

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИКАРБОНАТОВ

II. ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Л. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин

В работе [1] было показано, что поликарбонаты представляют собой весьма примечательные полимерные соединения. Занимая в ряду полимеров по своим термомеханическим характеристикам промежуточное положение между кристаллизующимися и аморфными веществами, они в то же время должны быть отнесены к достаточно гибким полимерам, если, как это принято, критерием гибкости считать ту минимальную степень полимеризации, при которой проявляются высокоэластические свойства полимера. Однако известно также, что поликарбонаты являются прочными и жесткими продуктами, а отличительной особенностью материалов и изделий из них служит высокая ударная прочность [2].

Таким образом, обладая гибкими молекулами, поликарбонаты при наложении деформирующих усилий ведут себя как вещества, обладающие высокой жесткостью молекулярных цепей.

Такая противоречивая характеристика поликарбонатов может быть объяснена либо специфическим строением цепных молекул указанных полимеров, либо тем фактом, что общепринятый критерий гибкости цепей полимеров по той минимальной степени полимеризации, при которой возникают высокоэластические свойства, не дает истинного представления о степени гибкости или жесткости полимерных молекул.

В отношении строения цепей поликарбоната 2,2-бис-(4'-оксифенил)-пропана есть указания на то, что молекулы этого полимера являются весьма громоздкими образованиями и что они обладают сильным межмолекулярным взаимодействием [3]. Имеются также указания на большую жесткость [3] или незначительную гибкость молекул поликарбонатов [4]. Если вопросы громоздкости молекул поликарбонатов и сильного межмолекулярного взаимодействия в них достаточно убедительно рассмотрены и обсуждены [3], то вопрос о характеристике степени гибкости таких молекул оставался неясным и в свете проведенной работы [1] требует своего обсуждения.

В самом деле, в общем виде критерием гибкости или жесткости полимера обычно считают ту величину минимальной степени полимеризации или минимального молекулярного веса, при которых возникают высокоэластические свойства полимера. Эта величина, являющаяся эквивалентом гибкости цепи полимера, названа механическим сегментом: чем меньше, следовательно, степень полимеризации полимера, при которой возникают высокоэластические свойства, тем большей гибкостью обладают его молекулярные цепи. И, наоборот, чем больше число звеньев составляют механический сегмент, тем жестче полимер. Если исходить из изложенных соображений, то в соответствии с работой [1] поликарбонаты обладают молекулами с достаточно высокой гибкостью. По числу звеньев, входящих в механический сегмент молекул поликарбоната, значение последнего (40 звеньев) лишь вдвое выше механического сегмента полизобутилена (20 звеньев), вдвое ниже механического сегмента поливинилхлорида

(80 звеньев) и в десять раз ниже сегмента нитроцеллюлозы (400 звеньев) [1, 5, 6, 7]. При таком критерии гибкости, как бы условен он ни был, вообще нельзя говорить о какой-либо жесткости молекул поликарбоната, в то время как в действительности по своим свойствам поликарбонаты, несомненно, относятся к ряду полимеров с достаточно жесткими молекулярными цепями.

Однако картина резко меняется, если за критерий сравнительной меры гибкости полимерной цепи принимать не значение минимальной степени полимеризации продукта, а тот эквивалент минимальной длины цепи, которая необходима в данном полимере для возникновения высокоэластичности. Тогда даже совершенно приближенный подсчет показывает, что поликарбонаты действительно можно характеризовать как полимеры с достаточно жесткими цепными молекулами. Длина механического сегмента поликарбоната 2,2-бис-(4'-оксифенил)-пропана немногим более 400 Å, т. е. примерно в восемь раз больше механического сегмента полизобутилена (50 Å), в два раза больше механического сегмента поливинилхлорида (~200 Å) и только в пять раз (вместо 10 раз, если считать по степени полимеризации) короче механического сегмента нитроцеллюлозы (~2000 Å).

