

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОЛИСТИРОЛА
И ПОЛИПРОПИЛЕНА

В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шен, Т. С. Очаповская

В последнее время при исследовании ряда кристаллизующихся полимеров было обнаружено, что полимеры способны образовывать одиночные монокристаллы подобно низкомолекулярным веществам [1—5]. Обычно такие кристаллы образуются из разбавленных растворов и обладают пластинчатым строением с молекулами, расположенными преимущественно перпендикулярно к плоскости пластин. Размеры отдельных кристаллов составляют обычно величины порядка нескольких микрон и при микродифракционном исследовании дают электронограммы, типичные для монокристаллических структур.

Возникновение таких высших форм нельзя объяснить, если исходить из существовавших до сих пор представлений о структуре кристаллических полимеров. Действительно, чрезвычайно трудно представить себе образование правильно ограненных макрокристаллов из хаотического войлока молекулярных цепей. Однако если мы будем рассматривать исходный аморфный полимер как высокоупорядоченную систему [6], то можно ожидать, что при соответствующих условиях температуры и вязкости кристаллизующейся среды вполне вероятно образование всех морфологических форм вплоть до возникновения одиночных монокристаллов.

В настоящей работе было предпринято электронно-микроскопическое исследование кристаллических структур полистирола и полипропилена, предварительные результаты которого будут изложены в этом сообщении. В качестве объектов были использованы изотактические полистирол и полипропилен, которые были получены при полимеризации на катализаторах типа Натта-Циглера. Исходные образцы тщательно фракционировали [7, 8] для разделения атактической и изотактической фракций и отделения следов катализатора. Кристаллизация исследованных образцов проводилась двумя методами.

В первом случае готовили разбавленные растворы полипропилена и полистирола в ксилоле. Концентрация растворов составляла от 0,01 до 0,05%. Растворы нагревали до кипения и затем медленно (в течение 2—3 недель) охлаждали до комнатной температуры. Были приготовлены также растворы полипропилена в трихлорэтилене, которые нагревали до 87° и затем медленно охлаждали. Охлаждение проводили в хорошо изолированной системе из нескольких сосудов Дьюара.

Во втором случае растворы полистирола, нагретые до 110°, наносили на горячую коллоксилиновую подложку, которая выдерживалась при той же температуре, и кристаллизация происходила в процессе испарения растворителя.

Прежде всего следует отметить, что кристаллизация полистирола ниже температуры стеклования (при кристаллизации из растворов в метилэтилкетоне при 40°) обычно сопровождается возникновением вторичных структурных образований, которые не дают резкой электроно-

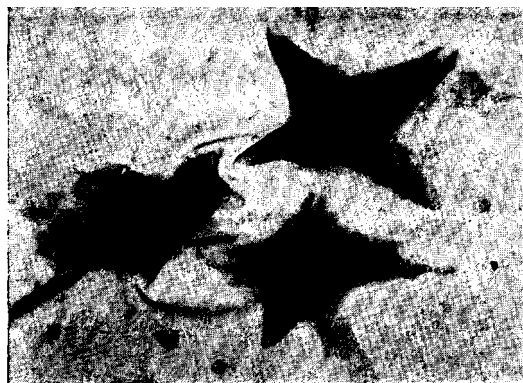


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография одиночных кристаллов полистирола (12 800 ×)

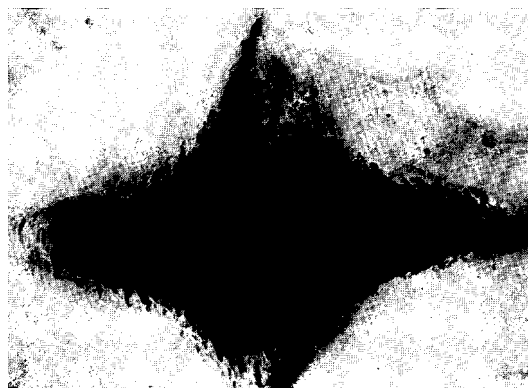


Рис. 2. То же -- одного кристалла полистирола (19 500 ×)

