

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ
СВОЙСТВАМИ И ХАРАКТЕРОМ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР
В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ**

**II. МИКРОФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СФЕРОЛИТНОЙ
СТРУКТУРЫ ПОЛИАМИДА 68 В БЛОКЕ**

A. B. Ермолина, Л. А. Игонин, В. А. Каргин

Структурные исследования последних лет в области полимеров существенным образом изменили существовавшие ранее представления о строении этих веществ. Страна схема строения полимеров, как система перепутанных макромолекулярных цепей, созданная на основе косвенных заключений, не нашла подтверждения в последних исследованиях ряда авторов. Согласно этим экспериментальным данным установлено, что полимеры представляют собой высокоупорядоченную систему макромолекулярных цепей, которые, агрегируясь друг с другом, образуют достаточно упорядоченные роевые образования, имеющие формы пачек. Наряду с пачками в полимерах наблюдаются и глобуллярные образования, представляющие собой наименее упорядоченную часть материала [1—9].

В регулярно построенных полимерах процесс упорядочения структуры не ограничивается формированием пачек, а идет значительно дальше с образованием более совершенных вторичных форм. Эти полимеры, кристаллизуясь, способны давать самые разнообразные надмолекулярные образования, характер которых определяется не только природой, но и условиями получения исследуемого образца.

К настоящему времени имеется большое количество исследований, посвященных изучению морфологии полимеров и описано большое разнообразие структурных форм, которые в них реализуются. Многие из этих исследований посвящены изучению сферолитной структуры [2, 4, 6, 7, 9]. В ряде полимеров обнаружены наиболее совершенные формы упорядочения структурных элементов — единичные кристаллы [3, 8—10]. Но большинство из известных работ, посвященных изучению морфологии кристаллизующихся полимеров, носят теоретический характер и не касаются проблем связи между структурой полимеров и их техническими свойствами.

Подавляющее число структурных исследований выполнено на специально приготовленных из растворов образцах-пленках, в которых образование той или иной вторичной структуры зависит не только от природы полимера, но и многих других побочных факторов, таких как выбор растворителя, условия кристаллизации, концентрация исходного раствора. Процессы формирования вторичных структур в таких образцах происходят не в объеме, а в двумерном пространстве, и полученная морфологическая картина не воспроизводит реальной модели строения полимера. Однако хорошо известно, что особенности строения полимеров оказывают большое влияние на многие физико-механические свойства этих материалов. Это необходимо учитывать при формовке изделий и их эксплуатации.

В настоящей работе была сделана попытка исследовать морфологию вторичной кристаллической структуры полимера в естественном конденсированном состоянии, в условиях его технологической переработки и

