

УДК 678.01 : 53

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер

В настоящее время приобретает большое значение изучение надмолекулярной структуры полимеров, т. е. гетерогенности их строения, связанной с наличием в объеме полимера областей, размерами в десятки и сотни ангстрем с разной степенью упорядоченности молекул в них. Можно думать, что надмолекулярная структура в значительной мере определяет многие физико-химические свойства полимеров.

Одним из методов исследования таких структур является изучение поверхности скола полимеров при помощи электронного микроскопа. Данный метод, примененный в работах [1, 2] и использованный в предыдущей статье авторов [3], позволяет получить определенные сведения о структурных особенностях строения блоков полимеров.

В настоящей работе исследована надмолекулярная структура следующих кристаллизующихся полимеров: капрона (поликаапропида), полиэтилена и лавсана (полиэтилентерефталата). Были исследованы неориентированные и ориентированные блоки взятых полимеров.

Неориентированные и одноосно растянутые блоки полимеров в виде пластины толщиной в 2–5 мкм раскалывали в жидким азоте. Раскалывание ориентированных полимеров производили в направлении растяжения образца. Раскалывание осуществляли клиновидным ножом, скользящим по направляющим до упора, установленного так, что при ударе нож входил в образец лишь на небольшую глубину, зарождая трещину, которая затем распространялась на весь образец. Поверхность скола представляла собой результат прорастания трещины, выбирающей при своем развитии «слабые» места в объеме полимера.

На полученную поверхность скола распылением в вакууме наносили бесструктурные платино-кварцевые реплики, обладающие высокой (порядка 15–20 Å) разрешающей способностью в передаче деталей рельефа поверхности [4]. Наныление реплик на сколы неориентированных образцов производили под прямым углом к поверхности, а для ориентированных — под углом в 45° к поверхности скола и перпендикулярно оси растяжения образца.

Реплики отделяли от полимера при помощи желатины, которую затем удаляли путем гидролиза в 10%-ном водном растворе роданистого аммония при комнатной температуре. Продукты гидролиза тщательно отмывали в дистиллированной воде. Выловленные на гальванические сетки или микросетки [5] реплики исследовали в электронном микроскопе JEM-5Y при электронно-оптических увеличениях от 5000 до 20 000.

Ниже приводятся результаты наблюдения поверхностей сколов трех исследованных полимеров.

1. Капрон. Снимок поверхности скола неориентированного образца представлен на рис. 1, а.

На снимке можно видеть, что рельеф поверхности скола имеет хаотический, неупорядоченный характер. Неровности этой поверхности имеют вид складок.

После ориентирования (растяжения) капрона, которое производилось при комнатной температуре до удлинения в 2,5 раза, вид скола заметно меняется (рис. 1, б). Рельеф поверхности приобретает упорядоченный характер: наблюдаются удлиненные образования, параллельные друг другу, которые, как показали опыты, направлены вдоль оси растяжения образца. Приемы установления ориентации наблюдаемых образований, основанные на использовании косого напыления реплик, описаны в работе [3].

Поперечный размер данных деталей рельефа, как можно видеть из снимка, равен примерно 1000 \AA ; длина их значительно больше.

2. Полиэтилен. Изучался полиэтилен высокого давления. На рис. 2, а представлен снимок поверхности скола исходного образца. Рельеф здесь также хаотический; вид неровностей несколько иной, чем у капрона: они имеют скорее «глыбообразную» форму. Средние линейные размеры их — порядка нескольких тысяч \AA . Обращают на себя внимание отдельные шаровидные образования диаметром $\sim 1000 \text{ \AA}$.

Растяжение полиэтилена (при комнатной температуре до удлинения в 5 раз) также создает ориентированную структуру рельефа скола, направленную вдоль оси растяжения (рис. 2, б). На снимке можно видеть, что удлиненные образования имеют своеобразный «бусоподобный» характер: вдоль их осей располагаются «шарики», близкие по размерам тем, которые отмечались на снимке полимера в исходном состоянии.

3. Лавсан. Снимок поверхности скола неориентированного образца (рис. 3, а) близок по характеру и масштабу деталей снимку неориентированного полиэтилена. Можно лишь отметить большую насыщенность рельефа шаровидными образованиями. Растяжение образцов лавсана производилось при 150° до удлинения в 4,5 раза. Снимок поверхности скола ориентированного образца (рис. 3, б) также сходен со снимком ориентированного полиэтилена, но «бусовидность» образований, идущих вдоль оси растяжения, еще более ярко выражена.

Электронномикроскопические снимки сколов трех исследованных полимеров демонстрируют в основных чертах общую картину: наблюдается неровный рельеф поверхности скола, причем в неориентированных образцах расположение деталей рельефа носит хаотический характер, а после растяжения полимеров рельеф упорядочивается: удлиненные образования «выстраиваются» вдоль оси ориентации образцов.

