

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

№ 7

678.742

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОЛИЭТИЛЕНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

V. Пржигоцки, Э. Турска

Исследования кристаллизации линейного полиэтилена из разбавленных растворов в толуоле и ксиоле привели к открытию монокристаллов этого полимера, а вместе с тем к созданию теории складчатого расположения цепей макромолекул. В результате дальнейших изучений установлено существование промежуточных кристаллических форм полиэтилена — фибриллы [1], «ленты», спиралевидные образования [2—6], гексагональные монокристаллы и иглы [7]. Каргиним и его сотрудниками выдвинута гипотеза пачечной структуры полимеров [8—12], на основе которой объясняются процессы образования различных кристаллических форм. Можно показать также, что аналогичные формы кристаллов образуются во время кристаллизации полиэтилена и из расплава [13, 14]. Существование различных типов кристаллических образований, получаемых из растворов, связано с термодинамическим состоянием кристаллического полиэтилена [15].

Целью настоящей работы явилось изучение морфологических типов полиэтилена, возникающих в процессе кристаллизации из разбавленных растворов, и их зависимость от степени разветвления полимера, концентрации раствора и условий кристаллизации.

Объектом исследования выбран линейный полиэтилен польского производства (молекулярный вес $\sim 35\ 000$) и полиэтилен высокого давления английского производства («Althathen»). Кристаллизацию проводили в ультратермостате, позволяющем регулировать температуру с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Кристаллизацию полиэтилена низкого давления осуществляли из растворов в ксиоле с концентрацией их от 0,001 до 0,5%.

Первая серия наблюдений морфологических типов кристаллических структур полиэтилена была осуществлена при кристаллизации его из растворов в интервале температур 82—100° в течение заданного времени, обычно от 1 до 6 час. После окончания кристаллизации растворы равномерно охлаждались со скоростью 10° в час до температуры 40°. Каплю холодного раствора наносили на угольные пленки-подложки и исследовали на электронном микроскопе BS-242 фирмы Тесля (Tesla). При кристаллизации из растворов, концентрация которых была ниже 0,01%, основным морфологическим типом кристаллических структур являлись фибриллы в виде очень длинных и тонких нитей постоянной толщины. Кроме этого, наблюдаются также очень мелкие кристаллы в форме ромбических пластинок. В более концентрированных растворах в интервале 0,01—0,05% линейный полиэтилен кристаллизовался в виде ромбических монокристаллов с разной степенью совершенства. Они характеризовались наличием большого числа складчатых структур по типу Келлера [16—17], расположенных вдоль меньшей диагонали. Наблю-

