

ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРОЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРАХ

V. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА МОРФОЛОГИЮ
МИКРОСФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР

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

Одной из особенностей сферолитных структур низкомолекулярных и полимерных веществ является их специфический вид, обнаруживаемый в поляризационном микроскопе. Обычно при рассмотрении полимерных пленок со сферолитной структурой наблюдаются круговые или полигональные области с характерным темным мальтийским крестом, плечи которого параллельны и перпендикулярны направлению поляризации падающего света.

Однако, кроме эффекта возникновения темного мальтийского креста, типичного для любой сферолитной структуры, обнаружены и исследованы другие оптические эффекты, характерные для тех или иных полимеров при их кристаллизации. Можно различить два основных морфологических типа сферолитных структур. Один из них характеризуется ясно выраженной волокнистой структурой, ориентированной в радиальном направлении от центра сферолита к его краям. Такой радиальный тип сферолитной структуры характерен, например, для полипропилена. Другой тип характеризуется возникновением темных и светлых концентрических колец, регулярно чередующихся внутри отдельной сферолитной области.

Иногда совокупность таких колец и мальтийского креста перерождается в специфические зигзагообразные линии затухания. Такой кольцевой тип сферолитной структуры характерен прежде всего для полизифиров. В работах Келлера, Прайса и других [1, 2] были сделаны предположения относительно особенностей их строения, основанные на рассмотрении характера расположения и формы структурных элементов, составляющих сферолиты. Так, например, Келлером была высказана мысль о том, что составными структурными элементами сферолитов кольцевого типа являются ленточно-винтообразные кристаллиты, ориентированные вдоль радиуса. Справедливость этого предположения была доказана прямыми наблюдениями структурных элементов сферолитов этого типа на примере полиэтиленсебацината в электронном микроскопе [3].

В то же время характер строения и ориентации структурных элементов сферолитов радиального типа вообще мало исследован. Наряду с этим, как это было показано Келлером [1], а в последнее время и в работах других исследователей [4—7], возникновение сферолитов различных морфологических типов — кольцевых и радиальных — вообще присуще одним и тем же полимерам и целиком связано с кинетическими условиями процессов кристаллизации.

В свете изложенного представляло интерес более подробно изучить влияние условий кристаллизации на процессы возникновения различных типов сферолитных структур и установить связь между характером морфологии и внутренней структуры сферолитов, т. е. строением и ориентацией структурных элементов, составляющих сферолит. В качестве объекта был выбран полиэтиленсебацинат, сферолиты кольцевого типа которого были подробно изучены нами ранее [3].

