообразные пачки полимерных цепей, составляющих структурные элементы самого микросферолита. Аморфная фаза полимера представляет собой глобулярные образования, не связанные со структурными элементами сферолита.

Московский государственный  
университет  
Химический факультет

Поступила в редакцию  
15 XII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Khoory, J. Polymer Sci., 26, 375, 1957.
2. F. Khoory, J. Polymer Sci., 33, 389, 1958.
3. E. R. Walter, F. P. Reding, J. Appl. Phys., 27, 1390, 1956.
4. F. P. Reding, E. R. Walter, J. Polymer Sci., 38, 141, 1959.
5. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизэфиры, Изд. АН СССР, 1958, стр. 292.
7. П. В. Козлов, Ли Пан-тун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., 1, 1848, 1959.
8. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Ли Пан-тун, Высокомолек. соед., 2, 384, 1960.
9. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1721, 1959.
10. A. Keller, Proceedings of an International Conference on Crystal Growth, New York, 1958; см. также «Химия и технология полимеров». Изд. ин. лит., 1959, № 7, 3.

Рис. 1. Микроскопическая картина сферолитов полиэтиленсебацината:

*a* — до травления; *b* — до травления при скрещенных николях в поляризационном микроскопе; *c* — после 10-минутного травления. Увеличение 540×

Рис. 2. Электронно-микроскопическая картина сферолитной структуры полиэтиленсебацината:

*a* — до травления; *b* — после 10-минутного травления (увеличение 4000×); *c* — после 20-мин. (увеличение 3000×); *d* — после 30-мин. (увеличение 3500×)

Рис. 6. Электронограммы: *a* — сферолитов после травления; *b* — продуктов травления

## STUDIES IN THE SPHERULITE STRUCTURE OF POLYMERS.

III. A STUDY OF THE MICROSFERULITE STRUCTURE OF POLYMERS  
BY ETCHING*P. V. Kozlov, N. F. Bakeev, Li Pan-tun, A. S. Kaftanova*

## [S u m m a r y]

With the aid of an etching technique optical and electron microscopic studies were made of the structure of microspherulites formed in polyethylenesabacate films when the latter were obtained from solutions.

In the polyethylenesabacate microspherulites both crystalline and amorphous phases were found to coexist separately. The crystalline phase is a helical ribbon packet of polymer chains constituting the structural elements of the microspherulite proper. The amorphous phase constitutes globular formations not connected with the structural elements.