

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1966

УДК 678.01 : 53+678.674

РЕКРИСТАЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭФИРНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева

Известно, что при охлаждении разбавленных растворов некоторых полимеров удается получить монокристаллы, состоящие из отдельных пластин [1—3]. Метод дифракции электронов позволил предположить, что молекулярные цепи расположены перпендикулярно плоскости этих пластин. Для полиэтилена установлено соответствие между высотой ступенек монокристалла и величиной большого периода, определенного из малоугловой рентгеновской дифракции. Стэттон и Гейл [4—5], а также Келлер [6] обнаружили, что при нагревании этих кристаллов полиэтилена вблизи температуры плавления происходит увеличение большого периода, причем толщина пластин и величина большого периода зависят от времени, температуры отжига, от среды, в которой происходит отжиг. Авторы предполагают, что при отжиге монокристаллов полиэтилена происходит необратимый процесс рекристаллизации.

В настоящей работе мы попытались изучить процесс отжига для полиэфирных кристаллов, полученных нами ранее [7], а также проследить зависимость величин большого периода и высоты ступенек от условий отжига.

Методика приготовления образцов

В качестве объекта исследования были взяты кристаллы полиэфиров двух сортов — полиэфир эйкозандиола и додекадикарбоновой кислоты и полиэфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты, растворимые соответственно в амилацетате и этиловом спирте. Кристаллы полиэфиров получали при охлаждении горячих растворов по методу, описанному ранее [7].

Для электронномикроскопических исследований объекты наносили из раствора на сетку с формваровой или коллоидной подложкой.

Для рентгеновских исследований объекты готовили в виде пластин толщиной $\sim 0,5 \text{ мкм}$, получающихся при фильтровании охлажденных растворов. Ориентации кристаллов достигали под давлением. Рентгеновский пучок направляли параллельно поверхности образца вдоль кристаллических пластин.

Для электронной микроскопии кристаллы отжигали в свободном состоянии, т. е. в контакте с растворителем и водой, а также непосредственно на подложке, т. е. в фиксированном состоянии на пленке.

Для рентгеновской съемки отжигали либо сам блок, полученный после фильтрования охлажденного раствора, либо суспензию, в которой кристаллы находились в контакте с водой. В последнем случае кристаллы после отжига отфильтровывали, высушивали и ориентировали под давлением.

Исследования электронномикроскопических препаратов проводили в электронном микроскопе УЭМВ-100. Препараты оттеняли Pt и сплавом Au — Pd. Для точного определения углов оттенения при измерении высоты ступенек монокристалла на препараты наносили частицы латекса стандартных размеров (1300 — 1400 \AA).

Исходные монокристаллы изучали дополнительно в темном и светлом поле при сниженной интенсивности электронного пучка ($j \cdot 10^{-4} \text{ a/cm}^2$). В этих условиях не проходила аморфизация объекта, вследствие чего изображение формировалось как диффузно рассеянными электронами, так и электронами, рассеянными от кристаллографических плоскостей, удовлетворяющими условию Бульфа — Брэгга. Следовательно, в этом случае осуществляется как амплитудный, так и дифракционный контраст.

При уменьшенной интенсивности электронного пучка монокристаллы полиэфиров изучали также методом микродифракции (области микродифракции от 2 до 10μ).

Рентгеновские съемки производили на медном излучении с фильтром на плоскую пленку в больших углах и в малоугловой камере с точечной диафрагмой и диафраг-