Возможен и другой подход к оценке меры гибкости цепи, исходя из подсчета числа одинарных связей, содержащихся в механическом сегменте данного полимера. В самом деле, по месту каждой одинарной связи существует, вообще говоря, возможность изменения (в результате теплового движения) конформации полимерной молекулы, т. е. проявление гибкости: чем больше таких одинарных связей заторможено настолько, что не изменяют конформацию этой части цепи, т. е. сегмента, тем, очевидно, большей жесткостью обладают цепи. Легко подсчитать число одинарных связей в химическом звене полимера, а зная число звеньев, составляющих механический сегмент, возможно определить величину механического сегмента, выражаемую числом одинарных связей. Тогда значения механических сегментов полизобутилена, поливинилхлорида, поликарбоната и нитроцеллюлозы будут выражаться соответственно величинами: 40, 160, 240 и 800. Следовательно, в таком подходе к оценке гибкости полимерных цепей поликарбонаты действительно занимают среднее положение между высокогибкими и жесткоцепными полимерами, обладая молекулами с достаточной степенью жесткости.

Приведенные выше соображения заставляют уточнить наши представления о звене полимерной цепи. По-видимому, следует различать два таких представления. Одно, названное нами выше химическим звеном полимерной цепи, характеризуется тем элементом цепи, повторение которого при одинаковом химическом составе составляет саму цепь. Это — обычное химическое представление о звене полимерной цепи, являющееся единственным определением указанного элемента цепи.

По-видимому, следует различать и другой тип звеньев полимерной цепи, т. е. таких элементов цепи, которые обладают потенциальной способностью в результате их вращения по месту одинарной связи задавать различные конформации полимерной цепи в целом. Такие звенья, естественно, могут отличаться по своему химическому составу. Их число в механическом сегменте полимерной цепи в то же время является, по нашему мнению, наиболее целесообразным количественным выражением гибкости цепи. В отличие от химических звеньев их следует именовать кинетическими звеньями полимерных цепей.

Исходя из изложенных выше соображений, можно предположить, что в поликарбонатах должны возникать достаточно прочные, характерные для жесткоцепных полимеров, вторичные структурные образования. Очевидно, изучение таких структур позволит выяснить характер поведения поликарбонатов при воздействии деформирующих усилий и тем самым понять особенности механических свойств таких полимеров. Этому и посвящена настоящая работа.

Методика исследования

Исследование вторичных структурных образований в поликарбонатах проводилось при помощи электронного микроскопа типа УЭМ-100. Для этого использовали фракции высокомолекулярных продуктов с молекулярным весом 83 000 и 230 000. Для того чтобы обнаружить возможное разнообразие морфологических картин структур поликарбонатов, использовали следующие приемы их возникновения.

1. Формирование вторичных структур в результате испарения растворителя из весьма разбавленных растворов поликарбонатов в таких растворителях, критическая температура смешения которых с поликарбонатами существенно ниже комнатной температуры. В качестве таких растворителей использовали хлорбензол и бензол.

2. Формирование структур в результате выделения поликарбонатов из разбавленных растворов в таких растворителях, критическая температура смешения которых с поликарбонатами выше комнатной температуры. Для этого поликарбонаты предварительно растворяли в растворителях при повышенных температурах и выделение полимера осуществлялось понижением температуры (толуол, *m*-ксилол, этилбензол и циклогексанол).

3. Формирование структур в результате выделения поликарбонатов из разбавленных растворов, в которые вводили нерастворители. Для этого использовали растворы поликарбонатов в метиленхлориде, в которые вводили в качестве осадителя метиловый спирт.

Для всех указанных случаев использовали, главным образом, растворы поликарбонатов с концентрацией 0,05 г на 100 мл, а также растворы больших концентраций. При исследовании вторичных структур, возникающих в результате испарения растворителя, каплю раствора наносили на предметную сетку с нитроцеллюлозной подложкой, на которую предварительно в отдельных опытах напыляли кварцевый слой. Сетку помещали иногда в закрытое пространство в целях уменьшения скорости испарения растворителя. В остальных случаях формирования структур поликарбонатов на сетку наносили каплю мутного золя, после испарения жидкой части которого исследовали возникающие структуры. Для определения характера фазового состояния исследуемых структур с этих же образцов на электронном микроскопе получали электронограммы.