При обсуждении результатов наблюдений мы исходим из того, что рельеф поверхности скола полимеров отражает их внутреннее строение, надмолекулярную структуру, т. е. связан с наличием в объеме полимера областей с известной упорядоченностью молекул. Результаты изучения строения полимеров разными методами: оптическими, рентгеновскими, сорбционными, электронномикроскопическими, выявляют существование различного типа элементов надмолекулярной структуры: сферолиты, фибриллы, кристаллиты, мицеллы, пачки и др. [6—10]. Сравнительно подробно изучены кристаллические полимеры в ориентированном состоянии, для которых превалирует представление о фибриллярном строении [9, 11], хотя и здесь еще картина строения полимеров далеко не ясна.

Первые, весьма немногочисленные работы по изучению сколов полимеров (что, по-видимому, связано с определенной сложностью методики: реплики и т. д.), показывают, что этот метод действительно «проявляет» детали надмолекулярной структуры. Совпадение наблюдаемых на поверхности скола ступенек с большими периодами в тефлоне [2], близкое значение размеров «волокноподобных» образований на сколе лавсана с фибриллами, наблюдаемыми при микроизмельчении в электронном ми-

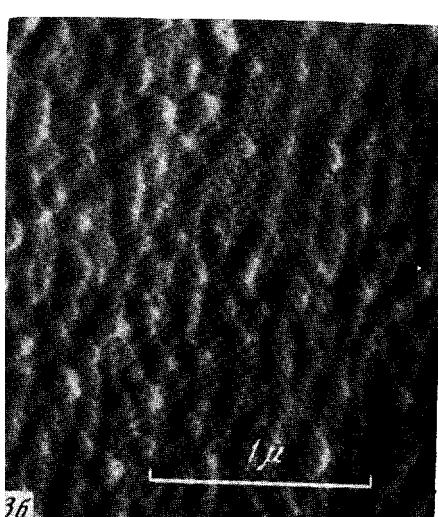
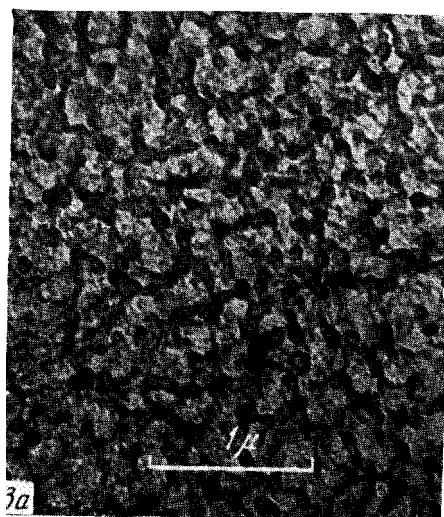
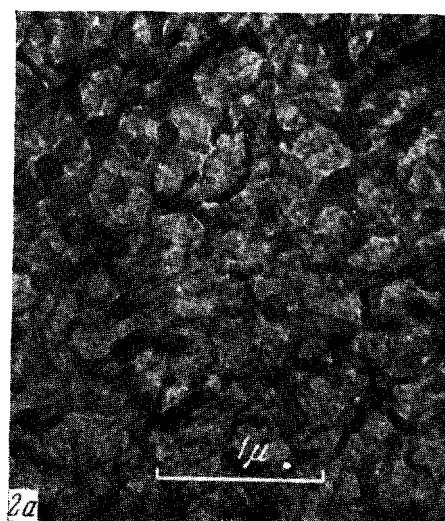
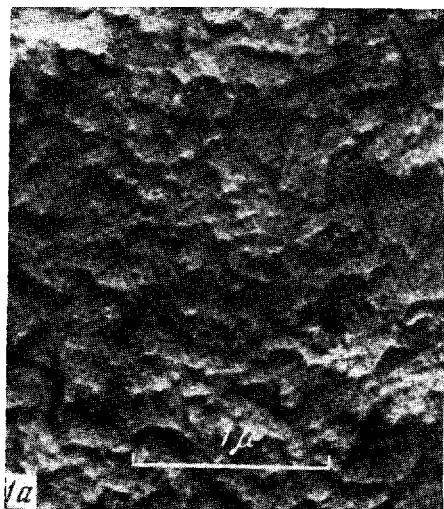


Рис. 1а, б; 2а, б; 3а, б

кроскопе [1], независимость вида рельефа скола от способа раскалывания образца[3] — все это позволяет рассчитывать на успешное применение данного метода для изучения строения полимеров.

На основании полученных в данной работе снимков поверхности скола исследованных нами полимеров можно попытаться сделать некоторые заключения о их структуре.

Наблюдаемые неровности рельефа скола неориентированных полимеров (рис. 1, а, 2, а, 3, а) указывают на гетерогенность строения данных полимеров уже в исходном состоянии. Под гетерогенностью в этом случае следует понимать наличие в объеме областей с линейными размерами около тысячи Å, на границах которых межмолекулярные связи слабее, чем внутри. В связи с этим можно считать, что сколообразующая трещина распространяется по «слабым» местам, выявляя на поверхности скола контуры надмолекулярной структуры.

