

ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. Miles, D. M. Newell, J. Appl. Polymer Sci., 9, 483, 1965.
2. Б. И. Ворожцов, Приборы и техника эксперимента, 1959, № 1, 112.
3. Н. Tanaka, A. Matsumoto, N. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1128, 1964.
4. Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 3, 357, 1969.
5. П. Ф. Веселовский, Диссертация, 1966.

УДК 535:539.27:678.01

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И СВЕТООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ СКОЛОВ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, В. К. Иващенко,
Т. Э. Липатова, Ю. В. Пасечник

Вопрос о надмолекулярных структурах, возникающих в полимерах, имеет очень важное значение для регулирования механических и других свойств полимерных материалов.

В работах Каргина и сотр. показано наличие структурных образований также в аморфных полимерах, в том числе в эластомерах [1]. К морфологическим типам этих образований могут быть отнесены глобуллярные, фибриллярные и полосатые структуры. В последнее время появился ряд

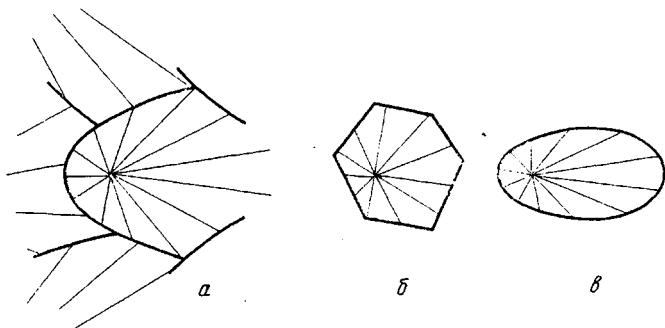


Рис. 1. Три формы фигур скола аморфных полимеров:
а — гипербола; б — многоугольник; в — эллиптически вытянутый круг

работ [2—5], где в такого рода полимерах электронно-микроскопически обнаружены сферолитоподобные структуры.

Обнаружение подобного типа структур явилось весьма неожиданным, и подтверждение полученных результатов методами, отличными от микроскопических, могло привести бы к изменению существующих представлений о надмолекулярной организации аморфных полимеров.

В связи с этим мы провели более детальное изучение исследованных ранее полиуретановых эластомеров [3] как микроскопическими включая двулучепреломление, так и дифракционными методами (рентгенография, светорассеяние). Дифракционные методы не показали наличия в объеме полимера сферических образований столь большого размера (10—80 мк). В то же время, несмотря на отсутствие картины двулучепреломления, при электронно-микроскопическом и светооптическом исследовании поверхностей сколов эластомеров, предварительно замороженных при температуре жидкого азота, постоянно наблюдали сферолитоподобную

