

УДК 678.01:53+678.742

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ДЕФОРМАЦИИ ФИБРИЛЛЯРНЫХ ДЕНДРИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА*В. А. Каргин, И. И. Горина*

Ранее сообщалось [1], что дендритная кристаллизация полипропилена приводит к богатому набору фибрillлярных кристаллов, различающихся способом упаковки стоангстремных фибрилл и степенью заращивания дендритного скелета. Электронномикроскопические наблюдения генезиса отдельных фибрилл, из которых строятся такие кристаллы, показали, что они образуются из тонких (порядка 20 Å) фибрillлярных элементов путем спирального изгибаия их и подстраивания в направлении преиущесственного роста структуры. Такой способ упаковки структурных элементов придает жесткость и дефектность конструкции фибрилл [2].

Представляло интерес изучить поведение фибрillлярных кристаллов полипропилена в процессе растяжения и проследить, как проявляется при этом природа стоангстремных фибрилл. Результаты этого исследования будут обсуждаться в данном сообщении.

Деформацию пленок полипропилена, содержащих необходимые типы структур, способ получения которых описан в статье [1], осуществляли на воде при помощи тонких иголок при комнатной температуре, а также в интервале 40—50°. Вытянутые участки пленки наносили на препаративные сетки, оттеняли Pt/Pd и просматривали в электронном микроскопе GEM-5G.

Результаты исследования деформации фибрillлярных кристаллов показали, что имеют место два крайних случая: во-первых, есть кристаллы, которые всегда разрушаются хрупко, и, во-вторых, есть кристаллы, которые всегда можно вытянуть. Такое поведение определяется способом упаковки стоангстремных фибрилл. Однако наряду с этим на поведение некоторых структур оказывают влияние и условия деформации, поэтому наблюдаются и промежуточные случаи, когда одна и та же структура может вести себя по-разному.

**Кристаллы, построенные из параллельно упакованных фибрилл.** На рис. 1 и 2 представлены структуры, которые всегда деформировались только хрупко. Это, во-первых, моноплоскости (рис. 1), образованные путем заращивания ветвистых кристаллов с параллельной упаковкой фибрилл [1], подобных изображенным на рис. 3, и, во-вторых, многослойные кристаллы (рис. 2). Разрушение их протекает до отдельных осколков и носит случайный характер. Деформация самих ветвистых скелетов, из которых выражают моноплоскости, показана на рис. 3. На рис. 4 представлен одиничный столбчатый кристалл, отличающийся от ветвистого более правильной параллельной упаковкой фибрилл. Как можно видеть, структуры этого типа деформируются без вытяжки. Они хрупко разрушаются в первую

очередь по границам параллельно уложенных фибрилл, как по наиболее слабым местам структуры (рис. 3, 4), а также поперек фибрилл (рис. 3). Аналогично ведут себя структуры, образованные из нескольких рядом расположенных столбчатых кристаллов (плоскостные друзы). Они показаны на рис. 4 (вверху справа). Однако иногда (а при деформации в интервале  $40-50^\circ$  — как правило) одновременно с хрупким разрывом можно наблюдать, что из многочисленных фибриллярных осколков тянутся тонкие нити диаметром порядка  $20 \text{ \AA}$  (рис. 5, внизу, справа), т. е. по размерам это

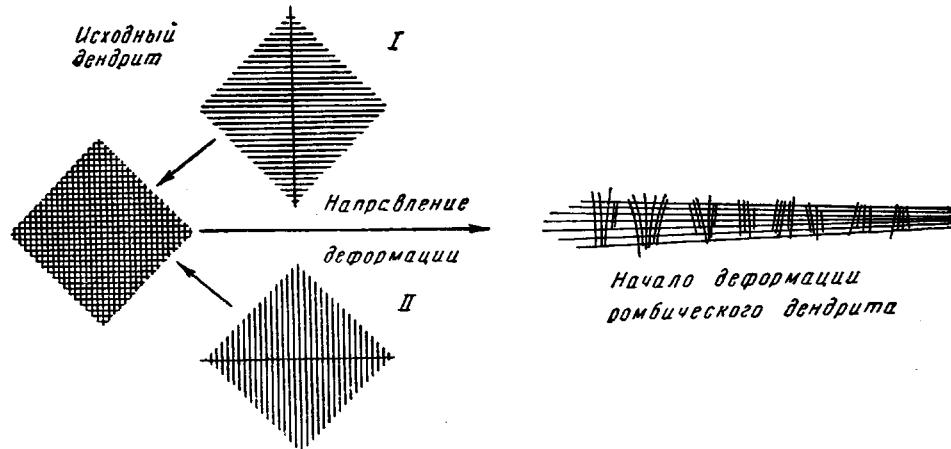


Рис. 11. Схематическое представление деформации ромбического дендрита

те самые фибриллярные элементы, из которых, как показано нами [2], путем спиральной упаковки строятся стоансгремные фибриллы.

