

УДК 678.01 : 53 + 678.675

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА
ОРИЕНТИРОВАНИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА*С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова,
А. И. Слуцкер*

Ориентированное состояние полимеров является важным в практическом (волокна, пленки) и интересным в научном отношении. Поэтому изучение структурных изменений в полимере при переходе его из неориентированного в ориентированное состояние представляется актуальным.

Одной из наиболее характерных надмолекулярных структур в неориентированных кристаллизующихся полимерах является сферолитная структура [1, 2], детали которой будут обсуждены ниже.

В данной работе ставилась задача проследить методом электронной микроскопии за перестроением сферолитной структуры при ориентационной вытяжке в одном из кристаллизующихся полимеров — поликарбонате (капроне). Изучение структуры вели на электронном микроскопе JEM-5Y.

Основные исследования проводили на образцах капрона, полученных из 15 %-ного раствора капрона в муравьиной кислоте путем выпаривания растворителя. Образцы представляли собой пленки толщиной 15 μ , естественная поверхность которых по ее рельефу позволяла судить о строении полимера. С поверхности капроновых пленок снимали платино-кварцевые реплики [3], которые и рассматривались в электронном микроскопе.

Фотография реплики, снятой с поверхности неориентированной пленки капрона, полученной из раствора, представлена на рис. 1, а. Из этого снимка видно, что полимер обладает достаточно четко выраженной сферолитной структурой.

Ориентирование капрона осуществляли путем медленного растяжения исходных образцов до различных степеней удлинения при комнатной температуре. Образцы удлинялись равномерно без образования шейки.

На рис. 1, б—г представлены фотографии реплик, снятых с поверхности образцов, подвергнутых растяжению на 35, 70 и 230 %. Направление растяжения на снимках устанавливалось при помощи косого напыления [4] и показано на фотографиях стрелкой.

Из рис. 1, а — г видно, что по мере вытягивания происходит значительное изменение формы сферолитов. Вместо симметричных сферолитов в исходном образце видны все более вытянутые образования вдоль оси растяжения.

Обращает на себя внимание, что уже на первых стадиях ориентационной вытяжки в определенных участках границ между сферолитами (показаны стрелками на рис. 1, б и в) образуется новая структура, состоящая

из тонких (поперечником ~ 100 — 200 \AA) фибрилл, оси которых расположены в направлении растяжения полимера.

Области образования новой структуры располагаются вблизи межсферолитных границ, перпендикулярных оси растяжения образца (меридиональные границы между сферолитами). По мере растяжения образцов количество полимерного вещества, обладающего новой фибрillлярно-ориентированной структурой, возрастает.

Таким образом, радиально-симметричная сферолитная структура, где сферолиты состоят из фибрillлярных (или ламеллярных) образований, расходящихся из их центров, при ориентировании преобразуется в фибрillлярную структуру, направленную вдоль оси растяжения полимера.

Аналогичные изменения сферолитной структуры при ориентировании наблюдались нами и для объектов, полученных не из раствора капрона, а при застывании расплава капрона.

Попытаемся теперь более детально проследить процесс перестройки сферолитной структуры при ориентировании и выяснить, в частности, вопрос о связи фибрилл (или ламеллей) в сферолитах с фибрillами в ориентированном полимере.

На рис. 2, а представлен снимок реплики с части сферолита (увеличенный масштаб для снимка на рис. 1, а). Видно, что сферолит состоит из радиально расходящихся удлиненных образований — фибрill (или ламеллей) с поперечными размерами ~ 100 — 200 \AA .

На рис. 2, б представлен снимок реплики с участка образца, растянутого на 70 %. Показано место у меридиональной границы между сферолитами, где начала образовываться фибрillлярная структура, ориентированная вдоль оси растяжения образца. На эти участки уже обращалось внимание выше.

