

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 2

1965

УДК 678.01 : 53 + 678.742

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
КРИСТАЛЛОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА

*В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Г. С. Маркова,
В. А. Каргин*

В настоящее время получены монокристаллы довольно большого числа полимерных веществ, в том числе и изотактического полипропилена [1—5]. Наблюдаются различные морфологические типы монокристаллов: пластинчатые и объемные кристаллы с правильной огранкой, плоские ленты, фибрillы. Кроме единичных, известны и двойниковые полимерные кристаллы [6]. Для полипропилена, как показано в недавней работе [5], наиболее распространенным типом структур являются дендритные структуры, построенные в результате правильных ответвлений кристаллов длиной, фибрillлярной формы. В некоторых случаях развитие дендритных структур полипропилена проходит настолько регулярным образом, что получаются типичные дендритные кристаллы. Все кристаллы получены в основном переохлаждением разбавленных растворов полимеров, имеют очень незначительные размеры и доступны лишь электронномикроскопическому исследованию. Известны случаи получения и более крупных полимерных структур типа кристаллов из концентрированных растворов и расплавов [3, 7—9]. Однако рентгенографическое изучение этих структур не проводилось, вероятно, вследствие их малых размеров, недостаточных для подобного исследования.

В данной работе мы предприняли попытку вырастить кристаллы изотактического полипропилена и провести их рентгеноструктурное исследование.

Экспериментальная часть и результаты

Выращивание крупных кристаллических структур проводили путем медленного охлаждения предварительно прогретых при определенной температуре концентрированных растворов полипропилена в запаянных ампулах. Применяемый полипропилен имел молекулярный вес 120 000 и был очищен от нерастворимых примесей переосаждением из ксилольного раствора. Предварительные опыты показали, что структуры с правильной кристаллической огранкой могут быть получены из 0,5 %-ных растворов полипропилена в силиконовом масле при охлаждении их от 160° до комнатной температуры со скоростью 2—10 град/час. В поляризационный микроскоп в этом случае наблюдали плоские прямоугольные кристаллы двух типов: мало удлиненные с отношением сторон 1,13—1,15 и сильно удлиненные с отношением сторон ~2 (рис. 1). При рассмотрении кристаллов в положении, показанном на рис. 1, когда они лежали на своей большой плоскости, первые показывали отрицательное удлинение (с длинной стороной кристалла совпадает меньший показатель преломления), вторые — положи-

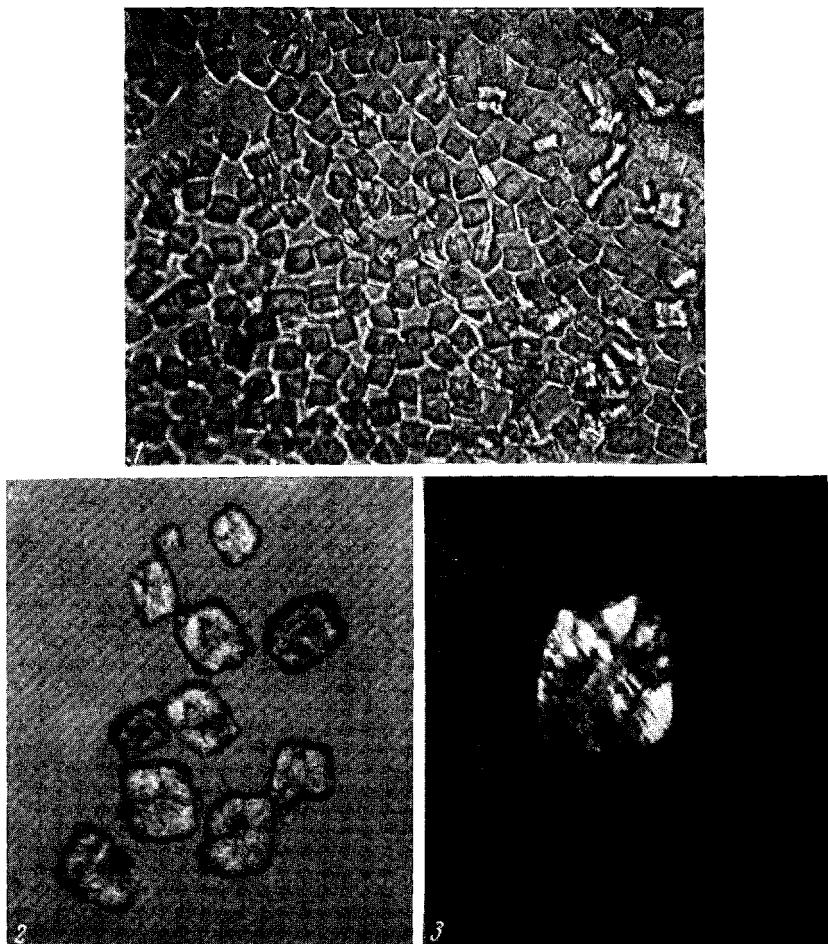


Рис. 1. Кристаллы полипропилена. Скрешенные николи и пластиинка с разностью хода λ ($\times 350$)

Рис. 2. Крупные кристаллы полипропилена. Скрешенные николи и пластиинка с разностью хода λ ($\times 300$)

Рис. 3. Кристалл полипропилена в иммерсионной жидкости. Скрешенные николи ($\times 450$)

тельное (с длинной стороной совпадает больший показатель преломления). Толщина кристаллов была в 2—3 раза меньше их длинной стороны. Однако малый размер кристаллов (большее ребро 10—15 μ) не позволял провести их исследование рентгеноструктурным методом.

