

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 7

УДК 678.01:53+678.746

ИЗУЧЕНИЕ СФЕРОЛИТОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ
ДИФРАКЦИИ

*В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Г. С. Маркова,
Ю. К. Овчинников*

В последнее время большое внимание уделяется морфологии надмолекулярных образований, возникающих в полимерах, так как они в значительной степени определяют многие физико-механические свойства полимерных материалов. Известно большое многообразие морфологических форм, образующихся в одном и том же кристаллизующемся полимере. В тонких пленках полиэтилена высокой плотности найдены разнообразные морфологические формы от фибрill и сферолитов до правильно ограниченных единичных кристаллов [1]; в пленках полiamидов обнаружены плоскостные образования и сферолиты [2]. Разнообразные структуры найдены в изотактическом полистироле [За — в], в полипропилене [4], в полиоксиметилене [5] и др. Особенно детально изучены единичные кристаллы полиэтилена.

В большинстве исследований структура кристаллизующихся полимеров изучалась методом электронной микроскопии. В последние годы все чаще появляются работы, в которых исследование структуры полимеров проведено методами электронной микроскопии и дифракции электронов [6].

В более ранней работе по изучению процессов кристаллизации изотактического полистирола было показано влияние природы растворителя и условий термообработки на морфологию образующихся вторичных структур [3, б, в]. В частности, в изотактическом полистироле были обнаружены сферолиты различной морфологии.

Нам представлялось интересным на примере изотактического полистирола методами электронной микроскопии и электронографии провести исследование влияния предыстории образца на структуру сферолитов. Это и определило цель данной работы.

Методика исследования

Образцы для исследования готовили на угольных пленках-подложках: а) из 0,4%-ного раствора в нитробензоле при медленном испарении растворителя (время испарения 48 час. при 25°); б) из расплава с последующим отжигом полученных пленок; температура расплава 250°, образцы отжигали в течение 2 час. при 160°; в) при прогреве аморфизованного изотактического полистирола при 160° в течение 2 час. Снимки получены в электронном микроскопе JEM-5y.

Электронограммы сняты в электронографе ЭГ-1 при 50 кв ускоряющего напряжения *. Сначала исследование проводили в электронографе, а затем в электронном микроскопе. Сохранение кристаллического фазового состояния при электронографических исследованиях было обеспечено очень малой интенсивностью пучка.

* Диаметр пучка ~ 150 м.

Результаты и их обсуждение

На электронных микрофотографиях образцов полистирола, полученных из нитробензольного раствора, обнаружены сферолиты диаметром $\sim 5 \mu$ с разветвленными фибрillлярными структурами (рис. 1, а).

Из расплава с последующим отжигом при 160° найдены сферолиты размером до 100μ , которые нами были названы волокнистыми (рис. 1, б).

После термической обработки пленок аморфизованного изотактического полистирола образуются плоскостные сферолиты размером $\sim 5 \mu$ (рис. 1, в).

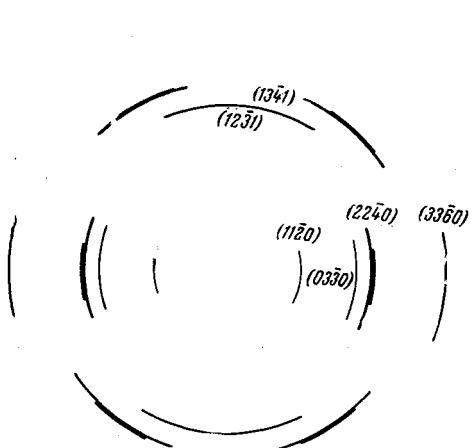


Рис. 2

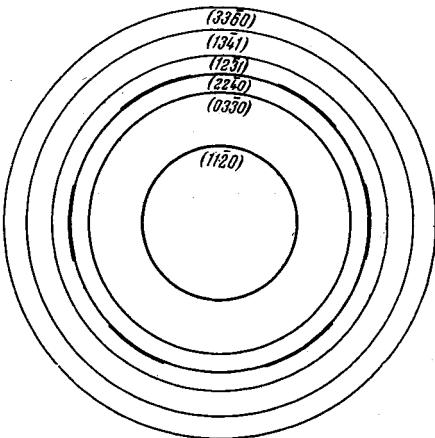


Рис. 3

Рис. 2. Схема текстурэлектронограммы плоскостных сферолитов изотактического полистирола, снятой под углом 45°

Рис. 3. Схема электронограммы дендритных сферолитов изотактического полистирола, снятой параллельно оси текстуры

Для всех перечисленных образцов полистирола получены электронограммы. Проведено индицирование рефлексов на электронограммах и на снимках косой текстуры по квадратичной форме и с помощью обратной решетки. На всех электронограммах сферолитов полистирола обнаружена аксиальная текстура с осью, перпендикулярной плоскости подложки. Степень текстурированности сферолитов соответственно уменьшается в ряду от плоскостных образований к сферолитам, полученным из нитробензольного раствора.