Показанная на рис. 2, б новая ориентированная структура состоит из фибрill поперечным размером ~ 100 — 200 \AA . Как видим, по внешним очертаниям и размерам фибрillы ориентированных зон полимера близки к фибрillам, из которых состояли сферолиты в неориентированных образцах. Поэтому является важным установить, являются ли фибрillы ориентированного состояния теми же, которые были в неориентированном, или нет, т. е. произошло ли формирование ориентированной структуры путем реологического перемещения «готовых» деталей надмолекулярного строения (их поворотами, взаимными смещениями) или же она создавалась именно в процессе ориентирования после разрушения надмолекулярной структуры неориентированных объектов.

Если рассматривать электронномикроскопические снимки (рис. 2, б), то можно видеть, что ориентированная фибрillлярная структура как бы формуется в меридиональной области между двумя сферолитами из полимерной массы, входящей в состав этих сферолитов. При этом обращает на себя внимание, что меридиональные зоны в сферолитах образца, подвергнутого растяжению, откуда и вытягиваются ориентированные фибрillы, уже не имеют той четкой радиально-симметричной фибрillлярной структуры, наблюдавшейся в исходных сферолитах (рис. 2, а). В этих зонах (показаны стрелками на рис. 2, б) практически не просматриваются отдельные элементы надмолекулярной структуры и создается впечатление рыхлого, бесструктурного материала. Во всяком случае, электронномикроскопические наблюдения, как нам кажется, не показывают, что фибрillы сферолитов более или менее плавно и постепенно поворачиваются и выстраиваются вдоль оси ориентации образца. Скорее создается впечатление формирования новых фибрill при вытягивании их из малоструктурной массы, в которую превратилась меридиональная зона сферолитов.

Однако для более обоснованного суждения о характере структурных преобразований в полимере при ориентировании полезно привлечение данных других структурных методов.