Более крупные структуры типа кристаллов были получены из 1%-ного раствора полипропилена в смеси 3 ч. кислола с 1 ч. силиконового масла при температуре раствора 165° и скорости охлаждения 2 град/час (рис. 2). Одни из них имели форму параллелепипедов с отношением ребер $\sim 2,3 : 1$ и тупым углом между большими ребрами $\sim 100^\circ$. Длина большего ребра была 60—70 μ . Более мелкие кристаллические пластинки при таком же соотношении ребер имели часто прямоугольную форму. Величина двойного лучепреломления сухих, отмытых от масла кристаллических структур составляла 0,0035. В иммерсионных жидкостях с показателем преломления $\sim 1,5$ (в том числе и силиконовом масле) кристаллические пластинки выглядели более яркими и имели двулучепреломление 0,0045. Изменение силы двулучепреломления при пропитке структуры иммерсионными жидкостями может служить доказательством значительного двулучепреломления формы и свидетельствует о наличии в крупной структуре мелких структурных образований [10]. В иммерсионных жидкостях было хорошо заметно фибрillлярное (пластинчатое) строение наиболее крупных кристаллов (рис. 3).

Несмотря на значительную дезориентацию, можно было выделить два основных направления расположения фибрill вдоль диагоналей большей грани кристалла. Определение знака удлинения было проведено при трех различных положениях, когда кристалл помещался на гранях 1, 2 и 3 (рис. 4). Знак удлинения был отрицательным, когда кристалл лежал на грани 1, и положительным, когда кристалл находился на гранях 2 и 3. Вероятно, мы имели случай неопределенности знака удлинения, что наблюдается при совпадении среднего показателя преломления с длинным ребром кристалла [11]. Таким образом, полученные структуры, имея три показателя преломления, очевидно, являлись двусмыми кристаллами, а не сферолитами, ибо в этом случае имелось бы два показателя преломления.

Для рентгенографического исследования кристалл, смазанный силиконовым маслом для лучшего прилипания, помещался на диафрагму рентгеновской камеры с отверстием 0,16 мм, покрытым тонкой коллоксилиновой пленкой. Юстировку кристалла в трех различных положениях (на гранях 1, 2, 3) проводили под бинокулярным микроскопом. Полученные рентгенограммы схематически представлены на рис. 4. Здесь на каждой грани изображена картина рентгеновской дифракции, наблюдающаяся при прохождении первичного пучка лучей перпендикулярно этой грани. Следует отметить, что все три рентгенограммы отличны друг от друга и рефлексы на них имеют значительное азимутальное размытие. Индицирование рефлексов и определение ориентации осей элементарной ячейки относительно кристалла проведено методом обратной решетки. Наиболее сильными на рентгенограммах являются рефлексы 111, 110, 131, 040. Рефлексы 130 и 220, 022 — очень слабые. Положение рефлексов на рентгенограммах указывает на то, что в данном случае мы имеем дело не с аксиальной текстурой, обычно характерной для фибрill сферолитов, а с кристаллами сложного строения. Проекция векторов обратной решетки на грань 1 приводится на рис. 5. В случае показанного на этом рисунке положения осей c^* и a^* имеются два рефлекса 110. В нашем случае на рентгенограммах наблюдается четыре рефлекса 110, т. е. имеется два различных направления оси a^* , острый угол между которыми составляет $\sim 80^\circ$. Соответственно то же самое относится и к оси c^* , которая составляет угол $80^\circ 40'$ с осью a^* [12]. Ориентировка осей a^* , b^* , c^* обратной решетки относительно кристалла показана на рис. 4. Ось b^* совпадает по направлению с наименьшим ребром кристалла, оси a^* и c^* расположены в плоскости его большей

грани в направлении диагоналей. Так как при наблюдении в поляризационный микроскоп мы видели в кристаллах фибрillлярные образования, идущие вдоль диагоналей большей грани, то следует заключить, что направления осей a^* и c^* совпадают с направлением фибрillлярных образований. Следовательно, два различных направления осей a^* и c^* можно объяснить наличием в кристалле двух основных направлений в расположении составляющих его элементов.