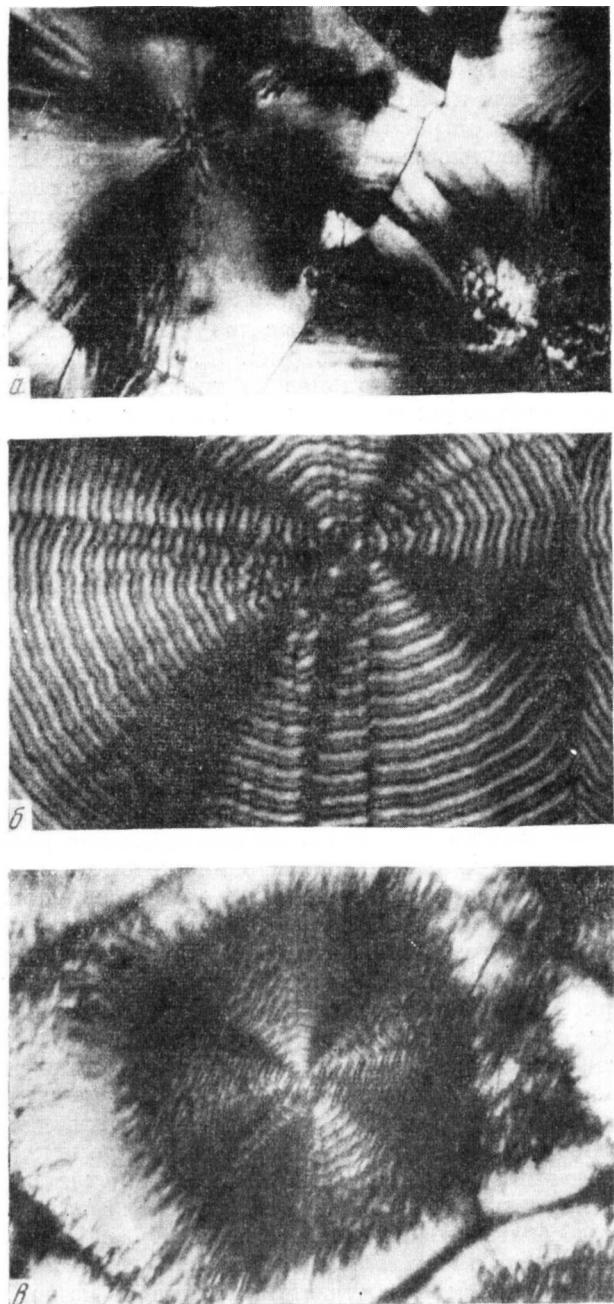


Рис. 1. Морфологические типы сферолитных структур полимеров:

a — радиальный; *б* — кольцевой; *в* — смешанный

Экспериментальные данные и их обсуждение

Методика получения и исследования сферолитных структур подробно описана в работе [3]. Пленки полизтиленсебацината получали из 1%-ного раствора в бромбензole на поверхности горячего глицерина. При изменении скорости охлаждения расплавленных пленок полимера удалось получить два морфологических типа сферолитных структур. При охлаждении со скоростью примерно 20° в минуту возникли сферолиты радиального типа (рис. 1, а). В том случае, когда охлаждение происходило со скоростью порядка 1° в минуту, наблюдали образование сферолитов кольцевого типа (рис. 1, б), структурные элементы которых подробно исследованы ранее [3]. При скоростях охлаждения, лежащих в некоторых промежуточных интервалах, удалось впервые получить пленки, в которых возникали сферолиты смешанного типа (рис. 1, в). Центры таких сферолитов характеризуются структурой кольцевого типа, а на краях выявляется типичная форма радиальных сферолитов. Сам факт получения сферолитов с такими двумя морфологическими картинами в одних и тех же сферолитах указывает на существенные различия в кинетических условиях протекания процесса кристаллизации в начальном и конечном периодах роста сферолитов. По-видимому, в начальный период осуществляются замедленные условия кристаллизации, приводящие к возникновению сферолитов кольцевого морфологического типа с ленточно-винтообразными элементами структуры.

В конечном периоде роста сферолитов осуществляются такие кинетические условия, при которых возникают иные структурные элементы сферолитов, соответствующие более быстрой кристаллизации полимерного вещества.

Представляло интерес выяснить характер строения структурных элементов сферолитов радиального типа, возникающих в условиях быстрой кристаллизации.

Для выявления тонкой структуры микросферолитов радиального типа был использован метод травления, применение которого в случае сферолитов кольцевого типа позволило установить форму и размеры структурных элементов, составляющих сферолиты. Травление проводили бензолом. Оказалось, что для сферолитов радиального типа, полученных в условиях быстрой кристаллизации, процессы травления протекают значительно быстрее. На рис. 2, а представлен электронномикроскопический снимок исходных радиальных сферолитов до травления. Подвергнув пленку травлению в течение 3 сек., получили систему радиально расположенных плоских образований, изображенных на рис. 2, б. При увеличении времени травления до 6 сек. (рис. 2, в) удалось наблюдать дальнейший этап разделения сферолитной структуры. При этом происходит разделение плоских образований, изображенных на рис. 2, б до отдельных пластинок.

Последовательность этого процесса представлена на рис. 2, б, в, г, д, где время травления соответственно составляет 3, 6, 9 и 12 сек. Выявляемые в результате травления пластинчатые структуры весьма напоминают монолисты, возникающие при кристаллизации полимеров из разбавленных растворов. Их внешнее сходство подтверждается и полученной микродифракционной картиной, которая аналогична для всех пластинок и типична для монокристаллических структур (рис. 3).