На основании полученных данных все исследованные сферолиты полистирола были разделены на три группы:

1 - я группа. Плоскостные сферолиты диаметром $\sim 5 \mu$ представляют собой агрегаты из монокристаллических плоскостей со складчатыми радиальными образованиями (фибрillами) [3, в]. Плоскости наложены друг на друга с небольшой степенью разориентации. При съемке параллельно оси текстуры на электронограммах видны кольцевые рефлексы равномерной интенсивности. В некоторых случаях на рефлексе (2240) замечено шесть уплотнений угловой протяженностью 15° . Появление уплотнений может быть объяснено наложением дифракционной картины большого, хорошо образованного плоскостного сферолита (электронограмма качания монокристалла) на картину аксиальной текстуры множества мелких сферолитов и плоскостей. Рефлексы резкие, при съемке под углом довольно хорошо выражено разделение на слоевые линии (рис. 2).

К статье В. А. Каргина и др., к стр. 1284

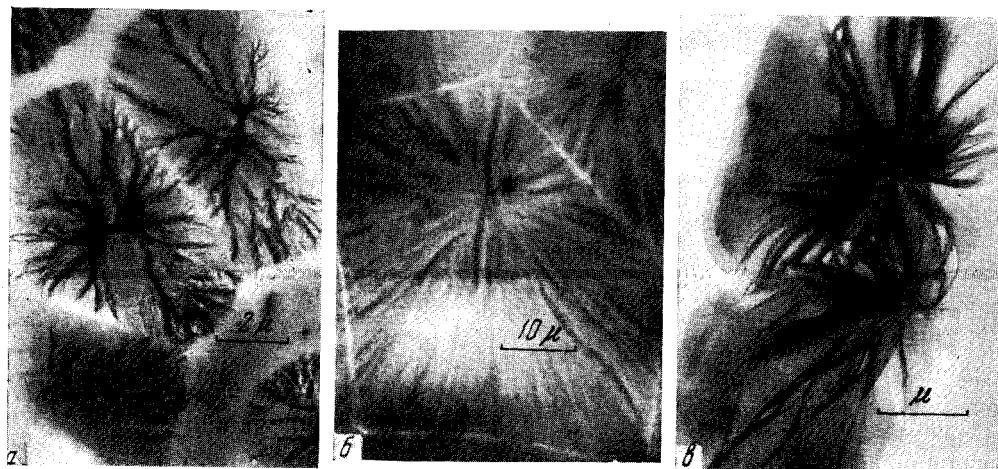


Рис. 1. Сферолиты изотактического полистирола, полученные:

а — из нитробензольного раствора; *б* — из расплава с последующим отжигом. Температура расплава 250°, отжигали 2 час. при 160°; *в* — после отжига аморфизованного образца при 160° в течение 2 час.

2-я группа. Сферолиты, полученные из раствора диаметром $\sim 5 \mu$. Электронографическая картина, наблюдаемая для этих сферолитов, аналогична дифракции, полученной от плоскостных сферолитов. При съемке под углом происходит разделение на слоевые линии, причем степень текстурированности несколько хуже, чем в плоскостных сферолитах, о чем говорит большая протяженность дуг. Дифракционные линии более размыты, что можно объяснить, по-видимому, большей дефектностью структуры.

Результаты исследования этой группы сферолитов электронографическим методом и данные по складчатой конформации молекул полимеров [7] позволяют сделать вывод о возможном плоскостном строении сферолитов этого типа.