Исследование микроструктуры тонких поликарбонатных пленок осуществляли также методом травления таких пленок. Травление осуществляли кратковременной обработкой их ацетоном и *m*-ксилолом при комнатной температуре. Сами пленки формировались из раствора поликарбоната в метиленхлориде в результате испарения растворителя. После высушивания протравленных пленок их микроскопическая структура рассматривалась также в электронном микроскопе.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Так как поликарбонаты хорошо растворимы в метиленхлориде, бензole, хлорбензоле и некоторых других растворителях, представляло наибольший интерес исследовать морфологию вторичных структурных образований, возникающих именно из этих хороших растворителей в процессе медленного испарения их. При этом создаются наиболее благоприятные условия для самопроизвольного и постепенного формирования вторичных структурных образований. Электронно-микроскопические картины морфологии таких образований из хлорбензольных и бензольных растворов приведены на рис. 1—4. Первые три рисунка относятся к структурам, возникшим из хлорбензольных растворов, четвертый — к структурам, полученным из бензольных растворов. Различные концентрации использованных растворов и различные увеличения самих изображений позво-

лили получить серию электронно-микроскопических снимков, характеризующих морфологию вторичных структурных образований в поликарбонатах, типичная картина которых приведена на указанных выше рисунках. Как это следует из рассмотрения электронно-микроскопических фотографий, поликарбонаты весьма склонны к образованию пачек, сочетающихся в дальнейшем в более крупные структурные единицы, имеющие ярко выраженный асимметрический характер их формы. Это очень хорошо проследить на рис. 1 и 2, на которых достаточно отчетливо рассматриваются первичные структурные образования (пачки) и вторичные длинные и достаточно жесткие фибриллярные структуры. Повышение концентрации исходных бензольных растворов поликарбонатов приводит вначале к возникновению спонговидных образований (рис. 3), или к почти сплошному слою из перепутанных тонких фибриллярных образований (рис. 4). Дифракция быстрых электронов на всех вышеуказанных структурах, осуществленная в электронном микроскопе, показала высокую упорядоченность поликарбонатных цепей, связанную, по-видимому, с кристаллизацией продукта; полученная электронограмма однотипна таковой для закристаллизованного низкомолекулярного поликарбоната (см. рис. 6, б в работе [1]). В этой связи особенно интересно рассмотрение рис. 3. Если в отдельных первичных структурных образованиях (пачках), сочетающихся в более крупные фибриллы с их высокой степенью асимметрии, по-видимому, имеет место кристаллизация полимера в самой начальной стадии этого процесса (кристаллизация в пачках), то на рис. 3 явно обнаруживается тенденция к возникновению второй более сложной формы кристаллического состояния полимера — образование сферолитов. Однако это именно тенденция, ибо все наши попытки изыскать подходящие условия для формирования сферолитной структуры в поликарбонатах не увенчались успехом, а проверка природы вторичных структурных образований, изображенных на рис. 3, не показала в поляризационном микроскопе при скрещенных николях типичную для сферолитов картину темного малтийского креста, что уже отмечалось ранее другими авторами [4].

Вторая серия электронно-микроскопических исследований вторичных структурных образований в поликарбонатах относилась к изучению таких образований, которые возникали при их выделении в результате охлаждения растворов поликарбонатов, предварительно растворенных при повышенных температурах. При использовании для указанных целей растворов поликарбонатов в толуоле, *m*-ксилоле и этилбензоле удалось получить морфологическую картину вторичных структур как в высокоупорядоченном, так и в аморфном их состоянии, что контролировалось электронограммами, полученными при помощи электронного микроскопа. На рис. 5 и 6 показаны при разных увеличениях фибриллярные образования с высокой упорядоченностью цепей, возникшие при их выделении в осадок в результате охлаждения толуольных растворов. На рис. 7—9 показаны при разных увеличениях фибриллярные образования, состоящие из полимера в аморфном состоянии, возникшие при охлаждении растворов поликарбонатов в *m*-ксилоле (рис. 8 и 9) и этилбензоле (рис. 7). Сравнение характера структур, отличающихся высокой упорядоченностью молекулярных цепей, по-видимому, кристаллических, с структурами поликарбонатов в аморфном состоянии не дает какого-либо резкого отличия в их морфологии. Во всех исследованных случаях вторичные структурные образования, возникающие в поликарбонатах из их растворов в результате испарения растворителя или при охлаждении растворов, носят явно выраженный фибриллярный характер с высокой степенью асимметрии самих фибрилл. На указанный характер морфологии вторичных структурных образований не влияет степень упорядоченности цепных молекул в первичных структурах поликарбонатов, т. е. в пачках молекул, ибо как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии полимер образует, по