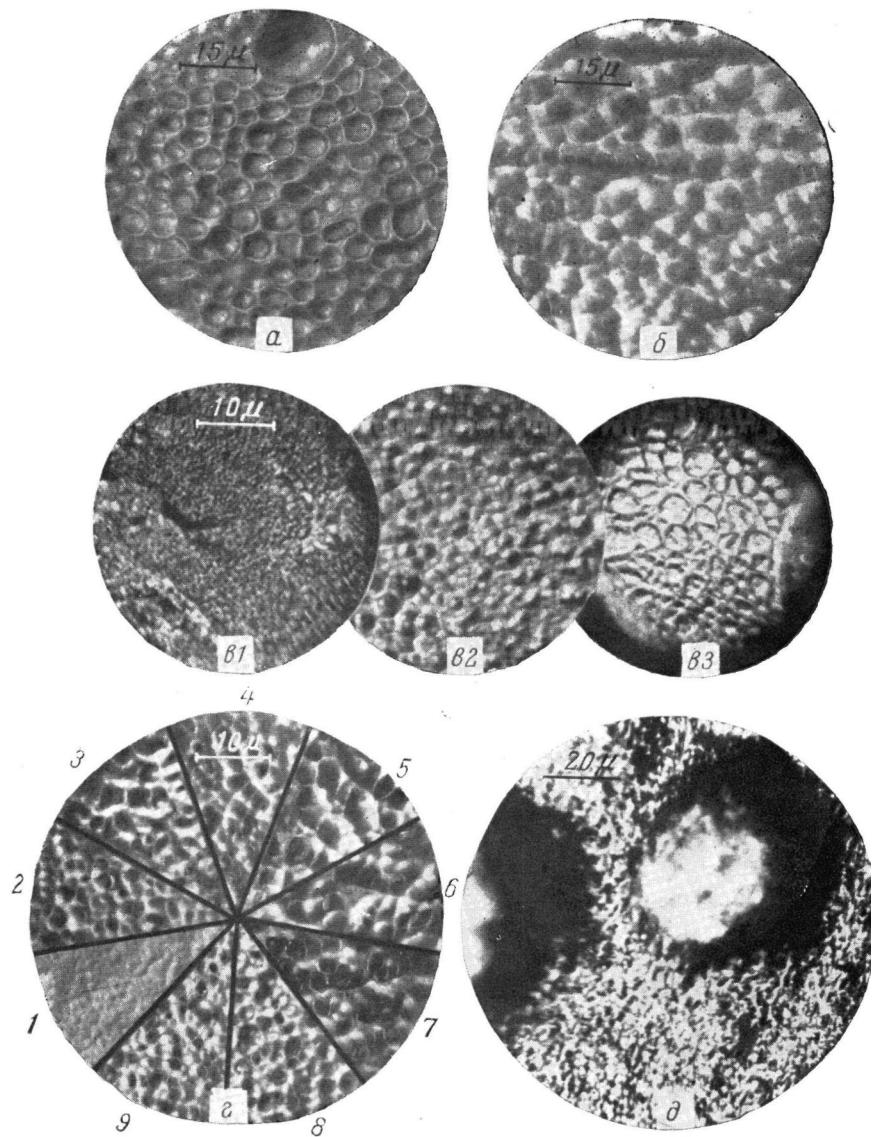


Рис. 1. Микрофотографии травленого среза: *а* — полиамидного бруска ($700\times$); *б* — с линейным расположением сферолитов ($700\times$); *в* — по диагональной плоскости полиамидного бруска ($1000\times$), термообработанного при 150° в течение: *1* — исходный после литья; *2* — 30 мин.; *3* — 2 часа; *4* — 4 часа; *5* — 8 час.; *6* — 10 час.; *7* — 16 час.; *8* — 20 час.; *9* — 24 часа; *δ* — полиамидного бруска по истечении 6 месяцев после литья ($500\times$)