3-я группа. Сферолиты, полученные через расплав, значительно больше по размеру; диаметр их достигает 100μ . При этом пучок электронов одновременно захватывает не более двух сферолитов или один сферолит и окружающие его ветви других сферолитов. На всех электронограммах рефлекс (2240) имеет шесть симметрично расположенных уплотнений, в некоторых случаях уплотнения были и на рефлексе (1120) (рис. 3). Угловая протяженность уплотнений на рефлексах (2240) и (1120) $\sim 25^\circ$. Плотность дуг в два раза превышает плотность кольца. При съемке под углом обнаружена аксиальная текстура с хорошим разделением на слоевые линии. Исходя из внешней формы, можно было бы предположить для этих сферолитов существование сложной текстуры [8], но при исследовании эта текстура не найдена. Обнаруженную нами дифракционную модель можно получить от дендритного сферолита, состоящего из монокристаллических плоскостей, ориентированных кристаллографической плоскостью (0001) параллельно подложке. Аналогичный тип полистирольного сферолита имеет место в работе Кейта [9]. Схема такого сферолита приведена на рис. 4. Сферолит построен из центральной плоскости, к которой в шести направлениях прирастают следующие плоскости, сохраняя при этом ориентацию элементарной ячейки. В литературе такие случаи описаны для полиэтилена, когда на плоскости, параллельной подложке, нарастают другие, сохраняя при этом ориентацию относительно основной плоскости. В исследованном нами случае происходит наложение краев плоскости, что, вероятно, достаточно для сохранения ориентации ячейки. Таким образом, возникают шесть ветвей, расположенных под углом 60° друг к другу. Плоскости, составляющие ветви, могут в свою очередь являться первоначальными для дальнейшего кристаллографического ветвления. При такой модели роста весь сферолит является как бы построенным из монокристаллических плоскостей с небольшой взаимной разориентацией. Угол разориентации, как нами было обнаружено, равен $20-25^\circ$.

Таким образом, обобщая результаты, полученные для трех типов сферолитов, можно сказать, что все они построены из монокристаллических плоскостей, ориентированных параллельно подложке и отличающихся размером этих плоскостей.

Как известно, монокристаллы ряда кристаллизующихся полимеров состоят из секторов, отличающихся направлением складок молекул [10].

