

УДК 678.01:53+678.742

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ СФЕРОЛИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

B. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин

Как известно, наиболее часто встречающимся морфологическим типом кристаллизующихся полимеров является сферолит.

При соответствующих условиях кристаллизации удается получить плоские сферолиты диаметром до 1 м.м. Под оптическим микроскопом в таких сферолитах обычно видна разветвленная радиальная структура. Применяя микропучок в рентгеновском методе, можно установить ориентацию молекулярных цепей в радиальной фибрillе сферолита. Такие исследования были проведены для полиамидов [1—3] и полипропилена [4]. Диаметр рентгеновского пучка в этих работах был 0,03—0,13 м.м., т. е. им захватывалась довольно значительная площадь сферолита с массой разветвленных фибрill. Вследствие этого было затруднительно определить достаточно точно ориентацию молекулярных цепей в фибрillе сферолита.

В современных электронных микроскопах имеется возможность применять для дифракции пучки электронов диаметром $\sim 1 \mu$.

Возможность получения электроннооптического изображения и микродифракции с малого участка одного и того же объекта существенно расширяет возможности метода.

Однако следует помнить, о разрушающем действии электронного пучка на кристаллическую структуру исследуемых объектов. Поэтому понятны меры предосторожности, которые принимались при получении дифракционных картин от кристаллов и сферолитов полимерных веществ [5—8]. При изучении более толстых объектов значительно повышается тепловая нагрузка на образец; во многих случаях кристаллические рефлексы исчезают почти мгновенно.

Предварительные опыты, выполненные нами на электронном микроскопе YEM-5J, показали возможность получения кристаллических рефлексов от пленок полипропилена, охлажденных до -70° и ниже.

В данной работе проведено изучение структуры сферолитов полипропилена на электронном микроскопе YEM-5J при охлаждении образца жидким азотом. Для сравнения были получены рентгенограммы аналогичных сферолитов на CuK_α -излучении, фильтрованном никелем.

Экспериментальная часть

Сферолиты полипропилена диаметром 0,5—1,5 м.м. получены из 1,5%-ного кислотного раствора в запаянных ампулах. Сферолиты образовывались при медленном охлаждении раствора, предварительно прогретого при 168° в течение 2 час. Охлаждение ампул проводили от 160° до комнатной температуры со скоростью 1,5 град/час.

