

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ И РАЗМЕРОВ
ИСКУССТВЕННЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ

B. A. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова

В настоящее время известно большое разнообразие морфологических форм кристаллизации стереорегулярных полимеров, от кристаллических пачек до монокристаллов, сферолитов и надсферолитных образований [1—6]. Надмолекулярная структура полимеров во многом определяет их механические свойства [7—9], поэтому одной из важнейших задач науки о полимерах является получение полимерных материалов с заданной и устойчивой их структурой. Одним из возможных решений этой задачи может быть регулирование структуры полимера путем введения искусственных зародышей кристаллизации [10, 11], что и является предметом настоящего исследования. Известно, что кристаллизация полимеров протекает по зародышевому механизму [12]. Количество зародышей кристаллизации предопределяет число и размер возникающих сферолитов и тем самым — механические свойства полимера. Введение искусственных зародышей кристаллизации дает возможность регулировать число центров кристаллизации и, следовательно, структуру полимера.

В качестве объектов исследования были выбраны два полимера: быстро кристаллизующаяся гуттаперча и медленно кристаллизующийся изотактический полистирол. В качестве зародышей использовали различные органические вещества, химически не взаимодействующие с полимером, с температурой плавления на десятки градусов более высокой, чем у полимера, так что при различных температурах расплава полимера они всегда оставались в твердом состоянии, и при охлаждении расплава являлись центрами кристаллизации. Совмещение зародыша с полимером производили через общий растворитель.

Для гуттаперчи в качестве зародышей кристаллизации использовали антрацен, салициловую кислоту, гексахлорбензол и индиго, вводя первые три вещества в виде раствора в бензole, а индиго в виде взвеси в бензole.

Структура гуттаперчи, полученная при использовании антрацена в качестве зародыша кристаллизации, представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, кристалл антрацена является центром роста кристаллического образования гуттаперчи, форма которого геометрически подобна форме кристалла-зародыша. В исходной пленке гуттаперчи при этих же условиях образуется обычная сферолитовая структура с размером сферолитов 20—25 μ (рис. 2) *.

Еще более отчетливо изменение структуры гуттаперчи проявляется при введении в качестве зародыша салициловой кислоты. Уже при формирова-

* Образцы гуттаперчи получены медленным охлаждением расплава от 130°.