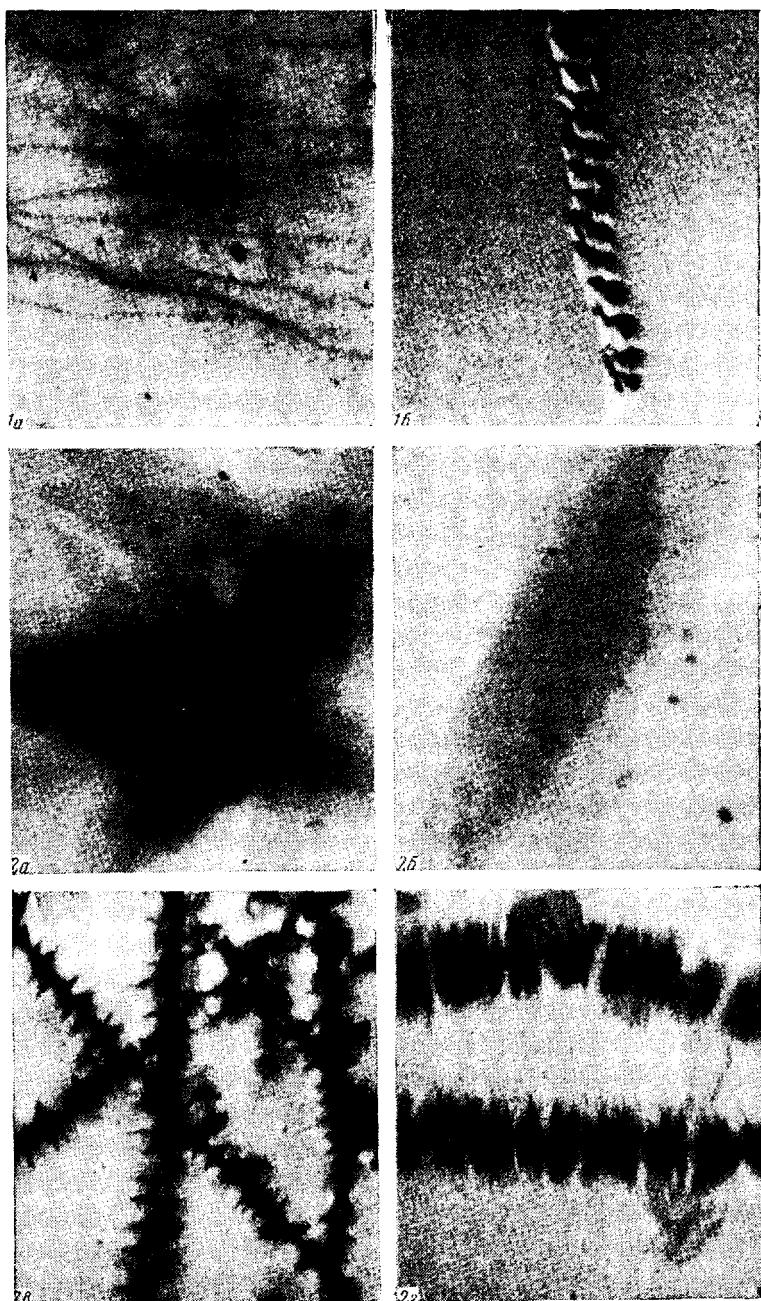


Рис. 1. Угольная пленка.
Концентрация раствора 0,01%, температура кристаллизации: а — 110 и 85°;
б — 130 и 85°. Увеличено в 4000 раз

Рис. 2. Угольная пленка, нагретая до 125°.
Концентрация раствора 0,01%. Увеличено: а, б — в 2000 раз, в, г — в 4000 раз

дали также «складки», размещенные и в других направлениях, например в направлении большей диагонали и в промежуточных направлениях, но это наблюдалось значительно реже. В растворах концентрации выше 0,1% возникали кристаллы в форме дендритов. Отдельных кристаллов не наблюдали. Влияние времени кристаллизации на рост этих формологических форм не заметили.

В следующей серии исследовалась кристаллизация полиэтилена из растворов при их нагревании до температуры 110°. После 1—2 час. нагревания раствор охлаждали до определенной температуры в пределах 82—100° и при этой же температуре осуществляли кристаллизацию в течение 1—2 час. Затем раствор охлаждали до 40°. Каплю раствора наносили на угольную пленку-подложку и изучали на электронном микроскопе. Наблюдали кристаллы, формировавшиеся в виде несовершенных ромбических монокристаллов или в форме дендритов. Часто встречались нитевидные кристаллы (рис. 1, а), проходящие через 2—4 петли несущей сетки. Полученные кристаллы не обладают постоянной толщиной, вдоль них можно было заметить регулярные утолщения; они похожи на нити с нанизанными на нее очень мелкими линзочками. Другой формой роста кристаллов были мелкие пластинки в виде лодочки, аналогичные представленным на рис. 2, а и б. Они возникали отдельно или в виде их агрегатов, наложенных друг на друга. В растворах, подогретых до температуры 120—130°, морфология возникающих кристаллических образований представлена на рис. 1, б. Одновременно встречались и ромбические монокристаллы.