Естественно, что мы отаем себе отчет в том влиянии самих процессов травления, которое они оказывают на характер наших представлений о структурных элементах сферолитов. Несомненно, эти процессы в существенной степени могут изменить истинное представление о тонкой структуре сферолитных образований. Однако сам факт распада сферолитов радиального типа на отдельные пластинчатые образования несомненно объясняется тем, что эти образования связаны друг с другом более слабыми связями, чем составные элементы самих пластинок.

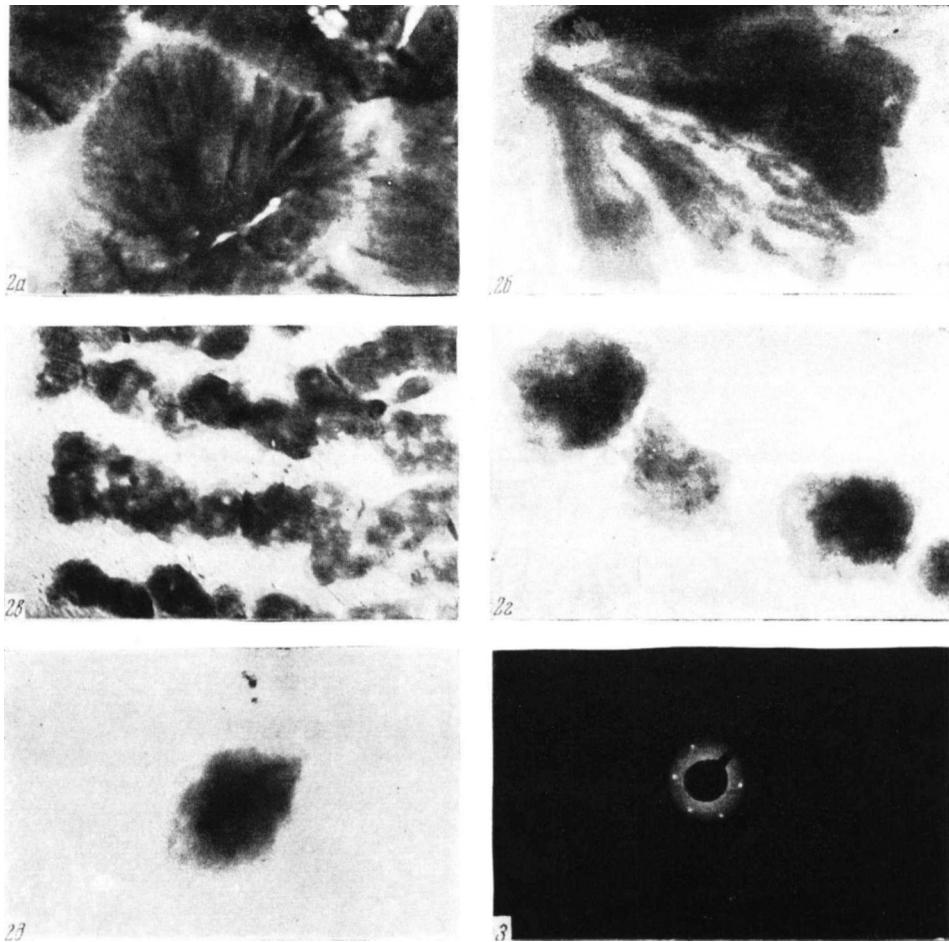


Рис. 2, а, б, в, г и рис. 3

Рис. 2. Электронномикроскопическая картина травления сферолитов радиального типа:

а — исходная; б — после травления в течение 3 сек; в — 6 сек; г — 9 сек; д — 12 сек.