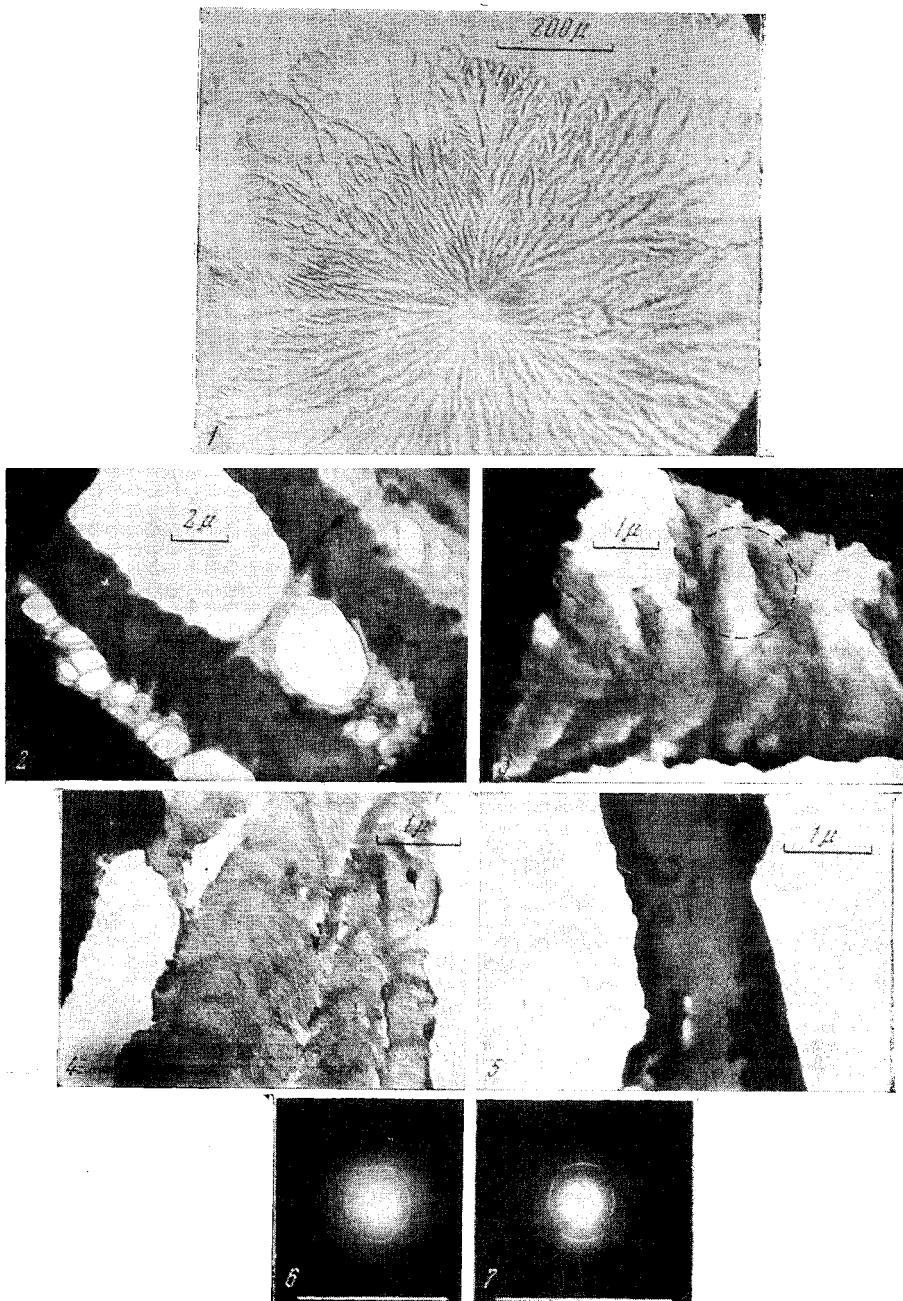


Рис. 1. Тонкий разветвленный сферолит полипропиlena
 Рис. 2. Елочкообразные радиальные фибрillы сферолита
 Рис. 3. Разветвленная фибрillла сферолита
 Рис. 4. Радиальные фибрillы с пластинчатым строением
 Рис. 5. Неразветвленная фибрillла сферолита
 Рис. 6. Электронограмма с фибрillами сферолита (рис. 5).
 Линией обозначено направление фибрillы.
 Рис. 7. Электронограмма с ветвью фибрillы (рис. 3).
 Линией обозначено направление ветви

Обычно в ампулах находили объемные сферолиты диаметром 0,8 мм, отрицательного знака преломления относительно радиуса. Плоские сферолиты диаметром 1,0—1,5 мм вырастали у границы раствора на ацетатцеллюлозной пленке, приклеенной заранее на верхней части ампулы. Плоские сферолиты наибольшей толщины (~1,5 μ) имели положительный характер двулучепреломления; при рассмотрении в микроскоп можно было наблюдать их разветвленную радиальную структуру. Такие сферолиты использовали для рентгенографического изучения структуры. Более тонкие сферолиты были разветвлены еще значительно (рис. 1). Рентгенограммы получали с пачки из 5—6 сферолитов. Диаметр рентгеновского пучка составлял 0,13 мм.

Тонкие сферолиты вместе с ацетатцеллюлозной пленкой переносили на электролитическую сетку без подложки. Пленку удаляли многократной обработкой хлористым метиленом. В ряде случаев неотмытая часть ацетатцеллюлозной пленки служила своеобразной дырчатой подложкой для ветвей сферолита. Микродифракционные снимки и микрофотографии были получены при -100 — -140° .

Результаты и их обсуждение

При рассмотрении в электронном микроскопе сферолитов полипропилена наблюдали расходящиеся от центра сферолита радиальные фибрillы. Чаще всего они имели разветвленную ёлочкообразную структуру (рис. 2). Боковые ветви «ёлочки» иногда сильно разрастались, давая новый ствол (рис. 3). В ряде случаев в сферолитных радиальных фибрillах была видна более тонкая структура в виде наложенных пластинок неправильной формы, так что создавалось впечатление чешуйчатости фибрillы (рис. 4). Однако часто не наблюдали разветвлений в фибрillах, и тонкая структура не разрешалась в электронном микроскопе (рис. 5).

На рис. 6 приведена картина дифракции со средней части неразветвленной фибрillы (рис. 5). Анализ электронограммы показывает, что имеется текстура, ось которой направлена вдоль фибрillы. Рефлексы индуцируются на моноклинной структуре Натта [9]. Ось текстуры является кристаллографическое направление 201 или близкое к нему направление 102̄. Отсюда следует, что направление молекулярных цепей (ось c) составляет угол 65 — 71° с осью фибрillы.

Эти результаты согласуются с литературными данными по рентгенографическому изучению сферолитов полипропилена, полученных охлаждением расплава [4], и с данными рентгенографического исследования, проведенного нами для сферолитов, выращенных из раствора.

Следует отметить, что угловой размер дуг на электронограмме и рентгенограмме от пачки склеенных разветвленных сферолитов примерно одинаков (угловой размер рефлекса (040) 80 — 85°), а рентгенограмма более толстого и менее разветвленного сферолита показывает даже несколько лучшую ориентацию (рефлекс (040) $\sim 70^\circ$). Поскольку электронограмма получена с неразветвленной фибрillы сферолита и рассеяние текстуры от одновременного попадания в пучок нескольких разветвленных фибрill исключено, мы можем утверждать, что такое несовершенство ориентации присуще самой фибрille сферолита.