Согласно поляризационно-оптическим [5], рентгеновским [6] и элек-

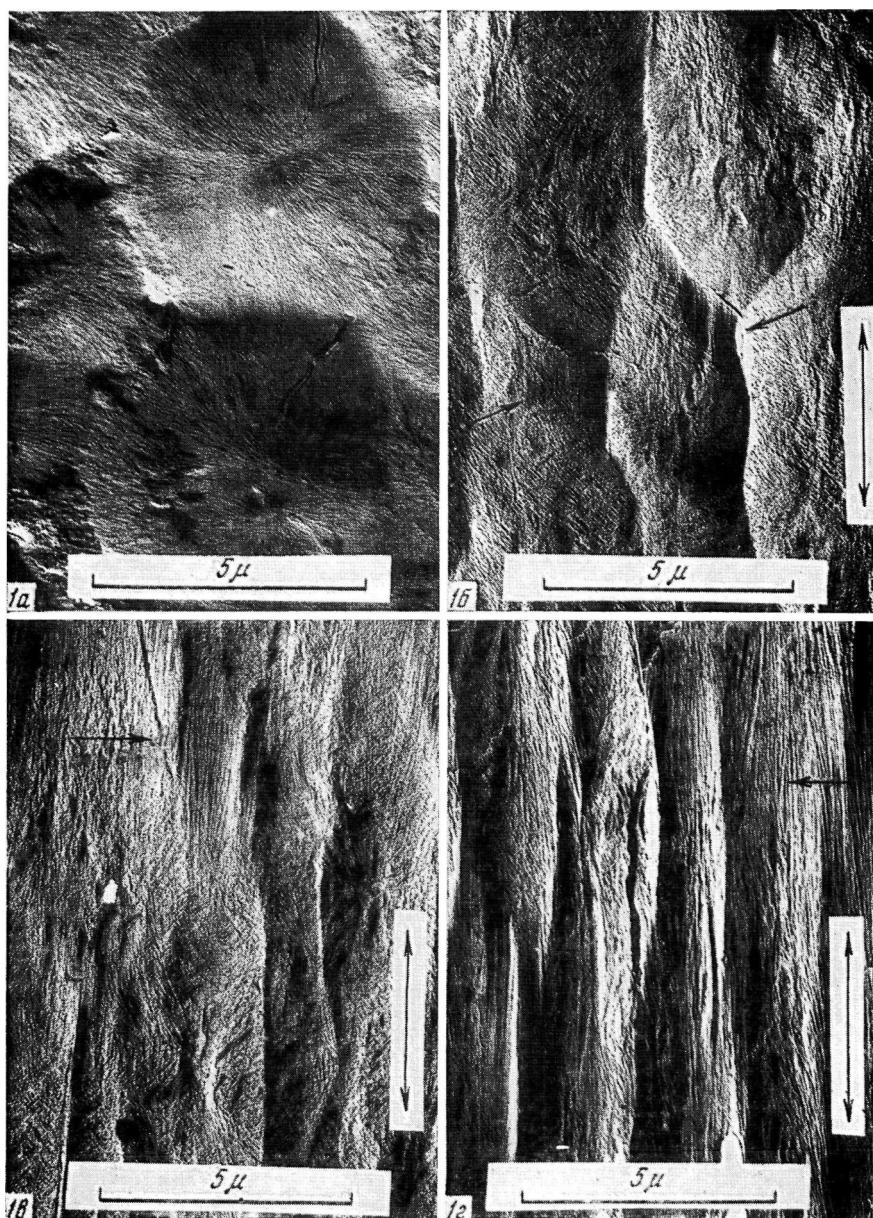


Рис. 1. *a* — Неориентированный образец поликапрона (капрона), *б* — 35 % растяжения, *в* — 70 % растяжения, *г* — 230 % растяжения

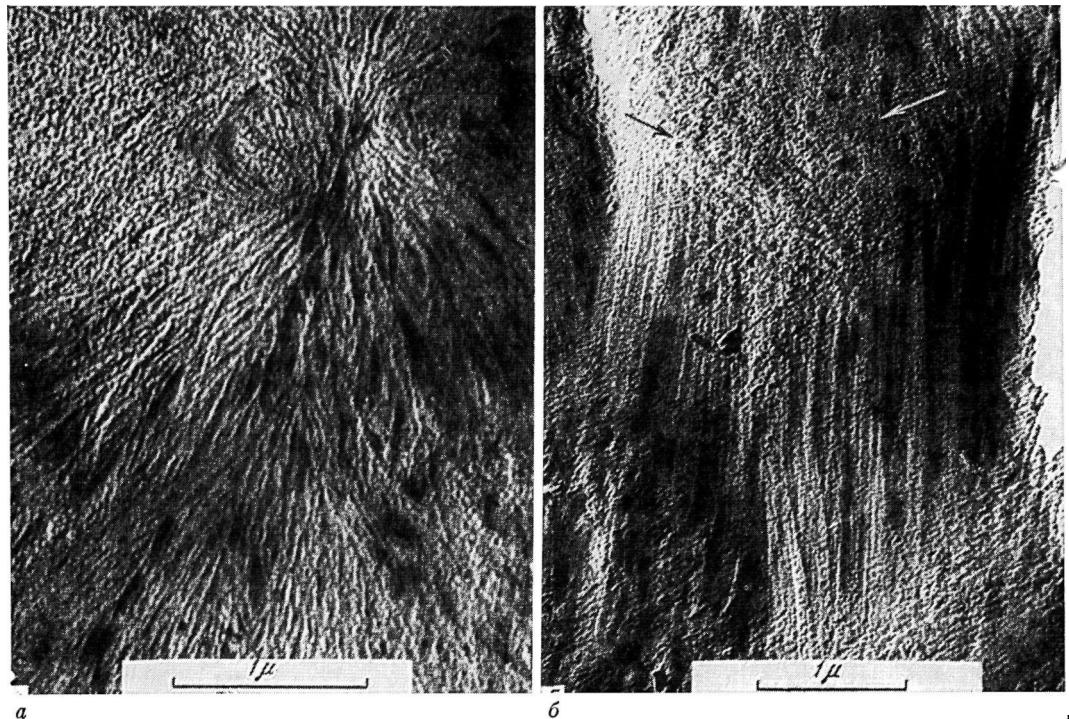


Рис. 2. *a* — Участок сферолита в неориентированном образце, *б* — 70% растяжения. Межсферолитная зона, в которой идет образование новой фибрillярной ориентированной структуры