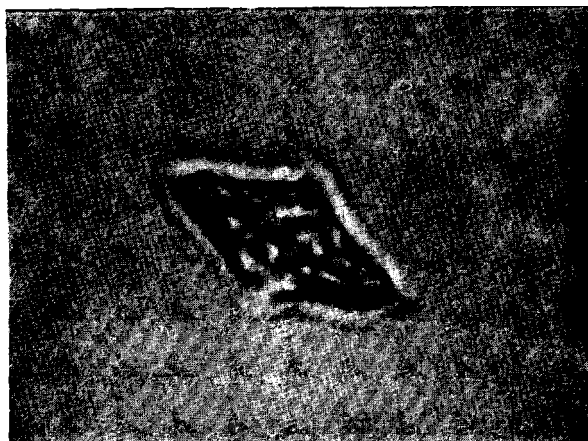


Рис. 3. Микроскопическая фотография одиночных кристаллов полистирола (720 ×)

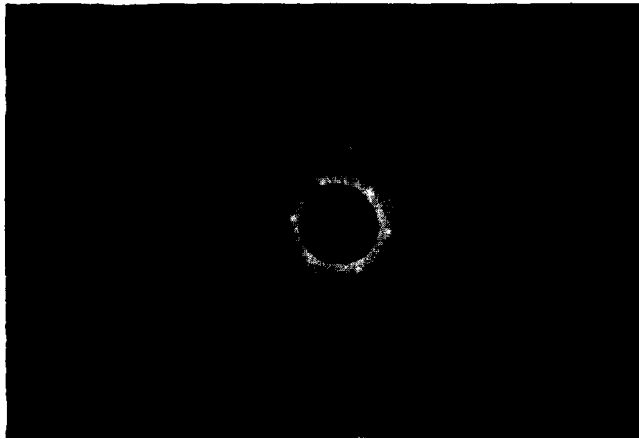


Рис. 4. Электронограмма одиночного кристалла полистирола



Рис. 5. Электронно-микроскопическая фотография одиночного кристалла полипропилена (19 200 \times)

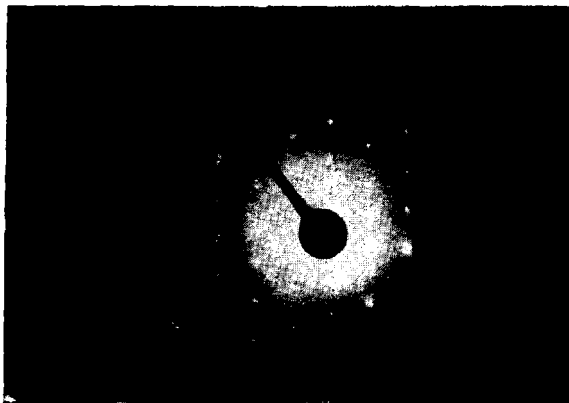


Рис. 8. Электронограмма одиночного кристалла полипропилена

графической картины. Поэтому одним из необходимых условий для получения одиночных кристаллов является проведение процесса кристаллизации выше точки стеклования.

При кристаллизации полистирола из горячих ксилольных растворов или в процессе испарения на поверхности горячей подложки возникают



Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография одиночных кристаллов полипропилена (22400 \times)

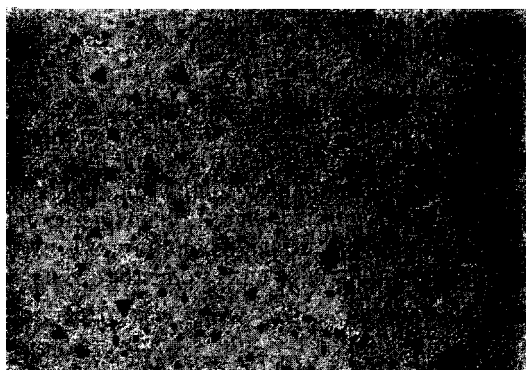


Рис. 7. То же (48000 \times)