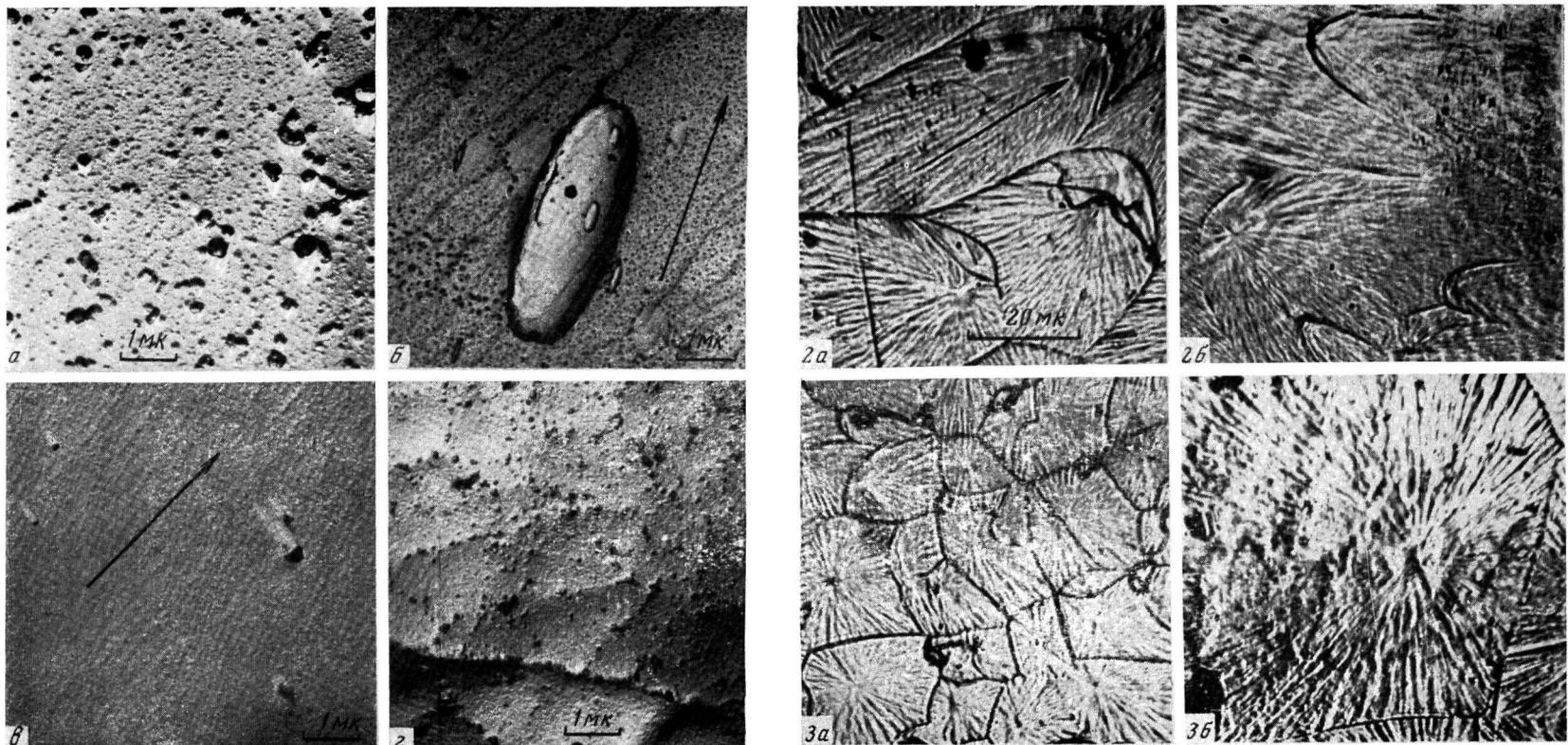


Рис. 2. Оптические фотографии поверхности скола полиуретанового эластомера:

а — стрелкой показано направление удара; *б* — наблюдается постепенное исчезновение фигур скола

Рис. 3. Оптические фотографии поверхности скола полиуретанового эластомера с $M_c = 500$ (*а*) и 40 000 (*б*)

Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии надмолекулярных структур аморфных полимеров:

а — полиуретановый эластомер; *б* — поверхность скола ПММА с внутренним дефектом (стрелкой показано направление удара); *в* — появление фибрillоподобных образований в неориентированном ПММА (стрелкой показано направление удара); *г* — свободная поверхность ПММА

структурой с четкими границами раздела. Морфологические фигуры сферолитоподобного типа относились к одной из трех форм (рис. 1): гипербола, многоугольник и эллиптически вытянутый круг.

Для электронно-микроскопического исследования использовали методику травления в газовом разряде кислорода [6] с последующим исследованием поверхностей методом самооттененных угольных реплик.

Следует отметить, что травление полимеров с помощью линейного или кольцевого безэлектродного высокочастотного разряда по данным Джакопика [7] и других авторов [6, 8] не приводит к структурным изменениям, если эксперимент выполнять с соответствующими предосторожностями (не допускать нагрева объекта или появления заряда на его поверхности).

Использование других способов приготовления поверхности к электронно-микроскопическому исследованию (разрыв в эластическом состоянии, сжигание поверхностного слоя в газовом разряде [6], свободная поверхность) не выявили иной структуры, кроме глобуллярной, с размерами глобул в несколько сотен ангстрем и с произвольным их расположением в зоне исследования.

