

О СПИРАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ ПОЛИЭТИЛЕНА. II

*М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева,
В. А. Кагин*

Из литературных данных известно, что различные кристаллические формы одного и того же полимера — нити, сферолиты, монокристаллы — отличаются друг от друга ориентацией пачек относительно главного направления роста. Известно также, что при формировании как первичных, так и вторичных образований существенную роль играет кинетический фактор. Кинетика структурообразования будет определяться как условиями приготовления образцов (концентрация, температура), так и специфическими свойствами материала. К этим свойствам в первую очередь надо отнести строение молекулярной цепи полимера.

Ранее нами было показано [1], что в полиэтилене низкого давления можно получить при определенных условиях спиральные структуры. Интересно было изучить возможность получения спиральных структур на различных образцах полиэтилена, отличающихся степенью разветвленности молекулярных цепей.

С этой целью были взяты полиэтилен низкого и высокого давления, а также радиационный полиэтилен. Работа проводилась на электронном микроскопе марки УЭМБ-100. Исследовались растворы полиэтилена в ксиоле концентрации 0,1 и 0,01 %. Образцы готовили нанесением кипящего раствора на коллоксилиновую подложку, нагретую до 100—110°.

На рис. 1—5 представлены микрофотографии полиэтилена низкого давления. На рис. 1 ясно видно строение отдельной спирали с утолщениями в местах поворота. Поперечный размер спирали на данном снимке 0,3 μ , но может быть и больше. Длина спирали достигает нескольких десятков, а иногда и сотен микрон. Отдельные спирали могут укладываться в плотный каркас, причем выступ одной спирали входит во впадину другой (рис. 2). Спирали расположены параллельно друг другу. Отрыв спиралей от общей массы осуществляется по длине, практически без разрушения отдельных спиралей. При разбавлении растворов полиэтилена удается получить одновременно несколько кристаллических форм полимера (рис. 3—5). На рис. 3 спирали существуют с образованиями типа сферолитов. Внешняя огранка последних различна, хотя преимущественно они имеют овальную форму. Внутри каждого из них отчетливо виден центр кристаллизации.

Наряду со спиральными структурами имеются и пластинчатые образования (рис. 4); пластины достигают размеров от 0,3 до 3 μ (образец был оттенен палладием). Можно наблюдать, как более утолщенный отрезок спиралей переходит в плоскость. Эта картина перехода еще более отчетливо наблюдается на рис. 5, где практически почти все утолщенные части спиралей переросли в плоскости и только на отдельных участках спирали сохранились.

На рис. 4, как и на рис. 2, хорошо видно разрушение ленты, образованной из спиралей. Отделяющаяся спираль сама не разрушается. Отдельная спираль довольно быстро может разрушаться под электронным пучком.