Таким образом, на примере хорошо образованных кристаллов, в которых отчетливо прослеживается каждая индивидуальная фибрилла диаметром  $100 \text{ \AA}$ , так же отчетливо выявляется ее природа и влияние последней на характер деформации фибриллярных кристаллов.

На микрофотографиях (рис. 5 (в центре) и рис. 6) показана деформация сложных кристаллов (многослойных друзов). Такие кристаллы образуются, когда плоскостные друзы (рис. 4 — вверху справа) продолжают расти вверх путем подстраивания следующих слоев столбчатых кристаллов. Как можно видеть на рис. 6 (в центре представлена часть структуры, состоящая из нескольких столбчатых кристаллов), фибриллы, из которых построена структура, имеют небольшую длину и почти неразличимы. Это облегчает перестройку структуры в процессе деформации, особенно, если направление растяжения совпадает с направлением фибрилл (рис. 6) и обуславливает возможность вытяжки.

**Кристаллы с сетчатой упаковкой фибрилл.** Это сетчатые (рис. 7—9) и ромбические (рис. 10) дендриты, растяжение которых, в отличие от кристаллов, ведущих себя только хрупко (рис. 1, 2, 4), представляет второй крайний случай: они всегда вытягиваются. В случае сетчатых дендритов безразлично в каком направлении производится деформация, так как всегда имеются фибриллы как совпадающие с направлением растяжения, так и перпендикулярные к нему. Поскольку они связаны друг с другом в сеть, то и параллельно, и перпендикулярно расположенные фибриллы будут разрушаться в процессе деформации и перестраиваться в направлении вытяжки, как показано на рис. 7 и 8, вплоть до образования однородной фибриллярной массы (рис. 9). Очень интересен рис. 8, на котором можно наблюдать одновременно с сетчатым дендритом деформацию кристалла с параллельной упаковкой фибрилл. Осколки его вовлекаются в поток вытягиваемого сетчатого дендрита.