Форма эллиптически вытянутых образований (рис. 1, в) могла быть обусловлена либо ростом сферолита при наличии градиента температуры в процессе синтеза, как это имеет место в случае кристаллических полимеров [9], либо фигурой скола, наблюдавшейся рядом авторов для аморфных полимеров при хрупком разрыве [10, 11]. В последнем случае направление ориентации полученных образований должно совпадать с направлением удара, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 2, а). Кроме того, было обнаружено, что со временем (спустя 3–4 недели после проведения скола) сферолитоподобные образования исчезают (рис. 2, б). На основании этого можно сделать вывод, что наблюдаемые нами и другими авторами сферолитоподобные образования на поверхности при хрупком разрушении образца не могут быть прямо отождествлены с реальной надмолекулярной структурой полимеров. Как показано [10], возникновение таких образований связано с наличием неоднородностей структуры полимера. Нами наблюдалась зависимость размеров таких фигур скола от густоты спшивания (M_c) исследуемых образцов. С увеличением M_c величина фигур скола увеличивается (рис. 3) при строго одинаковых условиях проведения скола (температура и размеры образца и прилагаемое усилие). Таким образом, наблюдаемые структуры являются результатом вторичных процессов, протекающих при разрушении в хрупком состоянии, хотя они, безусловно, связаны со структурной неоднородностью, имеющейся в исходном до разрушения образце, так как эти неоднородности являются местами, в которых происходит развитие трещин при разрушении.

Исследование сколов блочного полиметилметакрилата (ПММА) как в ориентированном, так и в неориентированном состоянии также показало зависимость фигур на поверхности скола от направления удара.

В неориентированном ПММА наблюдали фибрillоподобные образования, параллельные направлению удара, состоящие из цепочноуложенных глобул (рис. 4, б, в). Размер глобул порядка сотен ангстрем. Наблюдаемые на снимке эллиптические фигуры также относятся к дефектам, ибо они вытянуты в направлении, параллельном удару (если бы это были структурные элементы, то они должны были быть сплюснутыми в направлении удара). В случае раскалывания в направлении, параллельном ориентации объекта, мы получаем картину с сохранением характера ориентации, правда, с дополнительным наложением микротрещин на исходную структурную картину. Во втором случае (раскалывание перпендикулярно направлению исходной ориентации) мы получаем вынужденную ориентацию поверхностного слоя в зоне скальвания и характер микрорельефа, резко отличный от первого случая. Примечательно, что

в обоих случаях как размеры, так и форма индивидуальных глобул не меняются, а меняются лишь виды их агрегатов.

Картинны поверхности скола неориентированного ПММА полностью коррелируют с характером структурного рельефа поверхности вытянутой пленки ПММА как в размерах глобул, так и в зависимости эллиптической вытянутости крупных дефектов от прилагаемого усилия.

Все это дает основание предположить, что основным структурным элементом исследованных нами полимеров являются частицы, имеющие при реализованной нами разрешающей способности в несколько десятков ангстрем вид глобул диаметром в несколько сотен ангстрем (рис. 4, г, см. вклейку к стр. 24).

Таким образом, показано, что для эластомеров и некоторых типов аморфных полимеров применение методики сколов для электронно-микроскопических исследований надмолекулярной структуры может повести к неправильной трактовке результатов. В случае обнаружения сферолитоподобных образований подтверждение их существования должно проводиться как другими методами препарирования, так и принципиально отличными от электронной микроскопии методами исследования структуры.

Полученные данные показывают глобулярное строение аморфных полиуретановых каучуков, что имеет существенное значение для понимания их свойств и механизма образования при синтезе. Структурные неоднородности исходных полимеров являются центрами, на которых начинается разрушение, сопровождаемое образованием новых типов структур, являющихся результатом действия механических напряжений.

Выводы

1. Основным типом надмолекулярной структуры в исследованных полимерах являются глобулы размером в несколько десятков ангстрем.

2. Наблюдаемые на сколах полимеров сферолитоподобные образования нельзя непосредственно отождествлять с надмолекулярной структурой.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, Успехи химии, 36, 203, 1967.
2. М. С. Акутин, В. А. Каргин, Л. И. Рейтбурд, Высокомолек. соед., Б9, 715, 1967.
3. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Докл. АН СССР, 178, 1116, 1968.
4. Г. М. Палюткин, Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов. Высокомолек. соед., Б10, 676, 1968.
5. Н. П. Новиков, С. С. Самуэлья, М. М. Трибель, Ф. Н. Чернявский, Докл. АН СССР, 182, 604, 1968.
6. Л. И. Безрук, Диссертация, 1968.
7. Е. Jakorіc, Electron Microskopy, 1, Delft, 559, 1960.
8. М. Р. Киселев, Э. Н. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 34, 201, 1966.
9. Ф. Х. Джейл. Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
10. Н. А. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. IV, Berlin, 1956, стр. 52.
11. В. Р. Регель, Ж. техн. физ., 21, 287, 1951.