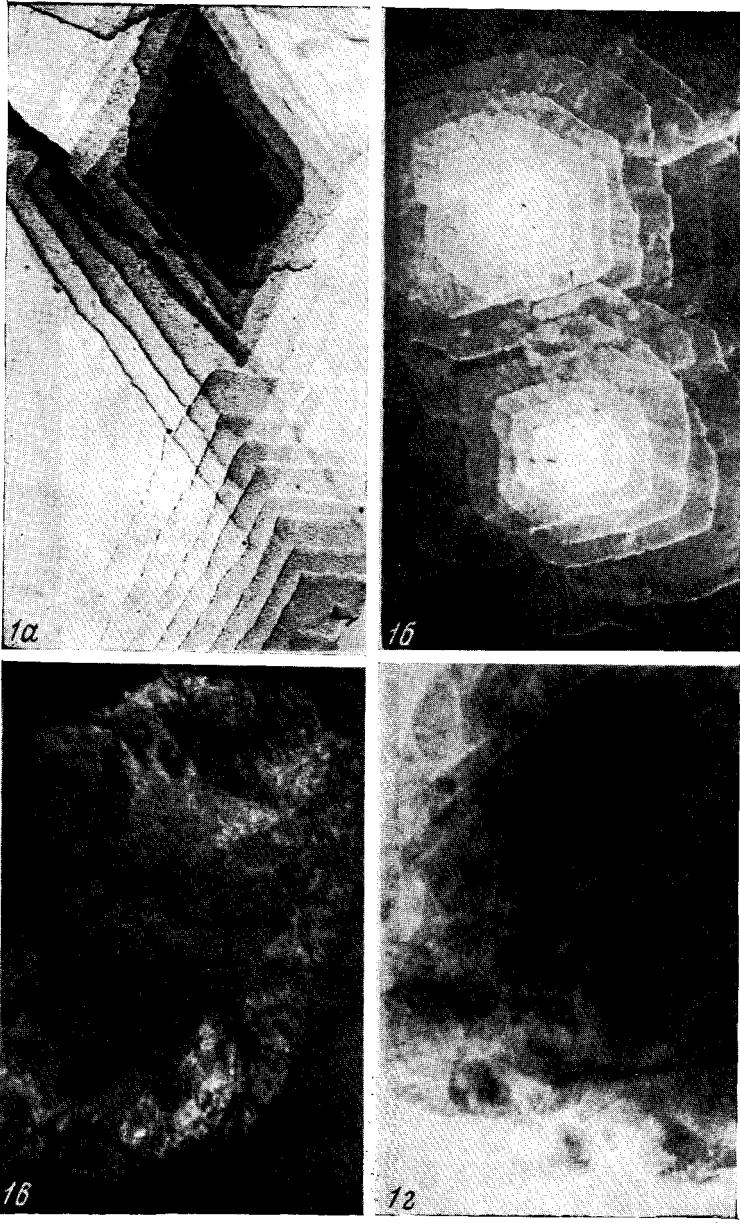


Рис. 1. *a* — Монокристаллы полиэфира из этилового спирта, *б* — из амилацетата ($\times 15\,000$), *в* — кристаллы полиэфира в темном, *г* — в светлом поле