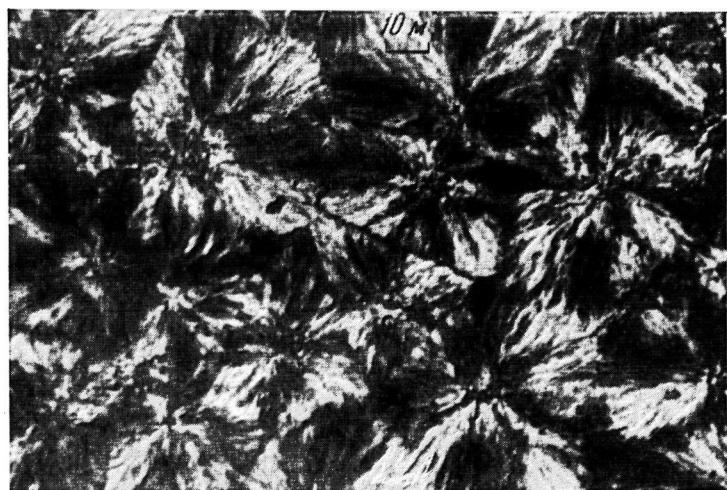


Рис. 2. Микрофотография пленки полимера (никели скрещены)

tronографическим [7] исследованиям оси полимерных молекул в фибриллах (или ламеллях) сферолита расположены преимущественно поперек осей фибрилл. Такое расположение молекул в радиально расходящихся из центра сферолита фибриллах определяется ростом кристаллов полимеров перпендикулярно направлению осей молекул в нем, причем поперечный размер фибриллы (или ламелли) задается здесь длиной складки молекул [8]. Вдоль сферолитных фибрилл чередуются кристаллические и аморфные области [6]. Схематическое строение сферолитов показано на рис. 3, а.

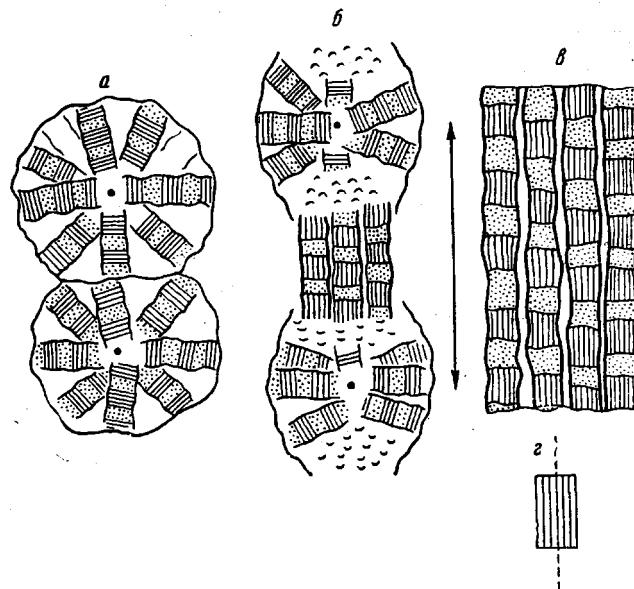


Рис. 3. Схема преобразования сферолитной структуры в ориентированную:

а — сферолиты в неориентированном полимере, б — промежуточное состояние при ориентации, в — фибрillлярное строение высокоориентированного полимера (стрелкой указана ось растяжения), г — схема кристаллита полимера. Пунктир — направление осей молекул

С другой стороны, как известно, высокоориентированные кристаллизующиеся полимеры состоят из фибрилл, направленных вдоль оси ориентации [9]. В фибриллах также чередуются кристаллические и аморфные области («большие периоды»), что следует из малоугловой рентгеновской дифракции [9]. Однако оси полимерных цепей здесь согласно данным поляризационной ИК-спектроскопии [10], рентгеновской дифракции [11], двойного лучепреломления [12] направлены вдоль фибрилл. Схема такого строения приведена на рис. 3, в.