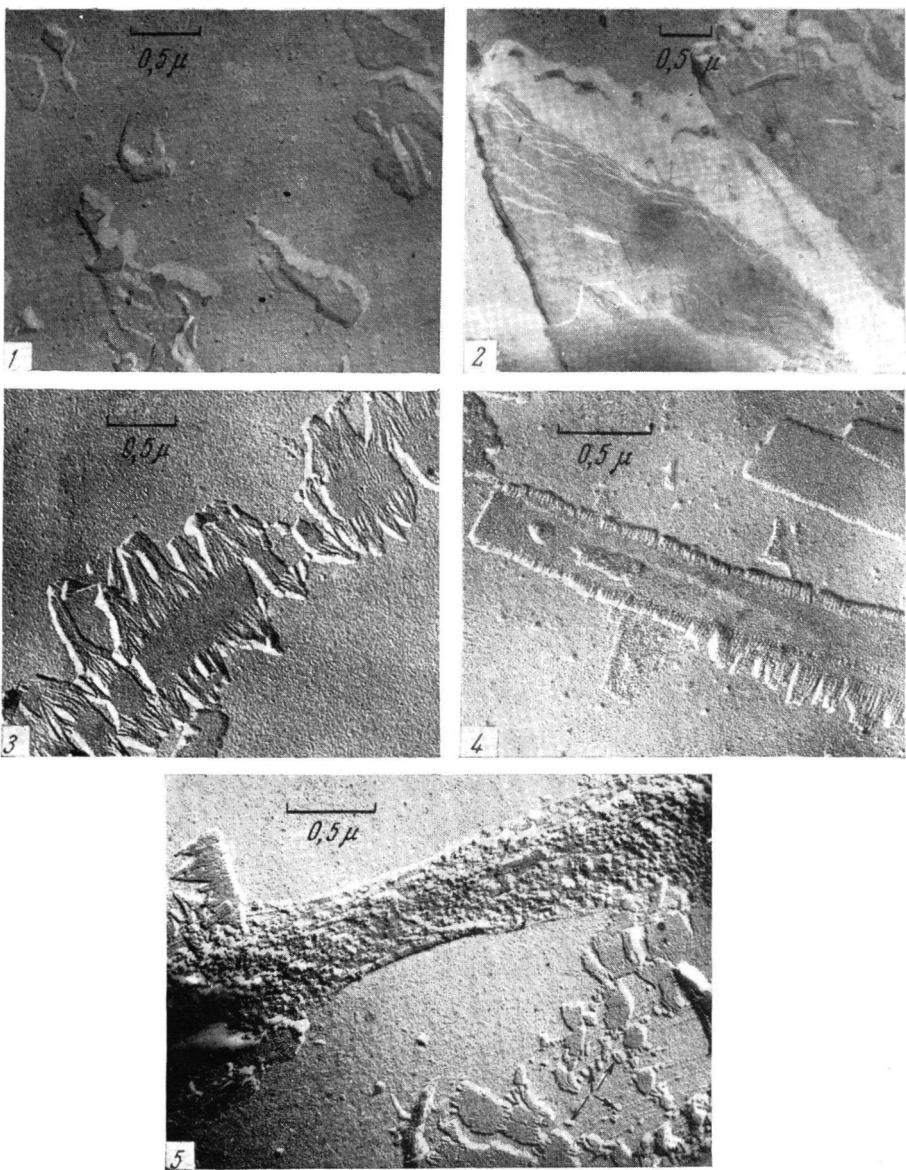


Рис. 1. Деформация моноплоскости ( $\times 19\,500$ )

Рис. 2. Деформации многослойного кристалла ( $\times 17\,000$ )

Рис. 3. Деформация ветвистых структур ( $\times 15\,600$ )

Рис. 4. Деформация столбчатого кристалла ( $\times 27\,000$ )

Рис. 5. Деформация плоскостной друзы (внизу справа) и многослойной друзы (в центре) ( $\times 26\,000$ )