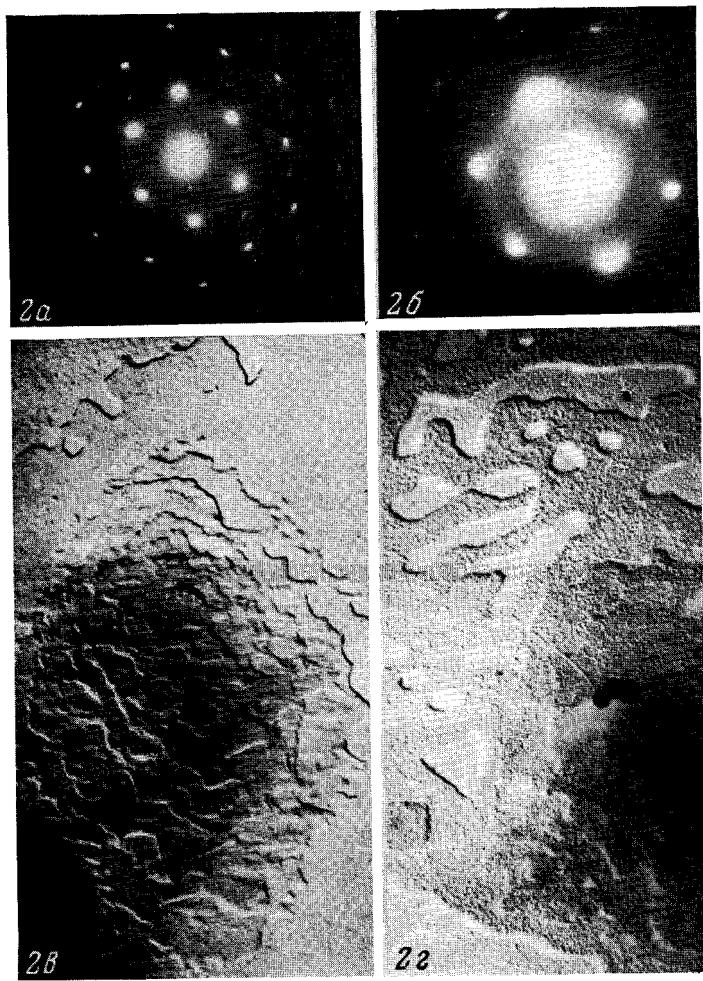


Рис. 2. *a* — Микродифракционная картина одного слоя кристалла, *б* — нескольких слоев, *в* — кристаллы после отжига при 58° , *г* — при 61° ($\times 15\,000$)

мой Кратки. Распределение интенсивности малоуглового рассеяния в перпендикулярном направлении плоскости пластин изучали при помощи ионизационной регистрации.

Отжиг препаратов производили в термостате на воздухе с точностью измерения температуры $0,5^\circ$ при температурах от 50 до 80° и времени отжига от 1 до 8 час.

Экспериментальные результаты и обсуждение

а. Неотожженные монокристаллы. На рис. 1, а и б представлены кристаллы полиэфира эйкозандиола и додекадикарбоновой кислоты и полиэфир гексаметиленгликоля и себациновой кислоты. Электронные микрофотографии показывают, что кристаллы, полученные из амил-ацетата, растут в виде ромбов, а кристаллы из этилового спирта — в виде шестигранников. Высота ступенек, измеренная из снимков по длине тени и углу оттенения, для ромбических кристаллов составляет 100 , для шестигранных 60 \AA . Величина большого периода, измеренная из малоугловых рентгенограмм, составляет 101 и 64 \AA соответственно, т. е. имеется полное совпадение высоты ступенек и величины большого периода.

На электронных микрофотографиях неотожженных препаратов, полученных в темном поле, при $j = 10^{-4} \text{ a/cm}^2$ хорошо видны резкие дифракционные максимумы (рис. 1, в). В светлом поле у этих кристаллов наблюдаются муаровые картины, появляющиеся за счет наложения отдельных пластин друг на друга (рис. 1, г). Как известно, муаровый эффект получается либо при параллельном наложении неэквивалентных решеток, т. е. когда межплоскостные расстояния двух пластин отличаются друг от друга, либо при наложении двух систем с одинаковыми периодами и отклонении одной из них на некоторый угол относительно другой. В нашем случае наиболее вероятным является образование муарового эффекта за счет поворота пластин, на что указывают дифракционные картины этих кристаллов, полученные от нескольких слоев. На рис. 2, а представлена микродифракционная картина от одного слоя, на рис. 2, б — микродифракционная картина нескольких слоев кристаллов.

б. Отжиг монокристаллов полиэфиров. Электронномикроскопические исследования показывают, что отжиг приводит к изменению морфологической структуры объекта. Эти изменения тем сильнее, чем выше температура (имеются в виду температуры, близкие к температуре плавления) и время отжига. Так, например, при отжиге ромбических монокристаллов при 50° в течение 10 час. не наблюдается заметных изменений морфологии, картины аналогичны исходным.