Очередная серия исследований относилась к кристаллизации из растворов в следующих условиях. Раствор нагревали до температуры 100—125° и выдерживали при этой температуре в продолжение 1—2 час. Каплю горячего раствора наносили на угольную пленку, подогретую до температуры 100—130°, а затем пленку при этой температуре выдерживали в течение 2—3 час. В этой серии исследований не наблюдали ромбических и дендрических кристаллов. В этих условиях кристаллизации для всех вышеуказанных концентраций возникали другие морфологические типы кристаллических структур. Установлено, что такие же формы образуются и в том случае, если наносить раствор на подложку после предварительного ее нагревания до температуры 90° и если в этих же температурных условиях осуществляется высушивание. Самые лучшие кристаллы получались в случае нанесения раствора при температуре 110° на пленку, нагретую до 120° (рис. 2, а — г). Цепеобразные кристаллические структуры, представленные на рис. 2, в и г, наблюдались в растворах всех концентраций. С повышением концентрации раствора их количество увеличивалось с образованием в конечном итоге нерегулярных сеток. В растворах меньших концентраций главным образом до 0,05% наблюдалось большое число пластинок (рис. 2, а и б), расположенных отдельно или собранных в агрегаты. Наблюдаемые пластинки очень тонки; их толщина, определенная по методу оттенения, соответствовала интервалу в 150—300 Å. Часто возникали также кристаллические образования, представленные на рис. 3, а, с толщиной порядка 600—750 Å. На основании использования метода оттенения можно предполагать, что в направлении центра этой кристаллической формы повышается толщина. Большая толщина описанных кристаллов не позволяет рассмотреть детали их поверхности.

Если горячий раствор наносили на подложку, подогретую до температуры около 90° (но не выше), иногда, после высушивания, получались преимущественно структуры, аналогичные представленным на рис. 3, д. При больших концентрациях раствора ($> 0,1\%$) образовывался толстый слой полимера, типичная структура которого изображена на рис. 3, е.

Следующая серия исследований была поставлена с применением полиэтилена высокого давления — «Althalthen». Ксиол и толуол оказались слишком хорошими растворителями для этого полимера. Даже охлаждение раствора до температуры ниже 0° не вызывает осаждения полимера. Кристаллизацию проводили из растворов в четыреххлористом углероде, в вышеописанном интервале концентраций. Растворы подогревали до температуры 75—80° и выдерживали при этой температуре в течение 1 часа, а затем горячий раствор наносили на угольную подложку, нагретую до температуры 80°. Типичные кристаллы, наблюдавшиеся в этих слу-

чаях, представлены на рис. 3, а — г. Они возникали главным образом в интервале концентраций 0,01—0,05 %. Изображенные на рис. 3, а кристаллы образовывались прежде всего тогда, когда подложка была нагрета до тем-