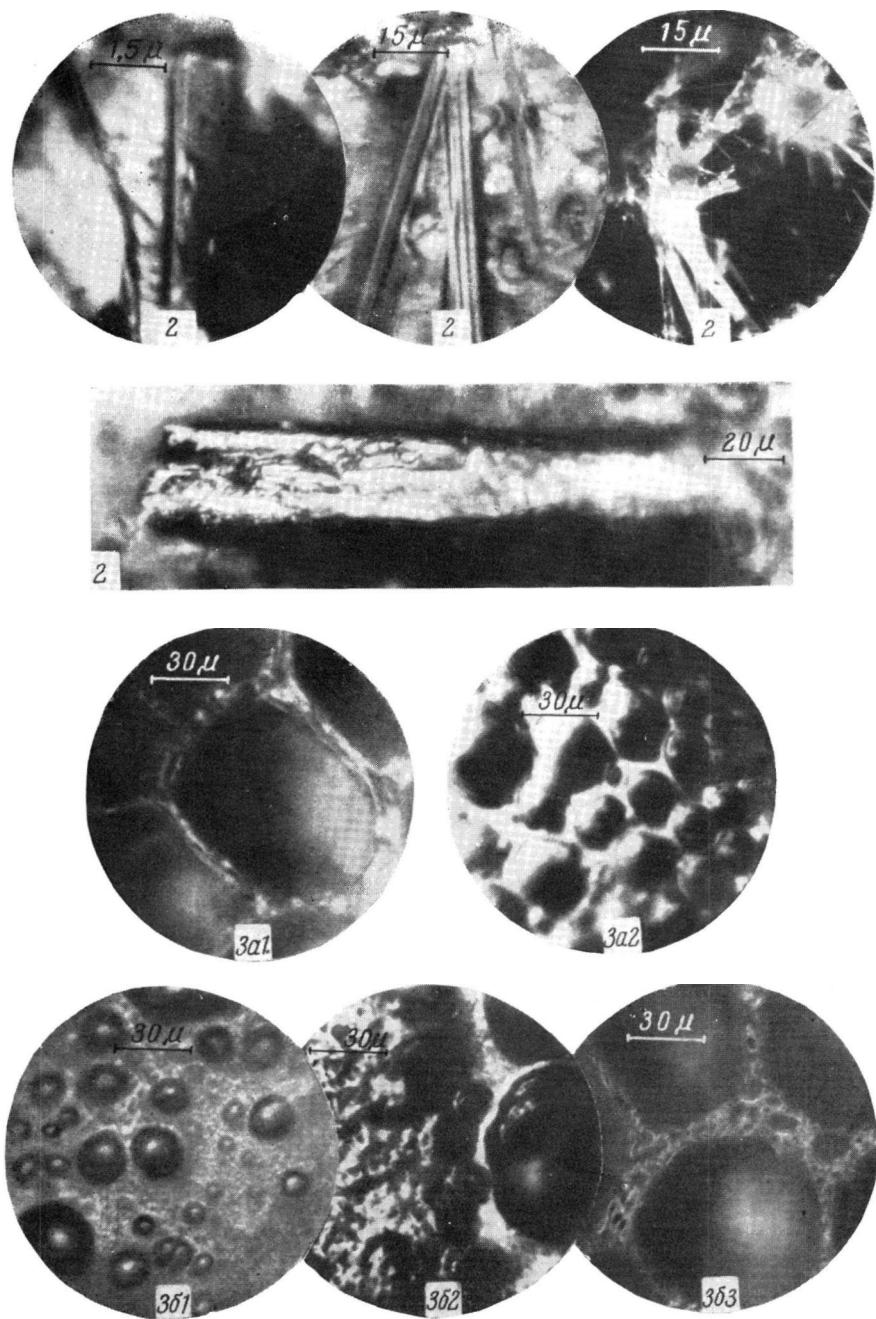


Рис. 2. Единичные кристаллы в полиамиде

Рис. 3. Микрофотографии: а — травленых срезов с бруска, подвергнутого изгибу (500 \times); б — травленых срезов полиамидного образца, подвергнутого растяжению (500 \times):

1 — область «шейки»; 2 — переходная область от образца к «шейке»; 3 — широкая часть «лопатки»

эксплуатации. Исходным образцом являлся весьма распространенный в технике полиамидный материал — промышленная смола 68 (полигексаметиленсебацинамид). Известно, что этот полимер хорошо кристаллизуется из растворов и расплавов с образованием вторичных структур [11]. Исследовали образцы в виде брусков $4 \times 6 \times 55$ мм, отлитые из расплава под давлением на литьевой машине ЛМ-3 при обычных технологических режимах литья.

Для исследования морфологии вторичной структуры смолы 68 был использован метод травления шлифованных срезов с образцов, использовавшийся в работах [1, 6, 4]. Он позволяет отделить часть образца, застекаллизованную в ту или иную вторичную структуру, от его аморфной фазы и выявить геометрию элементов вторичной структуры. Для травления использовали трикрезол и разбавленную серную кислоту. Перед травлением образцы полировали вручную вначале на корундовом камне, а затем на тонком сукне до получения зеркальной поверхности без видимых глазом дефектов. На отполированную поверхность среза наносили тонкий слой растворителя, который через определенное время смывали водой вместе с растворенной частью материала.

Фотографирование морфологических картин, выявленных травлением, производили на металлографическом микроскопе МИМ-8М в светлом поле. Этим методом была исследована структура полиамидных образцов непосредственно после литья и по истечении длительного срока, термообработанных при разных условиях и подвергнутых деформации.

Во всех этих случаях преимущественной формой кристаллизации была сферолитная структура, в отдельных случаях наблюдались и единичные кристаллы.

Микрофотография на рис. 1, а воспроизводит протравленный крезолом шлиф полиамидного бруска. Уже по истечении небольшого промежутка времени после остывания расплава вся масса полимера полностью закристаллизовалась в сферолиты макроскопического размера. На рис. 1, б представлены микрофотографии травленого среза по диагональной плоскости полиамидного бруска, из которых видно, что величина сферолитных образований неодинакова по всему объему бруска и зависит от температурных условий охлаждения различных слоев материала. Их размер определяется, как и в случае кристаллов низкомолекулярных веществ, соотношением между скоростью возникновения зародышей сферолитов и скоростью их роста. В поверхностном слое, закаленном соприкосновением с холодными стенками пресс-формы, фиксируются только что успевшие возникнуть центры кристаллизации, которые отчетливо видны как отдельные зародыши в поле микроскопа. В более глубоких срезах, где при остывании расплава некоторое время материал оставался подвижным и кинетические условия кристаллизации более благоприятны, были обнаружены сферолиты большей величины, порядка 1—2 μ . Поскольку размеры сферолитов возрастают в процессе кристаллизации, то равномерное во всех направлениях развитие их приостанавливается вследствие взаимного контакта. Поэтому наряду с образованиями сферы с правильной геометрией наблюдаются агрегаты чисто случайных форм.

