

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1961

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В БОЛЬШИХ БЛОКАХ

Ли Ли-шен, В. А. Каргин

В последнее время применение электронной и оптической микроскопии для исследования структуры кристаллических полимеров позволило выявить большое разнообразие кристаллических структур в полимерных материалах. При этом удалось показать, что процессы кристаллизации полимеров носят ступенчатый характер и что в зависимости от условий кристаллизации (температура, вязкость кристаллизующейся среды, молекулярный вес и т. д.) в одном и том же полимере могут возникать те или иные морфологические формы. Условия образования и особенности строения подобных структур в настоящее время подробно изучены. Правда, следует отметить, что такие исследования ограничивались в основном изучением структур, возникающих либо из разбавленных растворов, либо в тонких полимерных пленках. Поэтому в настоящей работе было предпринято исследование структур, возникающих непосредственно в полимерном изделии, т. е. в массивном куске полимерного вещества. Для этой цели были использованы микросрезы с образцов полиэтилена низкого и высокого давления, изотактического полипропилена и поликарбоната, сформованных при различных условиях.

Для исследования были взяты закаленные и отожженные образцы вышеупомянутых полимеров. Исследование структуры проводили в металлографическом отражательном микроскопе типа МИМ-7. Полученные микросрезы предварительно исследовали в микроскопе, где контролировали рельеф поверхности среза и затем образцы подвергали травлению. В случае полиэтилена высокого и низкого давления и изотактического полипропилена травление проводили в парах горячего бензола. На рис. 1, а и б и 2, а приведены фотографии, полученные с образцов отожженного и закаленного полиэтилена высокого давления. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что процесс травления ровной поверхности полимерного вещества приводит к появлению микроскопических картин травления, по характеру своему напоминающих аналогичные картины, наблюдаемые при поверхностном травлении металлов. Действительно, на рис. 1, а и б видно, что при травлении полиэтилена высокого давления возникают изолированные области, обладающие геометрически правильными границами раздела.

Размеры таких областей колеблются обычно в пределах от одного до нескольких микрон. Исходя из размеров и формы областей, можно предположить, что они представляют собой сферолитные образования. Однако в отличие от сферолитов, наблюдавшихся в обычных двумерных пленках, в нашем случае такие образования носят объемный характер. Это, очевидно, объясняется тем, что условия, накладываемые двумерным харктером пленок, в этом случае отсутствуют. Поэтому в результате возникают трехмерные образования с правильными границами раздела, наблюдавшиеся на наших фотографиях. На рис. 2, а приведена фотография закаленного полиэтилена высокого давления. При сравнении рис. 2, а и 1, а хорошо видна разница между картинами травления закаленных и отожженных образцов полиэтилена высокого давления. Размеры ограниченных областей, наблюдавшиеся в обоих случаях, резко отличаются друг от

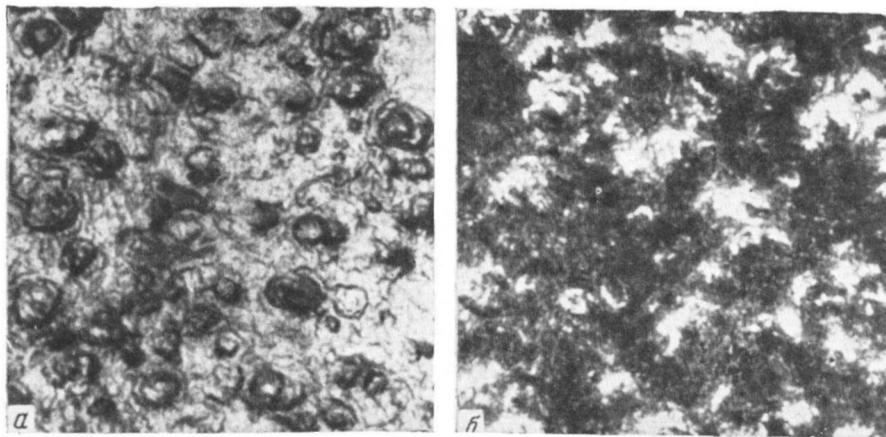


Рис. 1. Микроскопическая картина травления поверхности отожженного полиэтилена на высокого давления: *a* — в светлом поле ($580 \times$); *б* — в темном поле ($580 \times$)