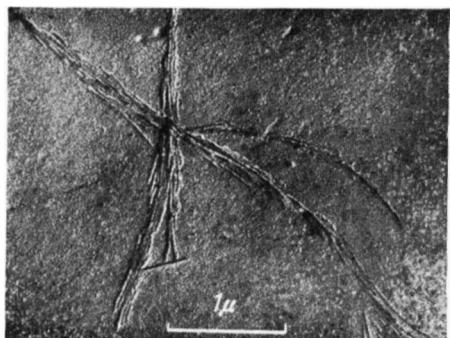


Рис. 1. Вторичные структуры поликарбоната, образованные после испарения растворителя из раствора в хлорбензоле

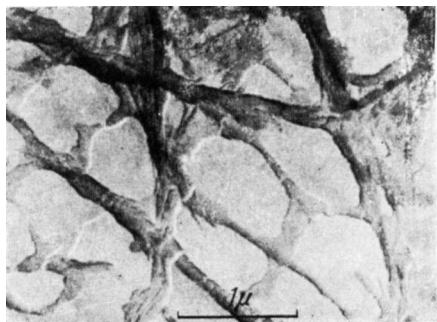


Рис. 2. То же.

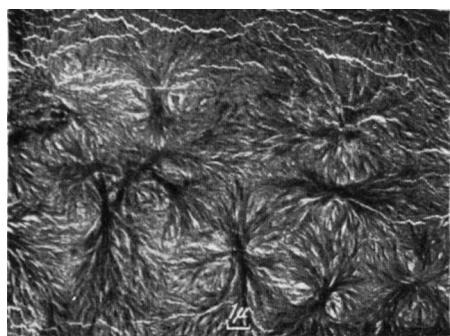


Рис. 3. То же

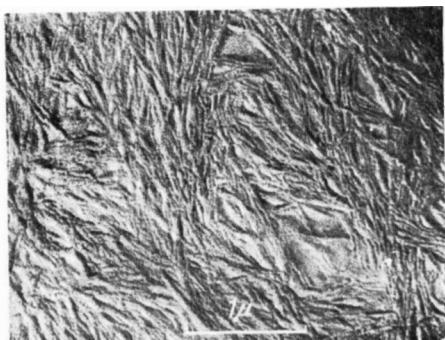


Рис. 4. То же из раствора в бензоле

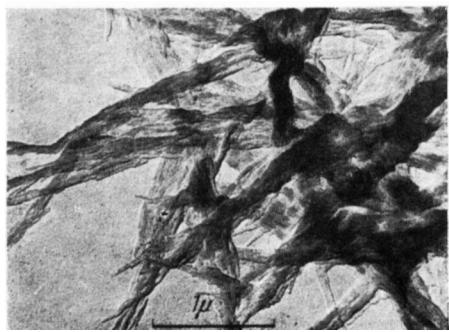


Рис. 5. Вторичные структуры поликарбоната, образованные при понижении температуры раствора толуола