При отжиге при 58° монокристалл сохраняет свою ромбическую форму, но на кристаллических пластинах появляются сморщивания пластин вдоль оси b , т. е. вдоль короткой оси диагонали ромба (рис. 2, в). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 61° приводит к появлению пустот на нижней однослойной пластине (рис. 2, г). Пустоты имеют разнообразную форму. Появление пустот сопровождается утолщением нижней пластины, лежащей на пленке-подложке. Толщина этой пластины составляет 160 \AA . По-видимому, при отжиге однослойной пластинки происходит перекачка материала из одних участков в другие, поскольку площадь, занимаемая кристаллом, не меняется. Не исключено, что подобное же перераспределение материала происходит и в верхних ступеньках кристалла, так как верхние слои меняют свою форму. Электронограммы и рентгенограммы в больших углах показывают, что ориентация молекулярных цепей в отожженных кристаллах сохраняется. Электронограммы также позволяют судить о перераспределении материала в монокристалле (рефлексы становятся более резкими).

Рентгеновские данные по кристаллам, отожженным в блоке при 61° , показывают величину большого периода 164 \AA , т. е. его величина совпадает с толщиной нижней пластинки кристалла. На малоугловой рентгенограмме хорошо видны рефлексы III порядка. На рис. 3, а, б приведены

кривые распределения интенсивности вдоль меридиана малоугловой текстуррентгенограммы, полученные на ионизационной установке для исходного и отожженного кристаллов полизифиров. На кривых видны также дифракционные максимумы второго порядка. Из обработки кривых со-

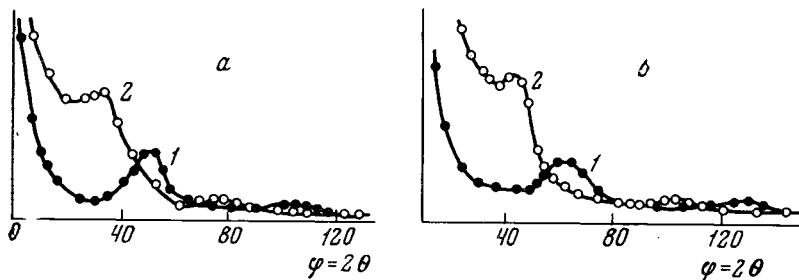


Рис. 3. а — Малоугловые кривые распределения интенсивности вдоль меридиана текстуррентгенограммы для ромбического, б — гексагональных монокристаллов
1 — исходный, 2 — отожженный образцы

гласно методу, предложенному в работе [8], вычисляется кристалличность K отожженных и неотожженных образцов. K для исходного ромбического монокристалла равна 0,8, после отжига кристалличность увеличивается и равна $\sim 0,9$. Измерение плотности для данных кристаллов

при различных температурах отжига (рис. 4) показало, что плотности кристаллов полизифиров увеличиваются с увеличением температуры отжига и величины большого периода. Следовательно, измерения плотности также показывают увеличение степени кристалличности образца в результате отжига.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к еще более сильному изменению морфологической структуры объекта.

Рис. 4. Изменение плотности от температуры отжига для монокристаллов из этилового спирта

При температуре отжига 70° верхние ступеньки слаживаются. Весь объект сосредоточивается в одной пластине, имеющей толщину, превышающую 100 \AA , с большим количеством пустот. Отжиг образцов при температуре плавления 80° приводит к появлению новых морфологических образований, фибрилл и дендритов. Температурный интервал, в течение которого наблюдается непрерывный рост большого периода в 1,5 раза, равен $\sim 20^\circ$.