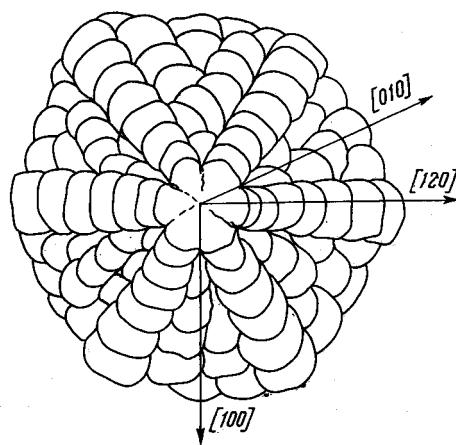


Рис. 4. Схема дендритного сферолита изотактического полистирола

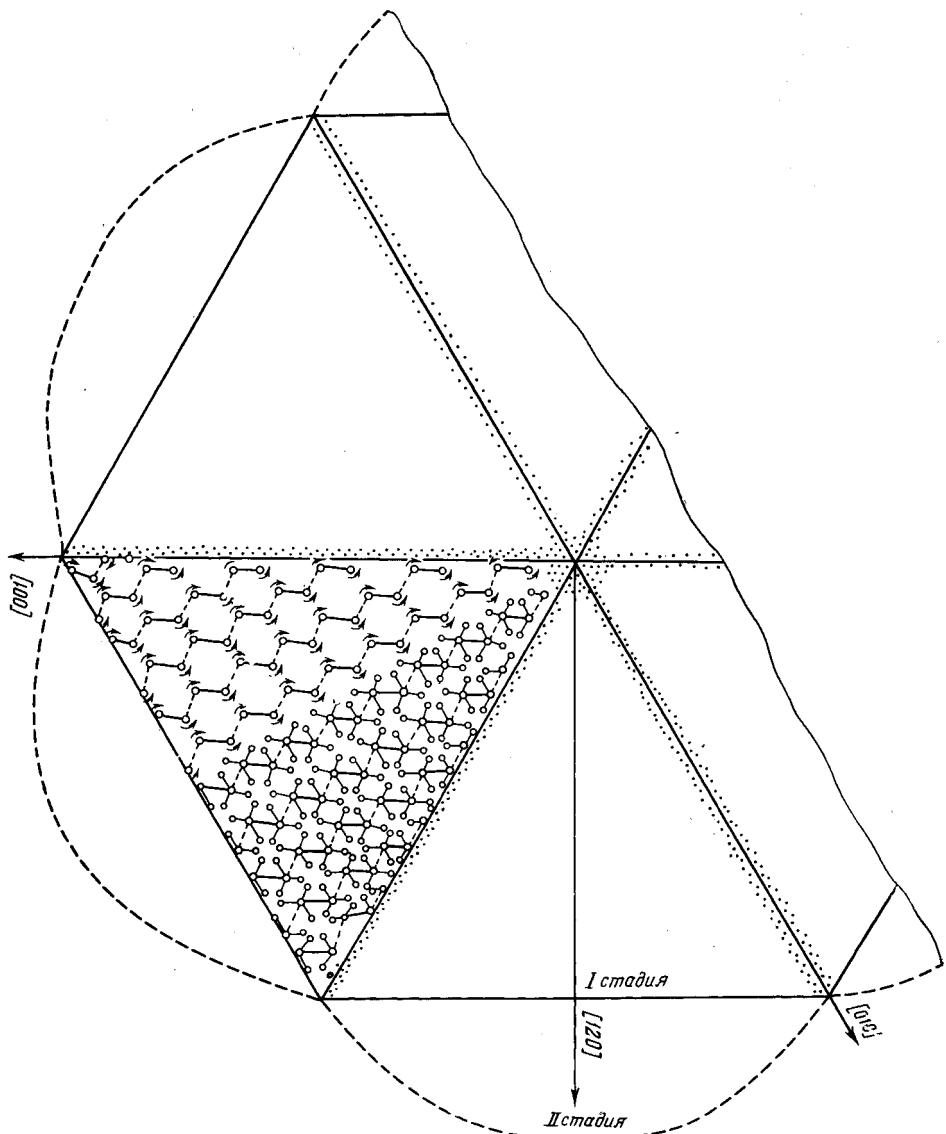


Рис. 5. Схема монокристалла изотактического полистирола в проекции на плоскость (0001). Плоскость складки молекул (011 $\bar{0}$); плоскость одной молекулы (12 $\bar{1}$ 0). Верхний изгиб складки обозначен сплошной линией, нижний — пунктиром. Стрелки указывают направление вращения спирали бензольных колец. Точками обозначены места наибольшего скопления дефектов и примесей

В полистироле, например, обнаружено шесть секторов, имеющих границы раздела. Хотя не ясно, что из себя представляет зародыш такого монокристалла, но нам кажется возможным, что уже в самом зародыше имеется деление на сектора, обусловливающее в дальнейшем секторный рост монокристалла.

Рассматривая образование единичного кристалла амилозы, Мейнли [11] дает схему зародыша плоскости, образованного из одной молекулы, закручивающейся по спирали и складывающейся сама на себя таким образом, что сегменты молекулы располагаются перпендикулярно плоскости кристалла.

Можно предположить, что в акте образования зародыша должны участвовать не одна, а параллельно несколько молекул, что находится в соот-

ветствии с пачечной моделью строения полимеров [12]. Можно представить следующий вариант укладки молекул в монокристалле изотактического полистирола (рис. 5). Кристалл состоит из шести секторов, в каждом секторе складки молекул лежат в плоскостях типа $(01\bar{1}0)$, а плоскостью одной молекулы в данном секторе будет плоскость $(1\bar{2}10)$. Складывание молекул происходит попеременно в различных плоскостях типа $(01\bar{1}0)$, что в проекции на плоскость (0001) выглядит как зигзаг, вращение спирали бензольных колец в соседних звеньях которого противоположно. Такая схема укладки молекул в отдельном секторе согласуется с данными по строению кристаллов изотактического полистирола [13]. В предложенной нами схеме сектора монокристалла отличаются тем, что в каждом из них молекулы лежат в различных плоскостях типа $(1\bar{2}10)$. При этом ориентация элементарной ячейки относительно произвольно выбранного направления $[100]$ сохраняется во всех секторах. В таком кристалле будут существовать шесть границ раздела секторов типа $(01\bar{1}0)$, на которых концентрируются различные примеси, осколки плоскостей и т. п. (На схеме эти места обозначены точками (рис. 5).) Линии раздела в монокристаллах полистирола действительно были обнаружены Кейтом [9].

Как можно представить процесс роста такого монокристалла? Повидимому, до определенной стадии роста гексагональная форма монокристалла сохраняется, но затем рост кристалла начинает замедляться в направлениях $[100]$ и $[110]$ в данном секторе, это является результатом повышения содержания примесей и осколков плоскостей на границах секторов. Дальнейший рост сектора происходит в направлении $[210]$.