Во многих случаях в поле зрения микроскопа наблюдались линейные образования, представлявшие собой цепочки регулярно расположенных сферолитов (рис. 1, в). Особенности всех этих структур, выявленных травлением, позволяют провести известную аналогию со структурой металлов. В полимерных блоках, так же как и в металлах, структуры закаленных и отожженных слоев различаются величиной элементов вторичной структуры. Как и в случае металлов, можно полагать, что многие физико-механические свойства полимеров будут существенным образом зависеть от макроструктуры. Можно ожидать, что в формировании физико-механических свойств полимеров важную роль будут играть такие факторы как величина и тонкая структура сферолита, характер поверхностей раздела

между ними, а также присутствие и особенности распределения низкомолекулярных примесей. Некоторые из этих факторов были рассмотрены в работе [12] на примере этого же полиамида.

Как и в металлах, вторичная структура полимера под влиянием различных воздействий способна к перекристаллизации. К таким явлениям приводит, например, прогревание его в среде инертных (силиконовых) масел при высоких температурах. На одних и тех же образцах удалось проследить кинетику изменений в сферолитной структуре полиамида при 150 и 190° в промежутках времени от 30 мин. до 30 час.

Микрофотографии на рис. 1, *г* воспроизводят картину перекристаллизации одного образца, прогреваемого при 150°. Как видно из этих данных, непродолжительная термическая обработка приводит к перекристаллизации, сопровождающейся возрастанием средних размеров сферолитов почти в 5–6 раз. Более длительное нагревание приводит к обратным явлениям — разрушению сферолитов, которые постепенно уменьшаются в размерах, и при нагревании в течение 30 час. картин, типичных для сферолитных структур, обнаружить не удалось. Все эти явления с повышением температуры проходят быстрее. Так, например, максимального размера сферолиты достигают через 10 час. при 150°, и через 6 час. при 190°. При перекристаллизации во вторичной структуре полиамида под действием высоких температур максимальный размер сферолитов, как было выяснено, равнялся в среднем 5–7 мк. Значительно большие размеры сферолитов наблюдались в результате самопроизвольной перекристаллизации, которая протекает при комнатной температуре, но в течение очень длительного времени (рис. 1, *д*).

При образовании таких макроскопических структур приобретают существенную роль кинетические факторы, т. е. эти явления связаны с большими временами релаксации. Это обстоятельство приводит к тому, что в полимерах при благоприятных условиях со временем возможно возникновение и более совершенных, чем сферолиты, кристаллических форм вторичных структур, а именно монокристаллов.

Если сферолиты возникают в полимере непосредственно после остывания расплава, то для образования монокристаллов необходимы всегда большие периоды времени. Действительно, единичные кристаллы наблюдались только в образцах по истечении нескольких месяцев после литья (рис. 2).

Размеры таких монокристаллов значительны и уже при небольших увеличениях оптического микроскопа хорошо различимо их правильное ограничение.

Особенностью роста полимерных монокристаллов является наблюдаемое в них явление полиморфизма. В ряде случаев, наряду с обычными формами кристаллов, обнаруживались комплексы из правильно ограниченных элементов, которые развиваются в разных направлениях из единичного ядра. Причиной возникновения полиморфизма в полимерах является, очевидно, образование в полимере различных структурных промежуточных модификаций и сложный механизм роста монокристаллов из этих разнообразных структурных форм. Интересные явления перекристаллизации были обнаружены в образцах, подвергнутых действию различных деформаций. Стандартные бруски на 1–1,5 мин. погружали в горячее силиконовое масло, нагретое до 120°, и затем быстро подвергали изгибу. Изучение под микроскопом срезов с этих образцов показало, что их структура существенно отличается от структуры исходных образцов. Изгибу подвергали образцы по истечении 4 месяцев хранения после литья, с достаточно крупными сферолитами размером порядка 30 мк. Деформация образца приводила к резкому изменению всей вторичной структуры.