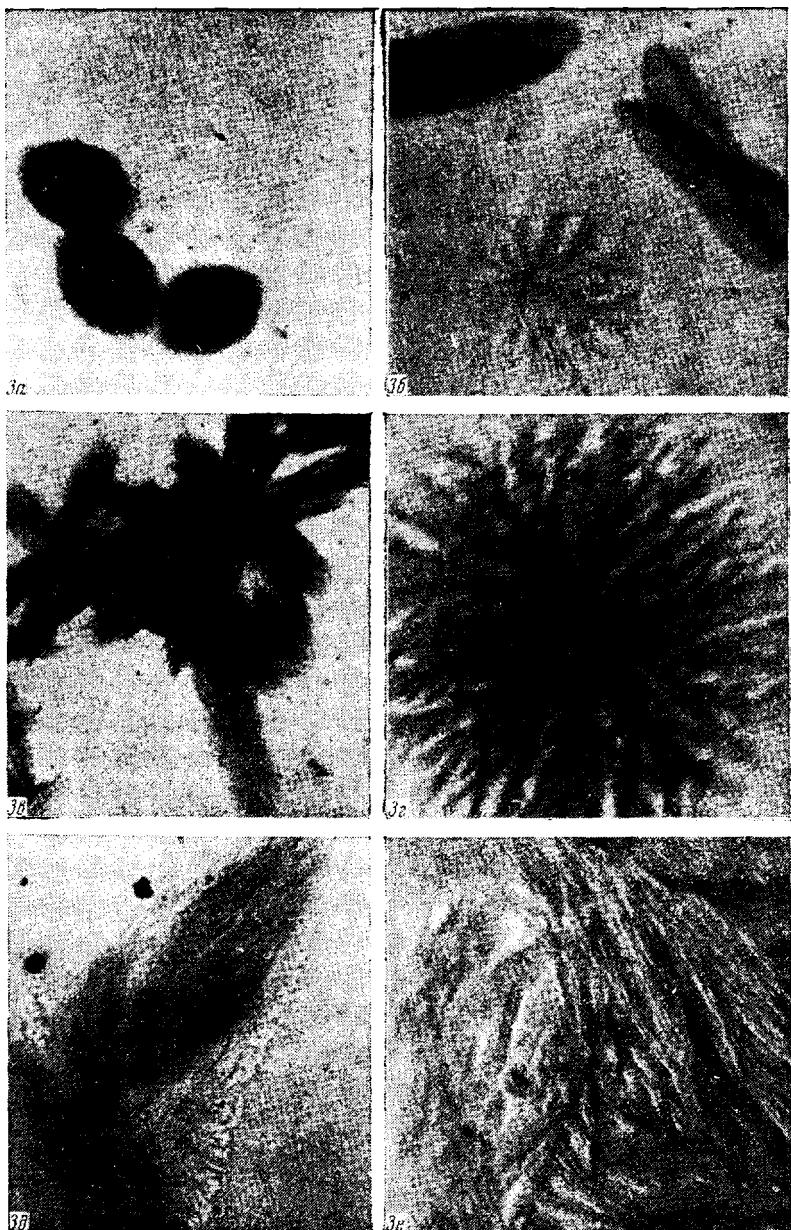


Рис. 3. Угольная пленка: а, б, в, г — нагретая до 80°; д — до 85°; е — до 125°

Концентрация раствора: а — г — 0,01%; д — 0,2%. Увеличение во всех случаях 4000 раз

пературы около 90° или выше. Такая морфологическая структура полиэтилена являлась единственной, в то время как остальные кристаллические формы возникали одновременно на одной и той же подложке.

Аналогичные исследования процессов кристаллизации полиэтилена высокого давления проводили также и для его растворов в *n*-гептане с

концентрацией растворов 0,01—0,05% и в этом растворителе подтверждено образование структур, представленных на рис. 3, а и г.

На основе представленных данных можно заключить, что полиэтилен низкого и высокого давления различается по морфологии возникающих кристаллических структур. Возможно, что это связано с различной регулярностью макромолекул, которая оказывает сильное влияние на ход процесса кристаллизации. Несмотря на это, некоторые морфологические типы структур наблюдались в обоих случаях, например представленные на рис. 3, а.

Этот факт позволяет сделать вывод о том, что, подбирая соответствующие условия кристаллизации, можно получить из полиэтилена низкого и высокого давления аналогичные морфологические типы кристаллических структур. Существуют, однако, некоторые различия между пластинчатыми кристаллами, показанными на рис. 2, б и 3, б. Пластиинки полиэтилена низкого давления — гладкие, в то время как пластиинки полиэтилена высокого давления имеют овальную, приближенную к эллиптической, форму, а также волокнистую структуру вдоль более длинной оси. Возможно, что такая пластиинка растет первоначально по механизму складчатого расположения цепей. Вследствие разветвления макромолекул поверхность пластиинки шереховата. Поверхностные неровности являются зародышами волокнистых, кристаллических форм уже на поверхности пластиинки. На этих пластиинках могут укладываться также незакристаллизовавшиеся пачки цепных молекул. Возможно также образование из пластиинок описанных типов полиэтилена агрегатов с разной степенью сложности, например изображенных на рис. 2, а и 3, в. Существует некоторая связь между структурой кристаллических образований, представленных на рис. 1, а и б. Получены данные, относящиеся к промежуточным этапам роста кристаллических структур,— от состояния на рис. 1, а, до состояния на рис. 1, б. По-видимому, вначале образуется узкая и тонкая, но очень длинная кристаллическая лента. На этой ленте некоторые поверхностные неровности играют роль зародышей для местных мелких кристаллических образований, которые потом развиваются независимо друг от друга. Несмотря на аналогию кристаллов, представленных на рис. 1, б и 2, в, г, по-видимому, механизм образования последних несколько иной. Они растут в виде длинной ленты, однако лента построена из большого числа пластиинок, аналогичных представленным на рис. 2, б или имеющих овальную форму, как на рис. 2, в. Пластиинки расположены в ленте так, что их большая ось перпендикулярна к оси ленты. Они могут нарастать друг на друга, а возникший таким образом кристаллик заканчивается одной или несколькими складками по типу Келлера. В результате образуется длинная цепная структура, часто проходящая через несколько петель несущей сетки и принадлежащая, вероятно, к вторичным структурам такого же типа, как и сферолиты.