В ряде случаев на электронограммах наряду с дужками наблюдались точечные рефлексы (рис. 7). Наиболее интенсивные из них имели индекс (131̄). Появление таких интерференций может быть понятно, если считать, что эти рефлексы обусловлены отражением от плоскостей типа 131 монокристальной пластинки. Если принять, что цепи в пластинке направлены перпендикулярно ее плоскости, что характерно для всех изученных пластинчатых кристаллов, в том числе и для кристаллов полипропилена [10], то пластинка в данном случае должна быть наклонена на угол $\sim 40^\circ$ к плоскости подложки. На электронограмме имелись также точечные рефлексы с другими индексами, например (131), которые, по-видимому, обусловлены отражением от других плоскостей кристаллов, расположенных иным образом относительно подложки. На электронно-

микроскопическом снимке в этом случае действительно наблюдались кристаллические пластинки. На рис. 3 кругом очерчен участок, с которого получена микродифракция (рис. 7). Хорошо заметно темное окаймление пластинок с одного края, имеющее вид фибрillлярных образований. Можно предположить, что фибрillлярные образования получаются при загибе или сворачивании краев кристаллических плоскостей.

Предположение о закручивании и сгибе монокристалльных пластинок было выдвинуто несколько лет назад для объяснения появления утолщений в монокристаллах полиэтилена вдоль короткой диагонали ромба (в направлении оси *b*) [11]. Недавно переход плоскостных структур в сферолиты путем сворачивания плоскостей показан для изотактического полистирола [12]. Вполне вероятно, что и в случае полипропилена имеет место аналогичный процесс возникновения сферолитов.

На микродифракционном снимке (рис. 7) обнаружено наложение двух текстур с небольшим углом поворота их осей. В области дифракции (рис. 3) в этом случае наблюдались две сферолитные ветви. Хорошо заметные в них структурные элементы — фибрillлярные образования — были расположены своими осями преимущественно вдоль ветвей. Можно предположить, что текстурэлектронограммы обязаны своим происхождением кристаллическим пластинкам, свернутым определенным образом около направления 201 (оси фибрillлы). Точечные рефлексы обусловлены отражением от плоскостей несвернутых пластинок.

Однако мы не можем утверждать, что данный вариант структуры сферолита является единственным, поскольку в ряде случаев были получены текстурэлектронограммы и с областей, представляющих собой наложение пластинок без видимых загибов их сторон.

П р и м е ч а н и е. В нескольких случаях электронограммы показывали, что ось текстуры составляет с направлением фибрillлы угол $\sim 90^\circ$. Мы не могли сопоставить дифракционные картины с расположением видимых элементов структуры в фибрillле, ибо тонкая структура фибрillлы не разрешалась в электронном микроскопе. Можно только предполагать, что в этом случае фибрillлярные образования были расположены своими осями в направлении, перпендикулярном к оси фибрillлы.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность Ю. А. Зубову за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

1. Проведено исследование структуры радиальных фибрill сферолитов полипропилена методом электронной дифракции при -100° .
2. Электронограммы, полученные от фибрill сферолита, показывают, что направление молекулярных цепей составляет угол $65-71^\circ$ с осью текстуры. Осью текстуры является направление фибрillлы.
3. Высказано предположение о возможном строении сферолита.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Herbst, Z. Electrochem., 54, 318, 1950.
2. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 351, 1955.
3. P. Mann, L. Roldan-Gonzalez, J. Polymer Sci., 60, 1, 1962.
4. H. D. Keith, F. J. Padden, N. M. Walter, H. W. Wyckoff, J. Appl. Phys., 30, 1485, 1958.
5. A. Keller, Proceedings of an International Conference on Crystal, New York, 1958.
6. P. H. Geil, J. Polymer Sci., 44, 449, 1960.
7. C. Sella, J. J. Trilla, Comp. rend., 248, 410, 1959.
8. P. H. Lindenmeyer, J. Polymer Sci., part C, 1, 5, 1963.
9. G. Natta, P. Corradini, H. Cesari, Rend. Accad. Naz. Lincei, 21, 24, 1956.
10. P. H. Geil, J. Appl. Phys., 33, 642, 1962.
11. A. Keller, Philos. Mag., 2, 1171, 1957.
12. B. A. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Докл. АН СССР, 149, 370, 1963.

THE APPLICATION OF ELECTRON DIFFRACTION TO THE STRUCTURAL
STUDY OF POLYPROPYLENE SPHERULITES

V. I. Selikhova, G. S. Markova, V. A. Kargin

S u m m a r y

The radial fibrile spherulites of polypropylene have been investigated by electron diffraction in the electron microscope at -100° . The electron diffraction diagrams showed that the molecular chains are at an angle of $65-71^\circ$ with the texture axis. The texture axis is the direction of the fibriles. The spherulite fibrile is characterized by very imperfect orientation. A possible structure for the spherulite has been postulated.