Рис. 3. Электронограмма структурного элемента радиального сферолита полиэтилен-себацината

Таким образом, в настоящей работе на примере полиэтиленсебацината были получены два различных типа сферолитных структур. Такие сферолиты отличаются друг от друга как по внешнему виду, наблюдаемому в оптическом микроскопе, так и знаком двулучепреломления. Сферолиты кольцевого типа обладают отрицательным, а радиального — положительным двулучепреломлением. Аналогичные результаты были получены и ранее на примере других полимерных систем [6, 7]. Все эти данные свидетельствуют о том, что морфология возникающих сферолитов не связана с химическим строением и составом полимерной системы, а обусловлена главным образом условиями кристаллизации. Наблюдаемое разнообразие сферолитных структур, как это следует из полученных нами результатов, объясняется различным строением структурных элементов, составляющих сферолиты. Если в случае сферолитов кольцевого типа в качестве структурных элементов служат свернутые ленты, то в сферолитах радиального типа такими элементами являются достаточно правильно ограненные пластинчатые структуры. При этом на основании результатов электронографического исследования следует, что структурная модификация в обоих случаях сохраняется одинаковой. Такое разнообразие структур, по-видимому, обусловлено ступенчатым характером процесса кристаллизации, связанным с наложением и упаковкой готовых вторичных структур. Поэтому изменение условий кристаллизации будет существенным образом сказываться на характере упаковки и, следовательно, на форме возникающих кристаллов. К сожалению, еще не совсем ясным остается вопрос о типе и характере связи между отдельными пластинками, составляющими сферолиты, и их ориентацией относительно радиуса сферолита. Однако сам факт образования для одного и того же полимера сферолитов с различной морфологией и, следовательно, с различным строением структурных элементов, составляющих такие сферолиты, является чрезвычайно важным, ибо наблюдалася разница в строении таких структур несомненно будет приводить к существенной разнице в механических свойствах таких систем, изучаемых нами в настоящее время.

Выводы

В работе на примере полиэтиленсебацината исследовано влияние условий кристаллизации полимера на морфологию микросферолитных структур. Показано, что один и тот же полимер может образовывать в зависимости от условий кристаллизации два морфологических типа структур, обнаруживаемых в поляризационном микроскопе между скрещенными николями. Кольцевой морфологический тип возникает при более медленной кристаллизации, радиальный — при быстрой кристаллизации полимерного вещества. Впервые получены сферолиты, в которых совмещаются оба морфологических типа: в середине сферолита возникает кольцевая структура, по краям — радиальная.

Исследован характер структурных элементов сферолитов радиального морфологического типа. Установлено, что такими элементами являются пластинчатые кристаллические образования, соединенные в плоские ленты, определяющие фибрillлярный характер структуры сферолитов радиального типа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
30 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, *Growth and perfection of crystals*. New York on August, 27—29, 1958; см. также: Химия и технология полимеров, 1959, № 7, 000.
2. P. Price Fraser, *J. Polymer Sci.*, 37, 71, 1959.

3. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова,
Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
4. M. Takayanagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
5. F. Khouri, J. Polymer Sci., 33, 389, 1958.
6. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1479, 1959.
7. F. J. Padden, H. D. Keith, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1959.

**A STUDY OF THE SPHERULITE STRUCTURE OF POLYMERS.
V. AFFECT OF THE CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION ON THE
MORPHOLOGY OF MICROSFERULITE STRUCTURES**

Li Pan-tun, A. S. Kaftanova, N. F. Bakeev, P. V. Kozlov

S u m m a r y

Using polyethylenesabacate as example, the effect of the crystallization conditions of a polymer on the morphology of the microspherulite structure has been investigated. The same polymer may form two morphological types of spherulite structures, depending upon the crystallization conditions. These are a ring structure formed under conditions of slower crystallization and radial, formed during rapid crystallization. Spherulites combining both types of structure have been obtained for the first time. In this case the ring structure forms in the center and the radial at the boundaries. The nature of the structural elements of the radial spherulites has been investigated. Such elements were found to be plate-like crystalline formations joined together in continuous bands, responsible for the fibrillar nature of the structure of radial spherulites.