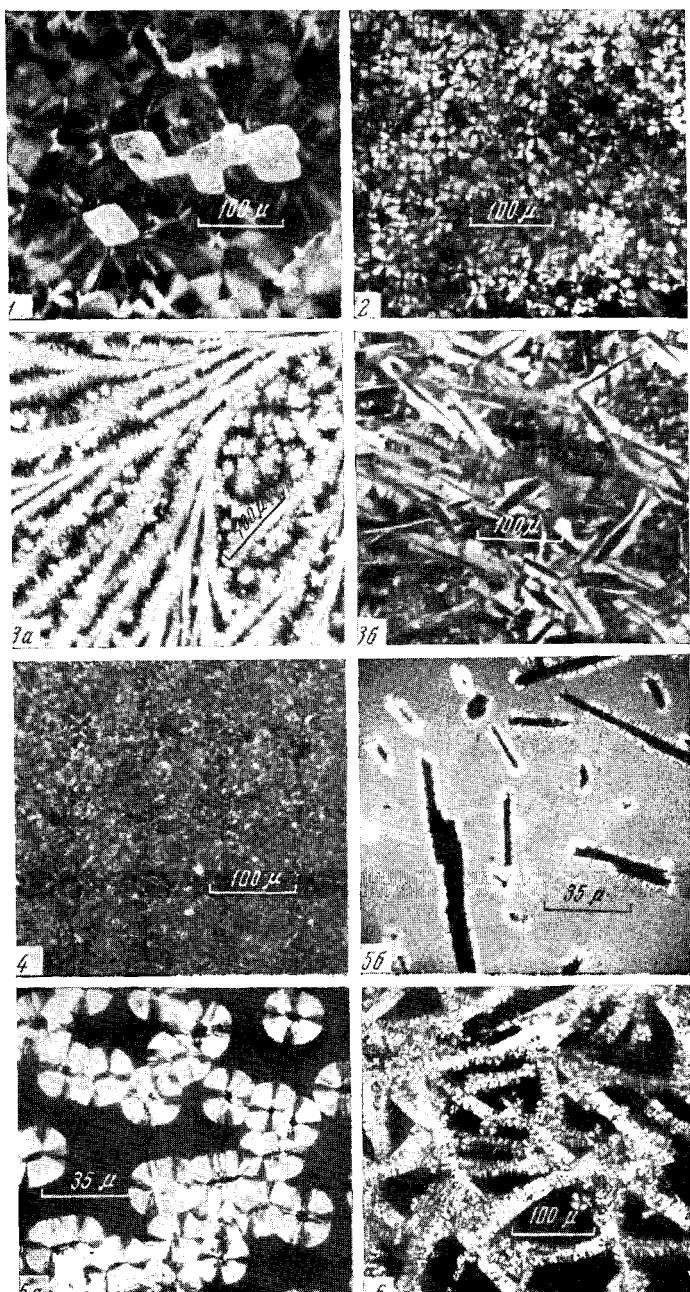


Рис. 1. Гуттаперча, содержащая 10% антрацена

Рис. 2. Гуттаперча исходная

Рис. 3, а, б — Гуттаперча, содержащая 10% салициловой кислоты.

Образец а получен испарением бензола из совместного раствора гуттаперчи и салициловой кислоты

Рис. 4. Гуттаперча, содержащая 2% индиго

Рис. 5, а, б — Изотактический полистирол, содержащий 0,05% индиго

Рис. 6. Изотактический полистирол, содержащий 2% али-зарина

нии пленки из раствора длинные нитевидные кристаллы салициловой кислоты оказывают ориентирующее действие и являются центрами, около которых растут тонкие игольчатые кристаллические образования гуттаперчи, направленные перпендикулярно кристаллу-зародышу (рис. 3, а). Структура такой пленки после ее плавления и кристаллизации из расплава представлена на рис. 3, б. Кристаллы салициловой кислоты в данном случае являются центрами своеобразных анизодиаметрических «ленточных» образований гуттаперчи. Наряду с ними в пленке существуют и обычные сферолиты, возникшие на собственных зародышах.

Аналогично изменяет структуру гуттаперчи введенный в качестве зародыша кристаллизации гексахлорбензол.

Во всех вышеизложенных случаях размеры структур, растущих на кристаллах-зародышах, намного превышают размеры сферолитов, возникающих в пленке гуттаперчи в отсутствие искусственных зародышей при указанных условиях кристаллизации.

Антрацен, салициловая кислота и гексахлорбензол использовались пами в качестве моделей, ярко демонстрирующих влияние формы зародыша кристаллизации на геометрию образующихся структур полимера.

Совсем другой эффект вызывает индиго, введенное в виде взвеси мелких кристаллов с размером 1—2 μ . Присутствие большого количества маленьких по размеру зародышей кристаллизации приводит к образованию очень однородной мелкокристаллической структуры гуттаперчи, воспроизведенной при многократном переплавлении или при длительном выдерживании в расплаве при 130° (рис. 4).

Однако на быстрокристаллизующейся гуттаперче, содержащей большое количество «собственных» зародышей кристаллизации, трудно проследить характер структур, возникающих на каждом отдельном искусственном зародыше, так как возможности роста кристаллических образований полимера ограничены их контактами с соседними кристаллитами, растущими из близко расположенных центров.