«Волокнистый» вид поверхности скола ориентированных полимеров (рис. 1, б, 2, б, 3 б) отвечает, как можно думать, их фибриллярному строению [9, 11], т. е. наблюдаемый рельеф скола отражает такое состояние полимера, когда его объем состоит из ориентированных удлиненных образований — фибрилл, с поперечными размерами ~ 1000 Å. Бусоподобный характер фибрилл, т. е. природа наблюдавшихся шаровидных образований, в настоящее время исследуется. Отметим, что сходные бусовидные фибриллы наблюдались в работе [12] на каучуке.

Рентгенограммы изученных в настоящей работе полимеров, находящихся в ориентированном состоянии, демонстрируют четкую текстуру, анализ которой позволяет утверждать, что оси цепных молекул располагаются преимущественно вдоль направления ориентации образцов. Таким образом, в данных ориентированных полимерах существует упорядоченность в расположении деталей строения как на молекулярном уровне (относительно отдельных цепных молекул), так и на надмолекулярном (для фибрилл). Оценка «ширины» фибрилл из контура рентгеновских линий по нашим измерениям и из работ [8, 13] приводит к значениям порядка 100—200 Å, т. е. меньшим, чем наблюдается в электронном микроскопе. Означает ли это, что метод скола не проявляет самых тонких фибриллярных деталей, или, что требуется более осторожно подходить к анализу рентгеновских данных — покажут дальнейшие исследования. Здесь же окажется полезным привлечение результатов электронномикроскопических исследований микроизмельчения полимеров.

Важный вопрос о том, в какой мере фибриллярное строение ориентированного полимера подготовлено его надмолекулярной структурой в исходном состоянии, затрагивает ли процесс ориентации только изменение формы элементов этой структуры или вызывает серьезную внутреннюю перестройку, остается пока невыясненным. Здесь можно отметить, что отдельные детали исходной структуры — шаровидные образования (полиэтилен, лавсан) «переходят» в ориентированную структуру. Это позволяет предполагать, что в определенной степени фибриллярная структура ориентированных полимеров уже подготовлена их исходной структурой.

Авторы выражают искреннюю признательность С. Н. Журкову за руководство и постоянное внимание к работе.

Выводы

В работе приводятся результаты исследования методом электронной микроскопии структуры поверхностей скола образцов трех кристаллизующихся полимеров: капрона (поликаапролактам), полиэтилена и лавсана (полиэтилентерефталат), в неориентированном и ориентированном-растяжением состояниях. Наблюдения проводились на платино-кварцевых репликах, снятых с поверхности сколов. Обнаружена гетерогенность

строения полимеров в обоих состояниях. В неориентированных образцах элементы надмолекулярной структуры с размерами в 1000—2000 Å расположены хаотически. В одноосно растянутых образцах наблюдается фибрillярное строение полимеров, ориентированное вдоль оси растяжения образцов. Поперечные размеры фибрillоподобных образований ~1000 Å. В ориентированных полиэтилене и лавсане указанные образования имеют характерный «бусоподобный» вид.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию
26 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Cobbold, R. de P. Daubeny, K. Deutsch, P. Markey, *Nature*, **172**, 806, 1953.
2. C. W. Bunn, A. I. Cobbold, K. P. Palmer, *J. Polymer Sci.*, **28**, 365, 1958.
- (3) С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуткер, Высокомолек. соед., **4**, 282, 1962.
4. В. А. Марихин, Заводск. лабор., **29**, 973, 1963.
5. В. А. Марихин, Л. П. Романкова, Заводск. лабор., **29**, 975, 1963.
6. A. Keller, *Makromolek. Chem.*, **34**, 1, 1959.
7. L. B. Morgan, *J. Appl. Chem.*, **4**, 161, 1954.
8. W. O. Stattton, G. M. Goodard, *J. Appl. Phys.*, **28**, 1111, 1957.
9. K. Hess, *Chimie et industrie*, **80**, 129, 1958.
10. В. А. Каггин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 131, 1957.
11. W. O. Stattton, *J. Polymer Sci.*, **41**, 143, 1959.
- (12) Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, ГНТИ, М.—Л., 1947.
13. K. Katayama, *J. Phys. Soc., Japan*, **16**, 462, 1961.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS

V. A. Marikhin, L. P. Romankova, A. I. Slutsker

Summary

This paper reports the results of an electron microscopic study into the structure of the cleavage surfaces of three crystalline polymer specimens: capron (polycaprolactam), polyethylene and lavsan (polyethyleneterephthalate) both in the oriented and non-oriented states. Observations were made on platinoquartz replicas of the cleavage surfaces. The polymers were found to be of heterogeneous structure in both states. In the non-oriented specimens the supermolecular structural elements, 1—2 thousand Å in size, are in a chaotic arrangement. In uniaxially stretched specimens a fibrillar structure is observed, oriented along the stretch axis. The cross sections of the fibrillarlike formations are about 1000 Å. In oriented polyethylene and lavsan these formations are of a characteristic «beadlike» shape.