Совершив переход от осей a^* , b^* , c^* обратной решетки к осям a , b , c прямой элементарной ячейки, можно определить направление кристаллографических осей в полученном кристалле полипропилена. Вдоль наименьшего ребра кристалла расположена кристаллографическая ось b , оси a и c расположены в

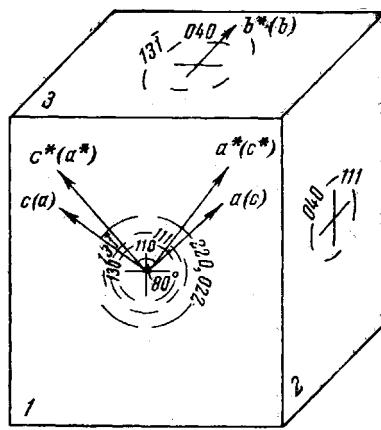


Рис. 4. Схематическое изображение кристалла и рентгенограмм, полученных при прохождении первичного пучка перпендикулярно грани 1 кристалла

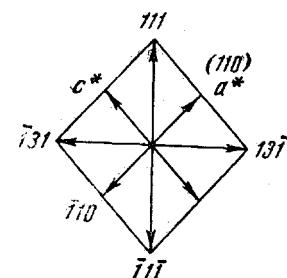


Рис. 5. Схема расположения векторов обратной решетки на грани 1 кристалла

плоскости большей грани кристалла и имеют направление, составляющее угол $\sim 10^\circ$ с диагоналями этой грани (углы c^*c и a^*a равны $9^\circ 20'$). В отдельных фибрillах кристалла молекулярные цепи расположены либо под углом 90° , либо 10° к оси фибрillы. Определить однозначно направление цепей в отдельной фибрille кристалла оказалось затруднительным вследствие двух направлений фибрill, перекрещенных под углом 100° , близким к углу моноклинности полипропилена. По нашему мнению, более вероятным является направление цепей под углом 90° к оси фибрillы.

Мы полагаем, что полученные нами структуры являются дендритными кристаллами. Ветви такого кристалла фибрillлярной формы примыкают друг к другу своими длинными сторонами и расположены вдоль диагоналей кристалла в двух направлениях, острый угол между которыми составляет 80° . Следует отметить, что в изученных нами наиболее крупных кристаллах полипропилена укладка отдельных ветвей является не вполне совершенной. Имеются значительные отклонения от параллельного расположения ветвей в каждом направлении, о чем свидетельствует значительный азимутальный угловой размер рефлексов на рентгенограммах. Присутствие на рентгенограммах рефлекса 130 также может служить доказательством значительной дезориентации ветвей.

Механизм роста кристаллов в данной работе нами не изучался. Можно полагать, что он аналогичен подробно изученному в работе [5] механизму образования дендритных кристаллов полипропилена.

Авторы выражают искреннюю благодарность Д. Я. Цванкину за участие в обсуждении результатов работы.

Выводы

1. Из концентрированных растворов полипропилена выращены кристаллические структуры правильной огранки, имеющие характер двухосных кристаллов.

2. Рентгенографическим методом показано, что эти образования действительно являются кристаллами сложного строения.

3. Определено направление кристаллографических осей в кристалле.

**Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова**

Поступила в редакцию
21 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Y. R a n b y, F. F. M o r e h e a d, N. M. W a t t e r, J. Polymer Sci., **44**, 349, 1960.
2. P. H. C e i l, J. Appl. Phys., **33**, 642, 1962.
3. B. A. K a r g i n, N. F. B a k e e v, L i L i - s h e n, G. S. O c h a p o v s k a y a, Высокомолек. соед., **2**, 1280, 1960.
4. B. A. K a r g i n, I. I. G o r i n a, Докл. АН СССР, **139**, 137, 1961.
5. B. A. K a r g i n, I. I. G o r i n a, Высокомолек. соед., **7**, 220, 1965.
6. F. N e b e r g, Kolloid. Z., **191**, 30, 1963.
7. A. K e l l e r, Polymer, **3**, 393, 1962.
8. D. C. B a s s e t t, A. K e l l e r, S. M i t s u h a s h i, J. Polymer Sci., A, **1**, 763, 1963.
9. B. A. K a r g i n, T. I. C o g o l o v a, T. K. Ш а п о ш н и к о в а, Высокомолек. соед., **6**, 1022, 1964.
10. B. I. C e l i x o v a, G. S. M a r k o v a, B. A. K a r g i n, Докл. АН СССР, **155**, 666, 1964.
11. C. D. Ч е т в е р и к о в, Методика кристаллооптических исследований шлифов, Госгеолиздат, 1949.
12. G. N a t t a, P. C o r r a d i n i, M. C e s a r i, Atti. Rend. Accad. naz. Lincei, **21**, 24, 1956.

MICROSCOPIC AND X-RAY INVESTIGATION OF POLYPROPYLENE CRYSTALS

*V. I. Selikhova, Yu. A. Zubov, G. S. Markova,
V. A. Kargin*

Summary

Crystalline polypropylene structures of regular faceting having the nature of biaxial crystals have been grown from concentrated solutions of the polymer. An X-ray study of the crystals has shown that the axis coincides with the smallest edge of the crystal, whereas the a and e axes are situated in the large plane face of the crystal and make an angle of $\sim 10^\circ$ with the diagonals of this face. Observation in the polarization microscope has revealed fine structure of the crystals comprising fibrillar formations (stretched plates) located along the large diagonals face. It has been suggested that in fibriles the molecular chains are situated at an angle of $\sim 90^\circ$ to the fibrillar axis.