Если в поле зрения микрофотографии полимера от исходного образца наблюдалось лишь 1–2 сферолита сравнительно однородных по размеру,

то после деформации картина существенно менялась (рис. 3, а). Самые крупные сферолиты, значительно превышающие по размеру сферолиты в исходном состоянии, наблюдались в вершине «скобки», которая получалась после изгиба бруска (рис. 3, а, 1). Изменение сферолитов по размеру было вполне симметричным по обе стороны от этой вершины. При этом по мере удаления от вершины «скобки» размер сферолитов уменьшался (рис. 3, а, 2). Такая резкая перекристаллизация в полимере под действием внешних сил протекала очень быстро.

Аналогичное резкое изменение во вторичной структуре было обнаружено в результате растяжения (рис. 3, б). Из стандартных брусков были изготовлены «лопатки», обычно используемые для определения механических свойств. Эти образцы так же, как и в предыдущем опыте, растягивали при 120°. Микроскопическое изучение вторичной структуры растянутого полиамида показало, что уменьшение размера сферолитов происходит только в области «шейки». Однако и в других частях деформированного образца наблюдалось изменение сферолитной структуры. Это особенно наглядно видно на рис. 3, б, 2, где показана область перехода образца в «шейку».

Таким образом, впервые установлено, что характер надмолекулярных структур под действием деформирующих напряжений претерпевает резкие изменения. Эти изменения при температурах значительно более низких, чем температура фазового превращения, протекают практически мгновенно. Это свидетельствует о том, что процесс изменения характера надмолекулярных структур под действием напряжений, очевидно, не связан с молекулярными перегруппировками, которые, как известно, протекают с большими временами релаксации. Элементы вторичных структур отличаются значительно большей лабильностью, что связано с быстрым протеканием процессов перекристаллизации в сферолитах.

Выводы

1. Методом травления изучены особенности вторичной структуры полиамида 68 в зависимости от режимов термообработки полимера в блоке.

2. Показано, что характер надмолекулярных образований в полиамиде 68 резко меняется в зависимости от режимов охлаждения расплава, термообработки и деформирования полимера.

3. Высказано предположение, что, как и в случае металлов, в формировании физико-механических свойств полимеров важную роль играют размеры и тонкая структура сферолитов, характер поверхности раздела между ними, присутствие и особенности распределения низкомолекулярных примесей.

4. Впервые обнаружено, что под действием деформирующих напряжений характер вторичных структур претерпевает резкие изменения, которые протекают практически мгновенно.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
7 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
3. П. В. Козлов, Ли Пан-тун, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., 1, 1848, 1959.
4. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Высокомолек. соед., 1, 918, 1959.
5. П. В. Козлов, Н. Ф. Бакеев, Ли Пан-тун, А. С. Кафтанова, Высокомолек. соед., 2, 421, 1960.
6. П. В. Козлов, М. И. Иовлева, Ли Пан-тун, Высокомолек. соед., 2, 284, 1960.
7. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.

8. В. А. Ка́ргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Т. С. Очаповская, Высокомолек. соед., 2, 1280, 1960.
9. А. Келлер, Сб. Химия и технол. полимеров, № 7, 3, 1959.
10. В. А. Ка́ргин, С. Я. Мирлика, В. А. Кабанов, Г. А. Михелева, Высокомолек. соед., 3, 139, 1961.
11. A. Keller, J. Polymer Sci., 36, 361, 1959.
12. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, И. И. Фарберова, К. Н. Власова, Докл. АН СССР, 138, 614, 1961.

**RELATION BETWEEN PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES AND THE NATURE
OF SECONDARY STRUCTURES IN CRYSTALLIZABLE POLYMERS.**

**II. PHOTOMICROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE SPHERULITE
STRUCTURE OF POLYAMIDE 68 IN BULK**

A. V. Ermolina, L. A. Igonin, V. A. Kargin

S u m m a r y

The morphology of the secondary structures in polyhexamethylenesbacamide (polyamide 68) has been investigated by etching sections and obtaining photographs on a metallographic microscope. It has been shown that polyamide 68 crystallizes predominantly in the spherulite form, but isolated crystals are observed in some cases. The secondary structures greatly depend upon the cooling conditions of the melt, and upon the thermal treatment and the deformation of the polyamide. The secondary structures change sharply and practically instantaneously under stresses, bearing witness to considerable mobility of their elements.