Аналогичный характер изменений морфологической структуры в процессе отжига наблюдается также и для кристаллов, полученных из этилового спирта в виде шестигранников. Большой период увеличивается от 60 до 110 \AA вследствие отжига при температуре от 40 до 63° . Эти же кристаллы отжигались также в суспензии в контакте с водой, что обеспечивало идентичность условий отжига как для электронномикроскопических, так и для рентгеновских препаратов. В этом случае исключается взаимодействие кристаллов полизифира с пленкой-подложкой, в которой они прикрепляются в электронномикроскопическом препаратировании. Результаты показали, что величина большого периода, измеренного дифракцией рентгеновских лучей под малыми углами, сохраняется такой же, как и при отжиге в блоке. На электронных микрофотографиях в этом случае видны утолщенные пластины, но дырок не удается обнаружить. По-видимому, наблюдаемые дырки на нижних пластинах являются результатом при-

крепления монокристаллов к пленке-подложке, и силы взаимодействия пленка — объект приводят к дырчатой картине распределения материала при отжиге, являющейся результатом метода приготовления объекта. Это объяснение не противоречит результатам рентгеновской съемки, которые указывают на совершенствование структуры кристаллов при отжиге, исключающее появление крупных дефектов в блоке монокристаллов в виде дырок. По-видимому, данные литературы по отжигу полиэтилена можно трактовать таким же образом. На наш взгляд, появление дырок в полиэтилене легко объяснить взаимодействием объекта с пленкой. К сожалению, в работе Стэттона и Гейла отсутствуют данные об отжиге монокристаллов в свободном состоянии.

Таким образом, при отжиге кристаллов полиэфиров и полиэтилена наблюдаются сходные структурные и морфологические изменения. Как в том, так и в другом случае в процессе отжига происходит перестройка морфологической структуры, приводящая к исчезновению пластин, при этом сохраняется ориентация молекулярных осей. Факты увеличения плотностей монокристаллов при отжиге, увеличение степени кристалличности, сохранение однородности рефлексов большого периода и резкие рефлексы при дифракции рентгеновских лучей под большими углами свидетельствуют о том, что при отжиге увеличивается совершенство кристалла.

Данные электронной микроскопии позволяют предположить, что материал, необходимый для увеличения толщины пластины при рекристаллизации, берется из других пластин, которые в начальный момент отжига претерпевают заметные морфологические изменения.

В заключение выражаем свою искреннюю признательность А. И. Китайгородскому и Д. Я. Цванкину за обсуждение работы и ряд ценных советов и С. В. Виноградовой за предоставление образцов.

Выводы

1. Электронномикроскопическое изучение монокристаллов полиэфиров при температурах вблизи температуры плавления показывает, что происходят необратимые морфологические изменения, сопровождающиеся увеличением толщины пластин.

2. Величина большого периода, полученная с помощью дифракции рентгеновых лучей под малыми углами до и после отжига, совпадает с толщиной пластин, измеренных по электронномикроскопическим снимкам.

3. При отжиге кристаллов полиэфиров увеличивается степень кристалличности, плотность кристаллов, сохраняется ориентация молекулярных осей.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Keller, Philos. Mag., 2, 1172, 1957.
2. P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 406, 301, 1957.
3. E. W. Fischer, Z. Naturforsch., 12a, 753, 1957.
4. W. O. Stattion, P. H. Geil, J. Appl. Polymer Sci., 3, 357, 1960.
5. W. O. Stattion, J. Appl. Phys., 32, 2332, 1959.
6. A. Keller, A. O'Connor, Disc. Faraday Soc., 25, 114, 1958.
7. Е. М. Белавцева, Ю. В. Минюх, А. И. Китайгородский, Докл. АН СССР, 133, 1132, 1960.
8. Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., 6, 2078, 1964.

RECRYSTALLIZATION OF POLYESTERS MONOCRYSTALLS
K. Z. Gumargalieva, E. M. Belavtseva

Summary

It is carried out electromicroscopic and X-ray study of monocrystals of polyesters at temperatures close to melting point. Recrystallization of the monocrystals at annealing is accompanied by thickening of the plates, rise of crystallinity degree and crystals density. The value of big period is increased at annealing for two kinds of polyesters from 101 to 165 Å and from 64 to 110 Å. The crystals thickness as measured on electromicroscopic photographs coincides with X-ray data. It is supposed that holes on electromicroscopic photographs of the annealed monocrystals are the result of the samples preparation technique.