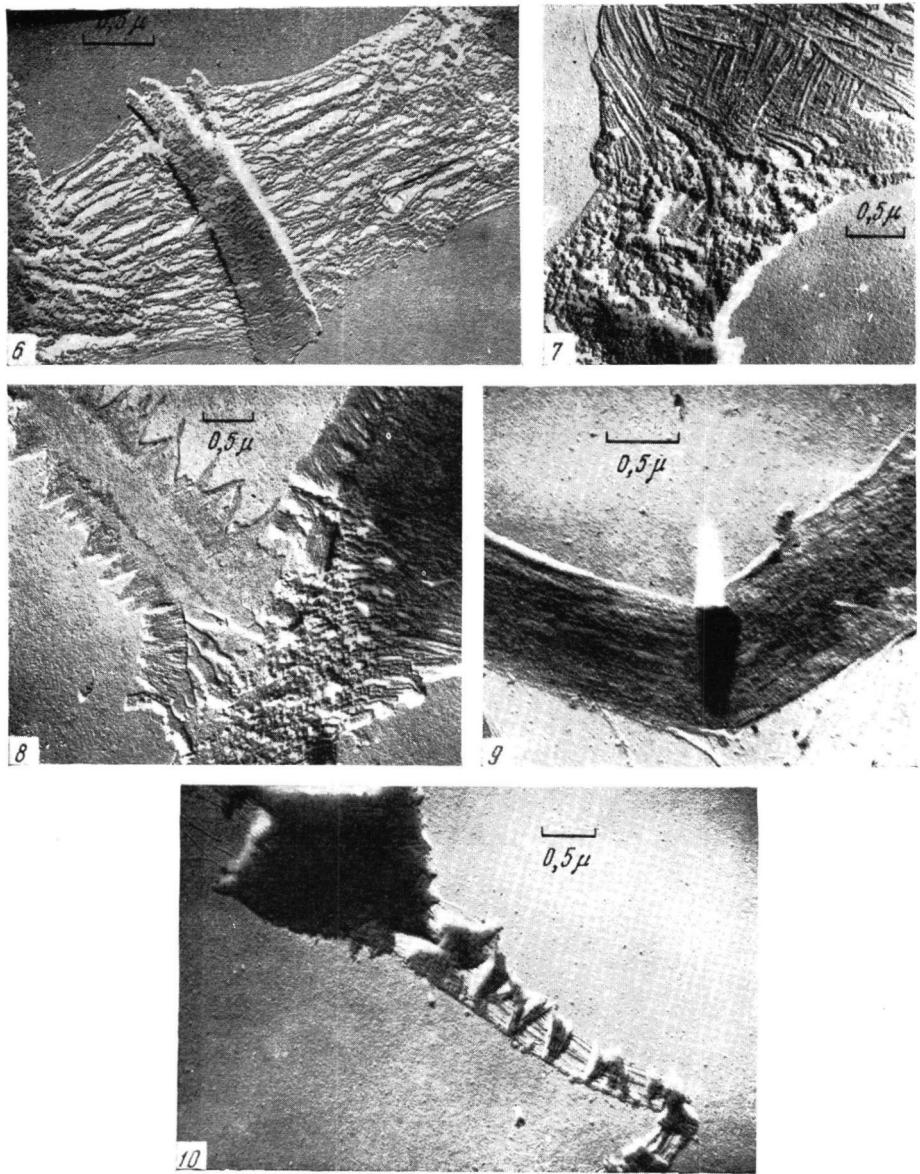


Рис. 6. Деформация многослойной друзы в направлении, совпадающем с направлением фибрill ( $\times 15\ 000$ )

Рис. 7. Начало деформации сетчатого дендрита ( $\times 18\ 000$ )

Рис. 8. Начало деформации одновременно сетчатого и столбчатого дендритов ( $\times 15\ 000$ )

Рис. 9. Однородная фибрillярная масса, образующаяся при деформации сетчатых дендритов ( $\times 20\ 000$ )

Рис. 10. Деформация ромбического дендрита фанерного типа ( $\times 16\ 500$ )

На рис. 10 представлена деформация ромбического дендрита. Видно, что в процессе растяжения отчетливо выявляется «фанерная» структура таких кристаллов. Схематически это может быть представлено, как показано на рис. 11.

Если мысленно разделить исходный ромбический дендрит на составляющие его дендриты I и II, то оказывается, что верхний (I) кристалл, фибриллы которого располагаются в направлении вытягивания, будет тянуться, а нижний (II), фибриллы которого перпендикулярны к направлению вытягивания, разрушается на куски по границам фибрилл, и эти куски как бы извлекаются из структуры при вытягивании нижнего дендрита, как это хорошо видно на микрофотографии (рис. 10).

Таким образом, чем сложнее (рис. 7 и 10) и несовершеннее (рис. 6) упакованы фибриллы в кристаллах, тем в меньшей степени проявляется их хрупкость, тем легче реализуются возможности, связанные с перестройкой фибрилл и подвижностью их структурных элементов в процессе деформации.

### Выводы

1. Проведено электронномикроскопическое исследование деформации фибрillлярных кристаллов полипропилена.
2. Показано, что хорошо образованные фибрillлярные кристаллы в процессе деформации разрушаются хрупко.
3. Сложная и несовершенная упаковка фибрилл в кристаллах облегчает возможность перестройки структур и обуславливает их способность к вытягиванию в процессе деформации.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27 VIII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каargin, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 220, 1965.
2. В. А. Каargin, И. И. Горина, Высокомолек. соед., 7, 4273, 1965.

### ELECTRON MICROSCOPIC STUDY OF THE DEFORMATION OF FIBRILLAR DENDRITES IN POLYPROPYLENE

*V. A. Kargin, I. I. Gorina*

#### Summary

An electron microscopic investigation of the deformation of fibrillar dendrites in two types of polypropylene, with parallel and network packing of the fibrils has been carried out. The deformation was performed on a water surface at room temperature and 40–50°, using thin needles. It was shown that the crystals behave differently in the deformation process, depending on the method of packing. Well formed structures such as monoplanes, multilayer crystals, isolated, acicular and dendritic structures undergo brittle breakdown along the fibrile boundaries and across the fibriles with the formation of numerous splinters. Crystals with a complex fibril packing (network and rhombic dendrites) or incomplete packing (multilayer clusters) are capable of stretching in the process of deformation.