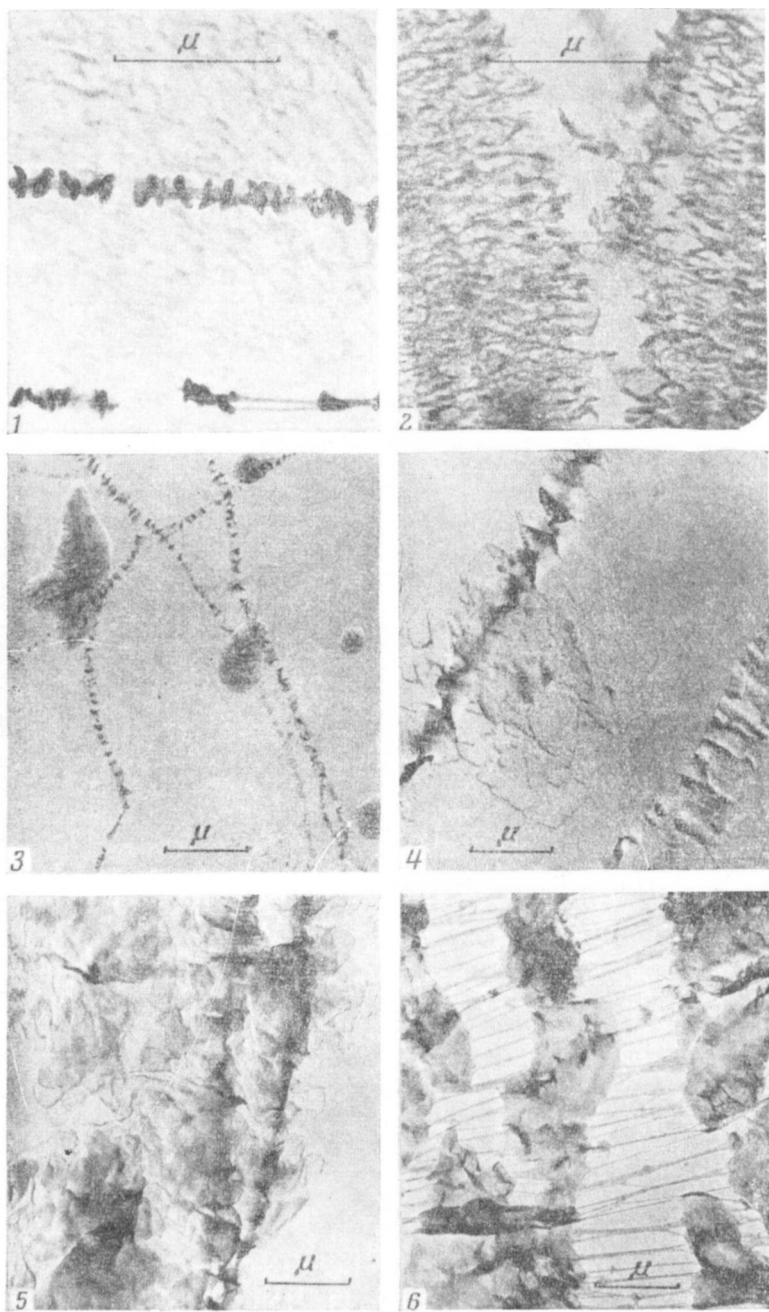


Рис. 1, 2. Полиэтилен низкого давления ($24000\times$)
 Рис. 3, 4. Полиэтилен низкого давления (оттенен палладием) ($11000\times$)
 Рис. 5, 6. Полиэтилен низкого давления ($11000\times$)

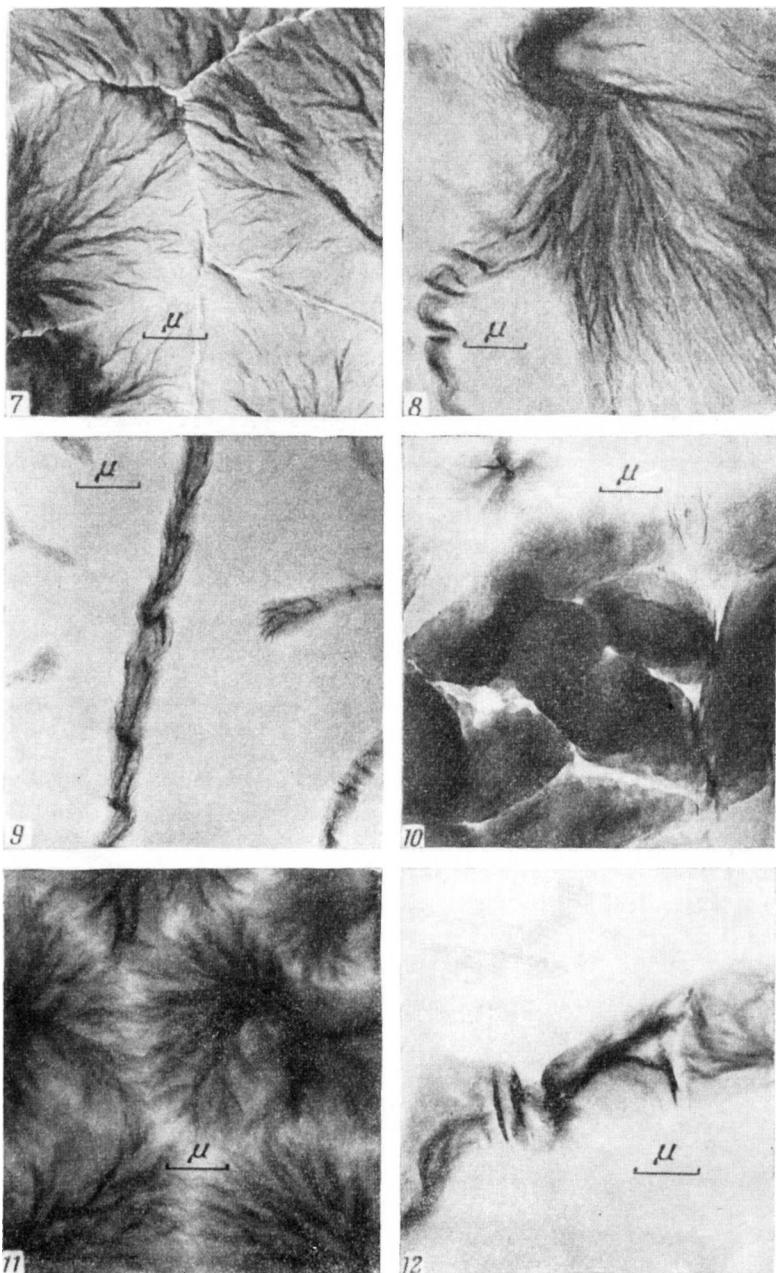


Рис. 7, 8, 9, 10. Радиационный полиэтилен ($8000\times$)
Рис. 11, 12. Полиэтилен высокого давления ($8000\times$)