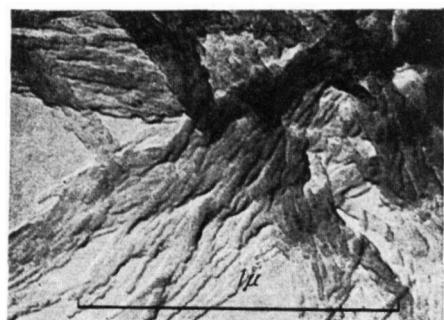


Рис. 6. То же

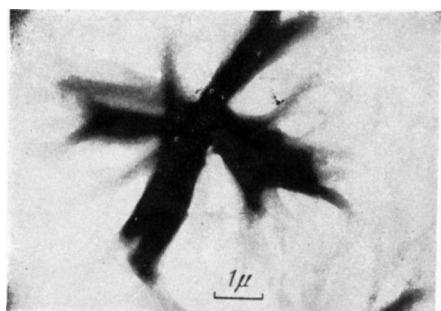


Рис. 7. То же из раствора в
m-ксилоле

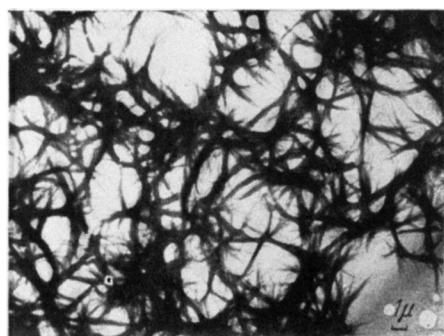


Рис. 8. То же из раствора в
этилбензоле

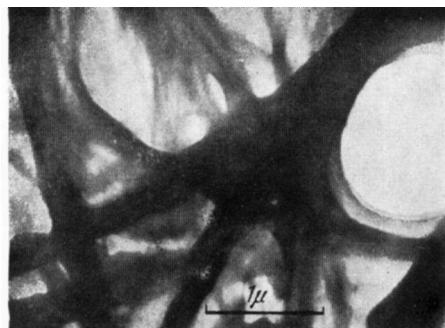


Рис. 9. То же из раствора в *m*-ксилоле

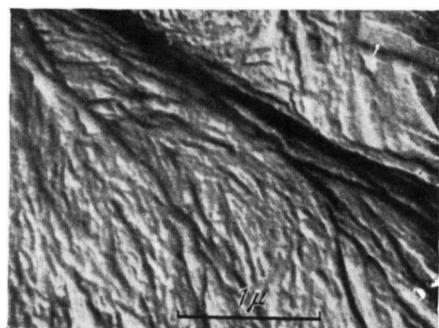


Рис. 10. Электронно-микроскопическая картина поликарбонатной пленки, подвергнутой травлению *m*-ксилолом

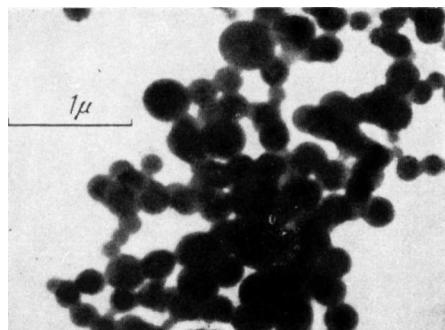


Рис. 11. Вторичные структуры поликарбоната, образованные из раствора в метиленхлориде при введении метанола

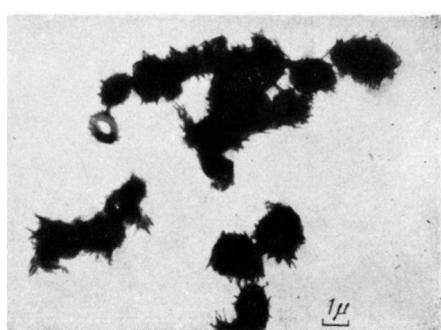


Рис. 12. То же после кратковременного прогрева

существу, одинаковую морфологическую картину вторичных структур. Это хорошо согласуется с нашими представлениями о поликарбонатах, развитыми в работе [1]. В самом деле, отличаясь достаточной жесткостью и громоздкостью своих молекулярных цепей, поликарбонаты, по-видимому, не способны образовывать высшие формы кристаллического состояния, наблюдаемые в полимерах,— сферолиты и монокристаллы. Кристаллизация же в пачках молекул почти не нарушает в поликарбонатах морфологической картины вторичных структур полимера, что и наблюдается нами в приводимых электронно-микроскопических фотографиях. Макроструктура поликарбонатных материалов, состоящая из сочетания жестких микроструктурных образований с их рыхлой упаковкой в материале, со всей очевидностью дает нам ответ о причинах специфического характера механических свойств такого полимера, в особенности высокой прочности к ударным воздействиям. Возникает своеобразная картина самоармирования поликарбонатных материалов. Образующиеся из сочетания пачек цепей фибриллярные структуры с их высокой степенью асимметрии играют роль армирующего материала. Остальные молекулы поликарбоната, не вошедшие в состав пачек, играют роль армируемого вещества, которое вместе с микропустотами создают благоприятные условия для возникновения чисто упругих свойств материала при воздействии быстрых деформирующих усилий. Основное значение при таких деформациях должно быть придано упругости формы указанных фибриллярных структур.

Изложенные соображения достаточно хорошо иллюстрируются электронно-микроскопическими снимками пленок из поликарбонатов, подвергнутых поверхностной обработке растворителем. После такого травления, приводящего к дифференцированному растворению вещества пленки, если оно обладает отличной микроструктурой, т. е. областями аморфного и кристаллического полимера, обнаруживается характерная морфологическая картина, показанная и обсужденная выше. На рис. 10 приведена одна из электронно-микроскопических фотографий протравленных *m*-ксилолом поликарбонатных тонких сплошных пленок, полученных в результате испарения метиленхлорида из растворов поликарбоната в нем.