Следовательно, фибриллы (или ламелли) в сферолитах неориентированных полимеров существенно отличаются от фибрилл в ориентированном состоянии своим внутренним строением. В первых, молекулы лежат поперек осей фибрилл, во вторых — вдоль осей.

Поэтому переход при ориентировании от исходной сферолитно-фибрillлярной структуры к конечной ориентированной фибрillлярной структуре должен сопровождаться разрушением начальной структуры и формированием новой.

Подобные заключения на основе рентгенодифракционных, оптических и других исследований были сделаны в работах [5, 6, 13, 14].

Нам представляется, что электронномикроскопические данные настоящей работы приводят, как уже указывалось выше, к такому же заключению и позволяют конкретизировать (чего не могли дать другие методы)

те места в сферолитной структуре полимеров, где начинается перестройка.

В соответствии с рис. 1, б — г и 2, б настоящей работы начальными очагами разрушения исходной структуры и формирования новой ориентированной структуры являются меридиональные границы между сферолитами. Именно здесь прежде всего образуется подобие ультрамикроскопической ориентированной «шейки» в полимерном материале. Затем данная перестройка распространяется на весь объем полимера.

Схематически промежуточное состояние в процессе ориентации показано на рис. 3, б.

Вопрос о том, чем задается поперечный размер фибрilll, формирующихся при ориентационной вытяжке, пока еще не ясен. Играет ли здесь роль способность полимерных молекул к складчатой конформации или как-то проявляются особенности роста полимерных кристаллов в поле механических напряжений — все это требует дальнейшего исследования.

Выводы

1. При ориентировании капрона, имеющего вначале сферолитную структуру, происходит постепенное преобразование этой структуры в ориентированную с фибрillами, расположенными вдоль оси ориентации.
2. Разрушение исходной сферолитно-фибрillлярной структуры и формирование ориентированной фибрillлярной структуры начинается на участках границ между сферолитами, перпендикулярных оси растяжения образца, а затем постепенно распространяется на весь объем полимера.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
20 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
2. В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 6, 1136, 1964.
3. В. А. Марихин. Заводск. лаб., 29, 973, 1963.
4. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуткер. Высокомолек. соед., 4, 2821, 1962.
5. K. Sasaguri, S. Hoshino, R. S. Stein, J. Appl. Phys., 35, 47, 1964.
6. А. Е. Громов, А. И. Слуткер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения. Изд. АН СССР, 1963, стр. 247.
7. R. G. Scott, J. Appl. Phys., 28, 1089, 1957.
8. P. H. Lindenmeyer, J. Polymer. Sci., C1, 5, 1963.
9. K. Hess, Chimil et industriel, 80, 129, 1958.
10. И. И. Новак, В. И. Веттергейн, Высокомолек. соед., 6, 706, 1964.
11. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, М., 1963.
12. Л. Трелоар, Физика упругости каучука. Изд. иностр. лит., 1953.
13. S. Strella, S. Newman, Polymer, 5, 107, 1964.
14. Г. Л. Слонимский, Т. А. Дикрева, Высокомолек. соед., 6, 153, 1964.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE ORIENTATION OF POLYCAPRAMIDE

S. N. Zhurkov, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova,
A. I. Slutsker

Summary

The gradual transformation of the original spherulite structure of caprone into the oriented structure has been investigated by replication of the surface of original and variously drawn caprone (polycaprolactam) specimens prepared from a solution of caprone in formic acid. Breakdown of the spherulites which begins on the sites of the boundaries between them perpendicular to the drawing axis of the specimen has been observed. A new oriented fibrillar structure is generated in these zones and gradually spreads out over the entire bulk of the polymer.