(рис. 1). Более выпрямленные части спирали или рвутся, или вытягиваются, при этом ясно выделяются фибрillы, образующие спираль.

Аналогичные нитевидные образования возникают при растяжении кристаллов или отдельных плоскостей (рис. 6); нити имеют самый различный диаметр от 0,02 до 0,3 μ . Кристаллы при этом деформируются.

Таким образом, полиэтилен низкого давления с большой степенью регулярности цепи дает преимущественно спиральные структуры, образующие широкие ленты и, возможно, даже пленку из параллельно расположенных спиралей, разрушение которых происходит по длине спирали. Наряду со спиральными образуются плоскости и плохо выраженные сферолиты.

Полиэтилен высокого давления и радиационный полиэтилен имеют иной характер структурообразования.

Образцы радиационного полиэтилена, приготовленные в тех же условиях, что и образцы полиэтилена низкого давления, дают в электронном микроскопе картину ярко выраженных сферолитов.

На рис. 7 видны сферолиты с отчетливо обозначенными границами раздела.

В работе Козлова, Бакеева, Ли Пан-тунна и Кафтановой [2] авторам удалось при разрушении сферолита выделить один из его структурных элементов — ленту. На рис. 8 видна отдельная лента, которая не успела уложитьсь в структуру сферолита. Следовательно, лентообразные структуры можно наблюдать не только в процессе разрушения сферолита, но и при детальном изучении процесса структурообразования.

Лентообразные структуры могут существовать отдельно, и не собираясь в сферолиты (рис. 9), но на рис. 8 видно, как отдельная лента укладывается в образование типа сферолита.

При нанесении раствора радиационного полиэтилена концентрации 0,01 на сетки, нагретые ниже 100°, получаются лепестки различной формы (рис. 10). Полиэтилен высокого давления, который по характеру строения полимерной цепи близок к радиационному полиэтилену и существенно отличается от полиэтилена низкого давления регулярностью цепи, естественно должен иметь характер структурообразования, близкий к радиационному полиэтилену.

Действительно, полиэтилен высокого давления, приготовленный в тех же условиях, что и радиационный полиэтилен, дает в электронном микроскопе картину сферолитов и отдельных лент (рис. 11 и 12).

На рис. 11 представлена картина сферолитов, имеющих границу раздела. Эта картина совершенно аналогична картине радиационного полиэтилена (рис. 7).

Лентообразные структуры полиэтилена высокого давления (рис. 12) также аналогичны подобным структурам радиационного полиэтилена, приведенным на рис. 9. Но пластинчатых образований в случае полиэтилена высокого давления, как дано на рис. 10, нам получить не удалось.

Таким образом, полиэтилен низкого давления с чрезвычайно малой разветвленностью цепи дает спиральные и пластинчатые структуры.

В полиэтилене высокого давления и радиационном полиэтилене возникают преимущественно структуры типа сферолитов. По-видимому, регулярность молекулярных цепей играет существенную роль в процессе структурообразования полимеров.

Считаем приятным долгом выразить благодарность А. Д. Абкину, П. М. Хомиковскому и Н. В. Маклецовой за предоставление образцов радиационного полиэтилена.

Выводы

1. Исследованы процессы структурообразования в полиэтиленах, полученных различными методами.

2. Показано, что характер структурообразования полиэтилена низкого

давления отличается от полиэтилена высокого давления и радиационного полиэтилена.

3. Показано, что регулярность молекулярных цепей играет существенную роль в процессе структурообразования полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
23 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Я. Берестнева, М. Б. Константинопольская, В. А. Каргин, Высокомолекуляр. соед., 2, 1715, 1960.
2. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Л. Пантун, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.

HELICAL STRUCTURES OF POLYETHYLENE. II

*M. B. Konstantinopolskaya, Z. Ya. Berestneva,
V. A. Kargin*

S u m m a r y

The nature of structuration of low and high pressure and radiation polyethylene has been examined. It has been shown that regularity of the molecular chains plays an important part in the formation of the polymer structure.