одиночные кристаллы, изображенные на рис. 1—3. Обычно такие кристаллы обладают ромбической формой. На рис. 4 представлена электронограмма, полученная с отдельного кристалла. Размеры кристаллов достигают обычно величин порядка нескольких микрон, а в случае кристаллизации из разбавленных растворов удается вырастить кристаллы величиной до 100 μ (рис. 3). Морфологической особенностью одиночных кристаллов полистирола является их волокнистое строение. Если для всех исследованных до сих пор полимерных монокристаллов было обнаружено пластинчатое строение, то в случае полистирола (рис. 1—2) в электронном микроскопе можно легко различать отдельные волокна, идущие обычно перпендикулярно длинной диагонали ромба. Что касается характера расположения молекулярных цепей в кристаллах полистирола, то на основании полученных электронограмм и исследования кристаллов в скрещенных николях можно заключить, что оси c расположены преимущественно перпендикулярно к поверхности подложки. Действитель-

но, в поляризованном свете такие кристаллы не показывают двойного лучепреломления, а на электронограммах мы наблюдаем обычное изображение обратной решетки с гексагональной симметрией.

При кристаллизации полипропилена было также обнаружено, что этот полимер может образовывать одиночные монокристаллы. На рис. 5 представлены электронно-микроскопические фотографии кристаллов полипропилена, полученные из ксилола, а на рис. 6 и 7 — из трихлорэтилена. Такие кристаллы очень устойчивы к действию пучка быстрых электронов и дают типичные электронограммы, изображенные на рис. 8. Следует отметить, что в зависимости от применяемого растворителя морфология образующихся кристаллов может значительно изменяться. Так, например, при кристаллизации из ксилола всегда возникают довольно крупные кристаллы, характеризующиеся пластинчатым строением. В том случае, когда кристаллизация происходит из растворов в трихлорэтилене, образуются небольшие кристаллы обычно ромбической формы, а иногда в форме правильных треугольников. Такие кристаллы представляют собой достаточно плотные и объемные образования, цепи внутри которых, как это следует из электронограмм, расположены перпендикулярно к поверхности подложки.

Таким образом, при исследовании морфологических форм, возникающих в процессе кристаллизации изотактического полистирола и полипропилена, было обнаружено, что эти полимеры способны кристаллизоваться в форме одиночных монокристаллов. Предварительное электронографическое исследование указывает на то, что молекулярные цепи в таких кристаллах обладают складчатой конформацией аналогично тому, как это уже было обнаружено ранее на примере ряда других кристаллических полимеров [1, 5].

Выводы

При исследовании морфологических форм, возникающих в процессе кристаллизации изотактического полистирола и полипропилена, было обнаружено, что эти полимеры способны кристаллизоваться в форме одиночных монокристаллов. Предварительное электронографическое исследование указывает на то, что молекулярные цепи в таких кристаллах обладают складчатой конформацией аналогично тому, как это уже было обнаружено на примере ряда других полимеров.

Московский государственный
университет

Поступила в редакцию
4 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301, 1957.
2. A. Keller, Phil. Mag., 2, 1171, 1957.
3. E. W. Fischer, Z. Naturforsch., 12a, 753, 1957.
4. F. C. Frank, A. Keller, O. O'Connor, Phil. Mag., 4, 200, 1959.
5. В. А. Каргин, Доклад на конференции по высокомолекулярным соединениям в Вейсбадене, 1956.
6. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
7. G. Natta, G. Mazzanti, G. Crespi, G. Moraglio, La Chimica e l'Industria, 39, 275, 1957.
8. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF CRYSTALLINE STRUCTURES OF POLYSTYRENE AND POLYPROPYLENE

V. A. Kargin, N. F. Bakeev, Li Li-shen, T. S. Ochapovskaya

Summary

In a study of the morphological forms arising in the process of crystallization of isotactic polystyrene and polypropylene it was revealed that the polymers are capable of crystallizing as separate monocrystals. Preliminary electron diffraction studies showed that the molecular chains of such crystals have a folded conformation similar to the one found for a number of other polymers.