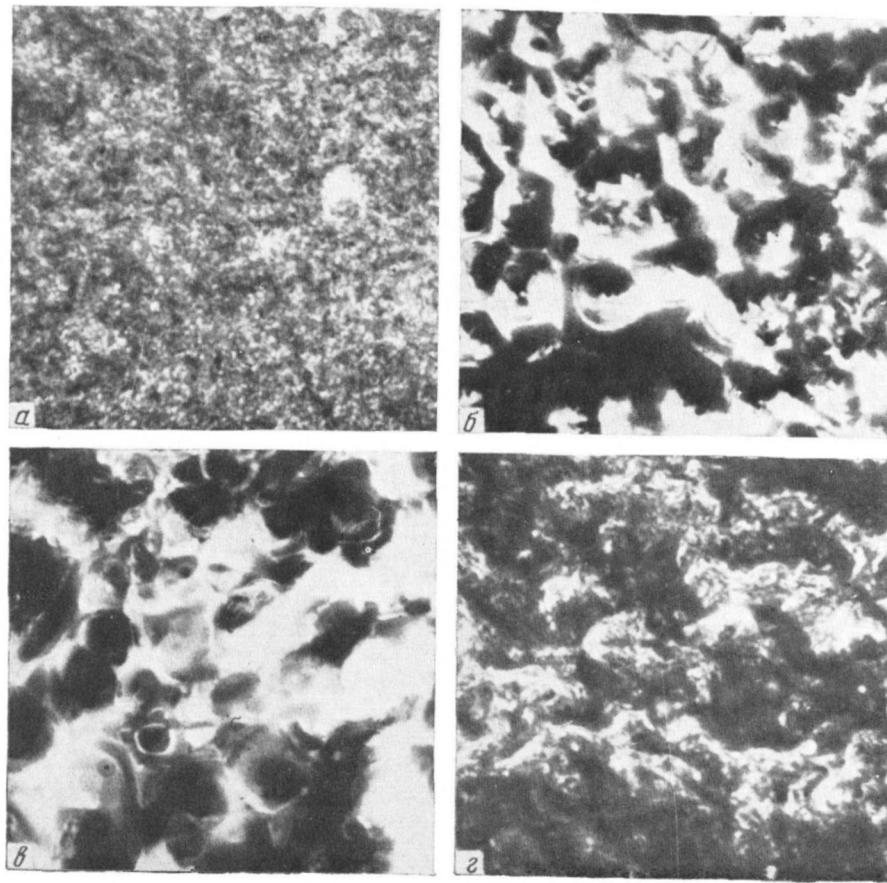


Рис. 2. Микроскопическая картина травления поверхности: *а* — закаленного полиэтилена высокого давления в темном поле ($580 \times$); *б* — отожженного полиэтилена низкого давления в темном поле ($580 \times$); *в* — отожженного изотактического полипропилена в темном поле ($580 \times$); *г* — отожженного поликаапролактама в темном поле ($580 \times$)

друга. Действительно, в случае закаленного полиэтилена размеры этих областей настолько малы, что иногда даже трудно сделать заключение относительно характера их строения. Однако можно предположить, что и в этом случае мы имеем сферолиты небольших размеров, которые не разрешаются в применяемом нами микроскопе. Таким образом, следует еще раз подчеркнуть, что, как и в случае металлов, процесс термической закалки полимеров приводит к уменьшению кристаллических областей, выявляемых при поверхностном травлении исследуемых образцов.

На рис. 2, б приведена фотография, полученная при травлении отожженных образцов полиэтилена низкого давления. В этом случае (в противоположность полиэтилену высокого давления) микроскопические картины травления характеризуются большими размерами и более строгими геометрическими формами. На снимке видны правильные ограниченные области размером до 2 μ и более. Границы между этими областями выражены гораздо более отчетливо, чем в случае полиэтилена высокого давления (рис. 1, а). Это хорошо согласуется с давно изученными фактами влияния разветвленности на процесс кристаллизации полиэтилена высокого и низкого давления [1].

Травление отожженных образцов изотактического полипропилена приводит к появлению картин, напоминающих микроскопические картины травления отожженного полиэтилена низкого давления (рис. 2, в). В этом случае мы наблюдаем изолированные и хорошо ограниченные области, представляющие собой, по всей вероятности, сферолитные структуры.

Наконец, в аналогичных условиях был исследован поликаапролактам. Травление микросрезов поликаапролактама проводили разбавленной уксусной кислотой при комнатной температуре. Такие температурные условия предотвращали вероятность рекристаллизации в процессе травления. На рис. 2, г представлена фотография, полученная с протравленных поверхностей отожженного поликаапролактама.

На фотографиях видно, что травление поликаапролактама приводит к появлению микроскопических картин, обладающих круговой формой. Можно предположить, что наблюдаемые структуры соответствуют сферолитным структурам, которые являются одной из основных морфологических форм, характерных для полиамидов.

Таким образом, применяя метод травления для исследования микроструктуры конденсированных блоков кристаллизующихся полимеров, удалось обнаружить существование морфологических типов, аналогичных хорошо изученным ранее сферолитным структурам. При этом оказалось, что одной из наиболее характерных особенностей микроструктур исследованных полимеров является то обстоятельство, что наблюдаемые кристаллические структуры всегда обладают ярко выраженными границами раздела. Это, в свою очередь, позволяет нам предполагать, что структура кристаллических полимерных блоков весьма напоминает структуру металлов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. F. O. Reding, E. R. Walter, J. Polymer Sci., 38, 141, 1959.

INVESTIGATION OF THE MICROSCOPIC STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS IN LARGE BLOCKS

Li Li-shen, V. A. Kargin

Суммару

Applying the etching method to studies of the macrostructure of condensed blocks of crystallizing polymers, morphological types were revealed, analogous to spherulite structures. One of the most distinguishing characteristics of the macrostructure of the polymers investigated was the presence of clearly defined boundaries. This leads to the assumption that the structure of crystalline polymer blocks resembles very closely that of metals.