Пока получены неполные данные, касающиеся структур, изображенных на рис. 3, г. Эти структуры растут как будто из одного и того же, более или менее заметного центра. Они развиваются радиально или в виде «дерева», иногда довольно длинного. Это могут быть начальные стадии возникновения и разрастания плоских сферолитов.

Замечено также, что ряд морфологических типов кристаллических структур возникает одновременно, часто даже на одной и той подложке. Это значит, что в результате одинаковых условий кристаллизации из растворов полиэтилена возможно существование определенного числа различных морфологических типов образующихся кристаллических структур.

Характер упорядочения макромолекул в ряде наблюдавшихся нами морфологических типов кристаллов полиэтилена остается еще неясным. Эти кристаллические образования, несомненно, обладают большим числом дефектов и являются несовершенными кристаллами. Нам не удалось

получить электронограммы этих кристаллов по следующим причинам:
а) отдельные рефлексы быстро исчезали, сразу после освещения электронным пучком; б) рефлексы были очень слабые и четко не отличались от интенсивности диффузного рассеяния.

Выводы

1. Исследованы процессы образования структур в процессе кристаллизации полиэтилена из разбавленных растворов и их зависимость от условий кристаллизации.
2. Констатировано разнообразие морфологии кристаллических структур в зависимости от типа полиэтилена и условий кристаллизации.
3. Установлено, что только некоторая определенная морфология кристаллических структур может возникать в том или другом типе полиэтилена.
4. Подтверждено существование цепных кристаллических структур, установленных Каргиным и сотрудниками для полиэтилена.

Институт органического синтеза
Польской Академии наук

Поступила в редакцию
30 XII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, Kolloid-Z., 165(I), 15, 1959.
2. З. И. Берестнева, М. Б. Константинопольская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1715, 1960.
3. З. И. Берестнева, М. Б. Константинопольская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3 (8), 1260, 1961.
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Т. С. Очаповская, Высокомолек. соед., 2, 1280, 1960.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-шэн, Высокомолек. соед., 3 1100, 1961.
6. П. В. Козлов, М. И. Иовлева, Ли Пан-туи, Высокомолек. соед., 2, 284, 1960.
7. B. Wunderlich, P. Sullivan, Polymer, 3(2), 247, 1962.
8. V. A. Kargin, J. Polymer Sci., 30, 247, 1958.
9. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Т. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
10. В. А. Каргин, Вестник АН СССР, 4, 19, 1961.
11. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
12. В. А. Каргин, Т. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. ин. лит., МГУ, М., 1960.
13. E. W. Fischer, Z. Naturforsch., 12a, 753, 1957.
14. R. Erpe, E. W. Fischer, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., 34, 721, 1959.
15. B. Wunderlich, W. H. Kashdan, J. Polymer Sci., 50, 71, 1961.
16. A. Keller, Phil. Mag., 2, 1171, 1957.
17. A. Keller, Makromolek. Chem., 34, 1, 1959.

MORPHOLOGY OF POLYETHYLENE CRYSTALS GROWN FROM DILUTE SOLUTIONS

W. Przygocki, E. Turska

Summary

Crystallization of linear polyethylene from dilute solutions has been studied electron microscopically. The morphology of the crystals in relation to the concentration of the solution and the crystallization temperature has been investigated. New morphological habits of polyethylene crystals have been observed and the existence of helicoidal crystals discovered by V. A. Kargin has been confirmed. Based on the results obtained a lamellar mechanism has been suggested for the growth of these crystals.