Наконец, третья серия электронно-микроскопических исследований вторичных структурных образований в поликарбонатах относилась к структурам, возникающим при высаживании полимера из его растворов при введении метанола. Поскольку в данном случае образуется коллоидная система, естественно, что в результате воздействия сил поверхностного натяжения молекулярные цепи или скорее всего пачки цепей сочетаются в глобулярные образования в достаточно широких диапазонах их размеров (от 0,15 до 0,5 μ). Одна из типичных электронно-микроскопических картин таких структур приведена на рис. 11. Это — общезвестное явление и не требует какого-либо объяснения. Надо, однако, указать, что такого рода глобулярные структурные образования иногда наблюдаются и в результате охлаждения горячих растворов поликарбоната в циклогексаноле. Поликарбонат выпадает при этом в осадок, состоящий из глобул, идентичных по своей форме и размерам с глобулами, возникающими при высаживании поликарбоната из растворов метиловым спиртом. Глобулярные структуры неустойчивы и легко слипаются под действием нагрева или электронного пучка в микроскопе, образуя в конечном итоге фибриллярные структуры. Удалось обнаружить представляющее большой интерес явление постепенного перехода глобулярных структур в фибриллярные. Начало такого превращения при высокотемпературном кратковременном прогреве образца зафиксировано на электронно-микроскопическом снимке (рис. 12). Из рисунка следует, что имеет место явное разрушение глобул и пачки цепей перераспределяются в наиболее устойчивые для поликарбонатов фибриллярные структурные образования.

Выводы

Проведено электронно-микроскопическое исследование вторичных структурных образований поликарбоната 2,2-бис-(4'-оксифенил)-пропана, возникающих: а) при испарении растворителя из весьма разбавленных растворов поликарбоната; б) при выделении полимера из растворов при понижении температуры и в) при введении в раствор нерастворителя.

В двух первых случаях показано, что поликарбонаты образуют типичные для жесткоцепных полимеров фибрillярные структуры с весьма высокой степенью их асимметрии. Такие фибрillы возникают в результате сочетания первичных структурных образований — пачек цепей — и почти не изменяют своей морфологической картины в зависимости от того, аморфное или высокоупорядоченное (кристаллическое) состояние полимера соответствует пачкам цепей. На основе наблюдаемой морфологической картины вторичных структурных образований в поликарбонатах делаются выводы о характере структуры поликарбонатных материалов, носящей своеобразный вид самоармирующихся продуктов. Этим дается объяснение специфическим особенностям механических свойств поликарбонатов, в особенности их высокой прочности к ударному воздействию, причем основная роль возникновения таких свойств приписывается упругости формы фибрillярного каркаса поликарбонатных материалов.

При выделении поликарбоната из его растворов методом осаждения полимера нерастворителем образуются обычные глобулы, типичные при возникновении коллоидных систем. Показано, что такие глобулы при их прогреве или в поле электронного микроскопа являются неустойчивыми образованиями и пачки цепей в них перераспределяются со временем в типичные для поликарбонатов фибрillярные структуры.

Подвергнуты обсуждению понятия о критериях гибкости цепи полимера. Вводится понятие о кинетическом звене цепи, число которых в механическом сегменте предлагается в качестве эквивалента гибкости цепи.

Московский государственный
университет
Химический факультет

Поступила в редакцию
27 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Л. Макарук, В. Н. Фомин, В. И. Ольховский, Высокомолек. соед., 2, 770, 1960.
2. W. Heschelhamer, G. Peilstöcker, Kunststoffe, 49, 3, 1959.
3. A. Prietzschk, Kolloid.-Z., 158, 8, 1958.
4. H. Schnell, Z. angew. Chem., 68, 633, 1956.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
6. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 1950.
7. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Докл. АН СССР, 99, 105, 1954.

STUDIES ON POLYCARBONATES. II. ELECTRON MICROSCOPIC INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF POLYCARBONATES

L. Makaruk, P. V. Kozlov, V. A. Kargin

S u m m a r y

An electron microscopic study has been described of the secondary structures of poly 2,2'-bis-(4'-hydroxyphenyl)-propane carbonates arising: a) as the result of vaporization of the solvent; b) on precipitation of the polycarbonate from solution by lowering the temperature; on adding a non-solvent to the solution.

In the first two cases a fibrillar structure is formed with a very high asymmetry of the fibrillles. These owe their appearance to association of the primary structures — packets of chains—and do not change their morphological picture whether the chains in the packets are in the crystalline or amorphous states. From these studies there follows an interpretation of the specific mechanical properties of the polycarbonates, especially their high impact strength.