На схеме (рис. 5) пунктирной линией показана вторая стадия роста монокристалла, при этом границы секторов сохраняют свое прежнее положение. Необходимо иметь в виду, что вершины малого по размерам кристалла не будут совпадать с вершинами развитого монокристалла, что соответствует первой и второй стадиям роста.

Развитие дендритного сферолита на базе такого монокристалла происходит путем пристройки плоскостей по направлениям, аналогичным направлению $[210]$ в данном секторе. На сферолитах полистирола, полученных при термической обработке через расплав, нам удалось обнаружить шесть ветвей, расположенных под 60° друг к другу.

В данной работе не рассматривается вопрос образования складок плоскостей (в плоскостных сферолитах) и фибрилл (в сферолитах, полученных из раствора). Этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Выводы

1. Показано, что все исследованные сферолиты изотактического полистирола построены из плоскостей, расположенных параллельно подложке, и отличаются только размерами этих плоскостей. Степень разориентации плоскостей в сферолитах растет в ряду от плоскостных сферолитов к сферолитам, полученным из нитробензольного раствора.

2. При исследовании сферолитов полистирола, полученных быстрым охлаждением расплава до 160° (температура расплава 250°) и последующим отжигом при этой температуре в течение 2 час., установлено, что данные сферолиты являются дендритными образованиями с кристаллографическим ростом. Угол разориентации кристаллических плоскостей $20-25^\circ$.

3. Предложена возможная схема роста единичного кристалла и дендритного сферолита изотактического полистирола.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, **110**, 1015, 1957; М. Е. Константинопольская, Диссертация, 1962; A. Keller, Makromolek. Chem., **34**, 1, 1959; P. H. Geil, Polymer single crystals, N. Y., 1963.
2. A. Keller, Philos. Mag., **2**, 1171, 1957; R. Erre, E. W. Fischer, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., **34**, 721, 1959; М. Б. Константинопольская, Т. А. Корецкая, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **7**, 1927, 1965.
- 3а. A. S. Kenyon, R. C. Gross, A. L. Wurstner, J. Polymer Sci., **40**, 159, 1959.
- 3б. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., **5**, 1809, 1963.
- 3в. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Т. А. Богаевская, Высокомолек. соед., **6**, 441, 1964.
4. Г. П. Андранинова, Диссертация, 1963; B. G. Rånby, F. F. Morehead, N. M. Walter, J. Polymer Sci., **44**, 349, 1960.
5. A. Woodward, Polymer, **5**, 293, 1964; D. H. Reneker, P. H. Geil, J. Appl. Phys., **31**, 1916, 1960; D. C. Bassett, F. R. Dammont, R. Salovey, Polymer, **5**, 579, 1964.
6. A. Keller, J. Polymer Sci., **36**, 361, 1959; P. Ingram, A. Peterlin, Polymer letters, **B2**, 739, 1964; В. И. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **6**, 1136, 1964.
7. A. Keller, Philos. Mag., **2**, 1171, 1957.
8. Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, М., 1956, стр. 58.
9. H. D. Keith, J. Polymer Sci., **A2**, 4339, 1964.
10. D. C. Bassett, F. C. Frank, A. Keller, Nature, **184**, 810, 1959; A. Keller, Polymer, **3**, 393, 1962; A. W. Agar, F. C. Frank, A. Keller, Philos. Mag., **4**, 32, 1959.
11. R. Mainly, J. Polymer Sci., **A2**, 4503, 1964.
12. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. С. Слонимский, Коллоидн. ж., **19**, 137, 1957.
13. G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi, Nuovo cimento Suppl., **15**, 69, 1960; P. H. Geil, Polymer single crystals, 1963, p. 64.

STUDY OF SPHERULITES OF ISOTACTIC POLYSTYRENE BY MEANS OF ELECTRON MICROSOPY AND ELECTRON DIFFRACTION

**V. A. Kargin, T. A. Koretskaya, G. S. Markova,
Yu. K. Ovchinnikov**

Summary

It were studied spherulites of isotactic polystyrene of different morphology obtained from solution at slow evaporation of the solvent (nitrobenzene), from the melt ($t=250^\circ\text{C}$) with following annealing for two hours at 160°C and at thermal treatment of amorphous isotactic polystyrene at 160° for two hours. All three types of spherulites are made up of monocrystal phanes oriented with c axis perpendicular to basis and differing only in the dimensions of the planes. The degree of orientation is decreased from flat spherulites to ones formed from nitrobenzene solution. It was given the possible scheme of the process of growth of a single crystall and dendrite spherulite of isotactic polystyrene.