Эту трудность удается избежать при работе с изотактическим полистиролом. В расплаве чистого полистирола при температурах, значительно превышающих $T_{пл}$ полистирола, остается крайне мало «собственных» зародышей, поэтому при введении искусственных зародышей рост кристаллических образований происходит преимущественно на них. Вводя очень небольшое количество зародышей (0,01—0,05 %) и подбирая соответствующие условия кристаллизации, можно получить кристаллиты, расположенные в аморфной пленке, не контактирующие друг с другом, и проследить за их формой и размером. В качестве зародышей кристаллизации полистирола использовали индиго и ализарин. С целью получения различных по геометрической форме кристаллов, индиго предварительно перекристаллизовывали из нитробензола в различных условиях.

На рис. 5, а, б представлены микрофотографии кристаллических образований изотактического полистирола, выросших на различных по геометрической форме кристаллах индиго *. Как видно из рис. 5, а, на мелких и в первом приближении изодиаметрических кристаллах индиго растут кристаллические образования полистирола типа сферолитов. Длинные игольчатые кристаллы индиго являются центрами образований типа сферолитных лент. В случае крупных кристаллов индиго более сложной геометрической формы кристаллические образования полистирола типа сферолитных лент окаймляют эти кристаллы, полностью воспроизводя их форму (рис. 5, б).

При использовании в качестве зародыша кристаллизации ализарина, кристаллизующегося в форме длинных нитевидных кристаллов, образуются пленки полистирола преимущественно анизодиаметрической ленточной

* Образцы изотактического полистирола получены плавлением при 260° и последующей кристаллизацией при 160° в течение 1 часа.

структуры (рис. 6). Таким образом, геометрическая форма зародышевого кристалла определяет характер структуры полимера.

Большое значение имеет также размер кристалла-зародыша. Очевидно, что чем меньше размер зародышей и чем больше их содержание, тем мельче возникающая структура полимера.

Таким образом, введение искусственных зародышей кристаллизации является эффективным способом регулирования структуры полимера. Размер и геометрическая форма надмолекулярных образований полимера определяются размером, геометрической формой и количеством введенных зародышей кристаллизации.

Выводы

1. Введение искусственных зародышей кристаллизации является эффективным методом регулирования надмолекулярной структуры кристаллических полимеров.

2. Размер и количество введенных кристаллов-зародышей определяет размер надмолекулярных образований полимера.

3. Геометрическая форма кристаллов-зародышей определяет характер надмолекулярных образований кристаллического полимера.

4. Введение анизодиаметрических кристаллов в качестве искусственных зародышей кристаллизации является способом создания полимерных образцов с анизодиаметрической структурой.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Келлер, Philos. Mag., **2**, 1171, 1957.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Ли Ли-Шен, Т. С. Очаповская, Высокомолек. соед., **2**, 1280, 1960.
3. Л. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **2**, 931, 1960.
4. А. С. Кепуон, Р. С. Гросс, А. Л. Вурстнер, J. Polymer Sci., **40**, 159, 1959.
5. Г. Г. Schuig, J. Polymer Sci., **11**, 385, 1953.
6. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, **142**, 627, 1962.
7. А. В. Ермолина, Л. А. Игонин, Л. А. Носова, Н. И. Фарберова, К. И. Власова, Докл. АН СССР, **138**, 614, 1961.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., **5**, 1809, 1963.
9. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Л. И. Надарейшили, Высокомолек. соед., **6**, 169, 1964.
10. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, **156**, 1156, 1964.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Докл. АН СССР, **156**, 1406, 1964.
12. J. Lamber t, E. Baer, J. Polymer Sci., A, **1**, 3317, 1963.

EFFECT OF THE GEOMETRIC SHAPE AND SIZES OF ARTIFICIAL CRYSTALLIZATION NUCLEI ON THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF CRYSTALLINE POLYMERS

V. A. Kargin, T. I. Sogolova, N. Ya. Rapoport-Molodtsova

Summary

The nature of the structure arising in crystalline polymers on crystallization in the presence of artificial nuclei has been investigated, it has been shown that the sizes and amount of nuclei added determine the size of the supramolecular formations of the polymer, whereas the geometric shape of the nucleus crystal determines the nature of the supramolecular structure.