

УДК 541.6:539.37/38:678.664

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОДНООСНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ
СФЕРОЛИТОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА

*В. А. Кузьмина, Ю. В. Пасечник, Л. П. Гулько,
Ю. С. Липатов, Л. Н. Листровая*

В ряде работ показано, что физико-химические и механические свойства кристаллизующихся полимеров определяются не только размерами сферолитов, но и их морфологией [1, 9, 15]. Изменяя условия кристаллизации (температуру, время, концентрацию, фазовое состояние искусственных структурообразователей и т. д.), можно существенно влиять на сферолитную структуру и свойства полимерных изделий (пленок, волокон) [3]. Влияние условий изотермической кристаллизации на сферолитную структуру тонких пленок линейного полиуретана (ЛПУ), полученного на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата, было описано нами ранее [8]. Рентгенографически указанный полиуретан в неориентированном состоянии был исследован в ряде работ [2, 16], однако тип элементарной ячейки и ее параметры для него не известны. Из всего ряда линейных полиуретанов элементарная ячейка (триклиничная) и ее параметры определены только для полиуретана, полученного на основе 1,4-бутандиола и гексаметилендиизоцианата (перлон И) [21–24].

В данном сообщении обсуждаются результаты предварительного рентгенографического исследования тонких пленок ЛПУ с радиальными и кольцевыми сферолитами и рассматривается их деформационное поведение.

Объект и методика эксперимента

Объектом исследования являлись тонкие пленки линейного полиуретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата с молекулярным весом $\sim 50\,000$. Методика получения тонких пленок (10–30 μ) из раствора и расплава описана ранее [8].

Микроскопическое исследование проводили на поляризационном микроскопе «Польми А», оборудованном специальной приставкой для одноосной ориентации образцов. Большинство приведенных микрофотографий выполнены при направлении оси ориентации под некоторым углом к направлению одного из поляроидов для лучшей видимости ориентированных областей.

Рентгеноструктурное исследование проводили как фотометодом в камерах с цилиндрическими кассетами РК-114, РКБ-86 в камере с плоской кассетой, так и на дифрактометре УРС-50 ИМ со сцинтилляционной регистрацией рассеянного излучения. Использовали излучение $Cu K_{\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ с Ni-фильтром.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Кристаллическая структура кольцевых и радиальных сферолитов линейного полиуретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата. Проведенные нами ранее исследования надмолекулярной структуры ЛПУ на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата [8] показали, что указанный полимер кристаллизуется из раствора с образованием двух основных типов сферолитов — кольцевых и радиальных.

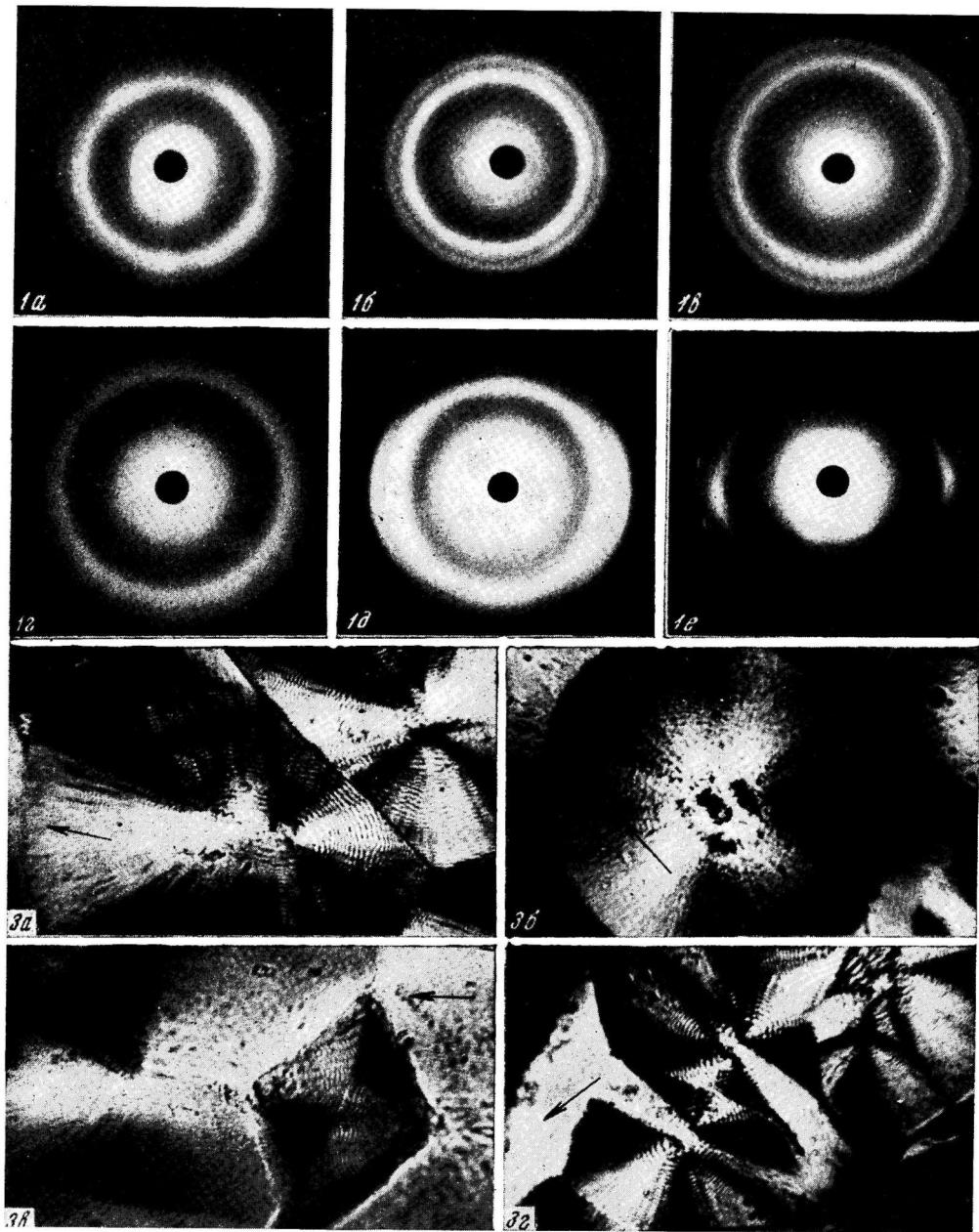


Рис. 1. Рентгенограммы различных образцов ЛПУ:

a — с радиальными сферолитами (из раствора); *b* — с кольцевыми сферолитами (из раствора); *c* — неориентированное волокно; *d* — ориентированная пленка ($K = 4$); *e* — ориентированное волокно ($K = 8$). $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, расстояние образец — пленка для *a*, *b* — 40,5; для *c* — *e* — 45,8 мм

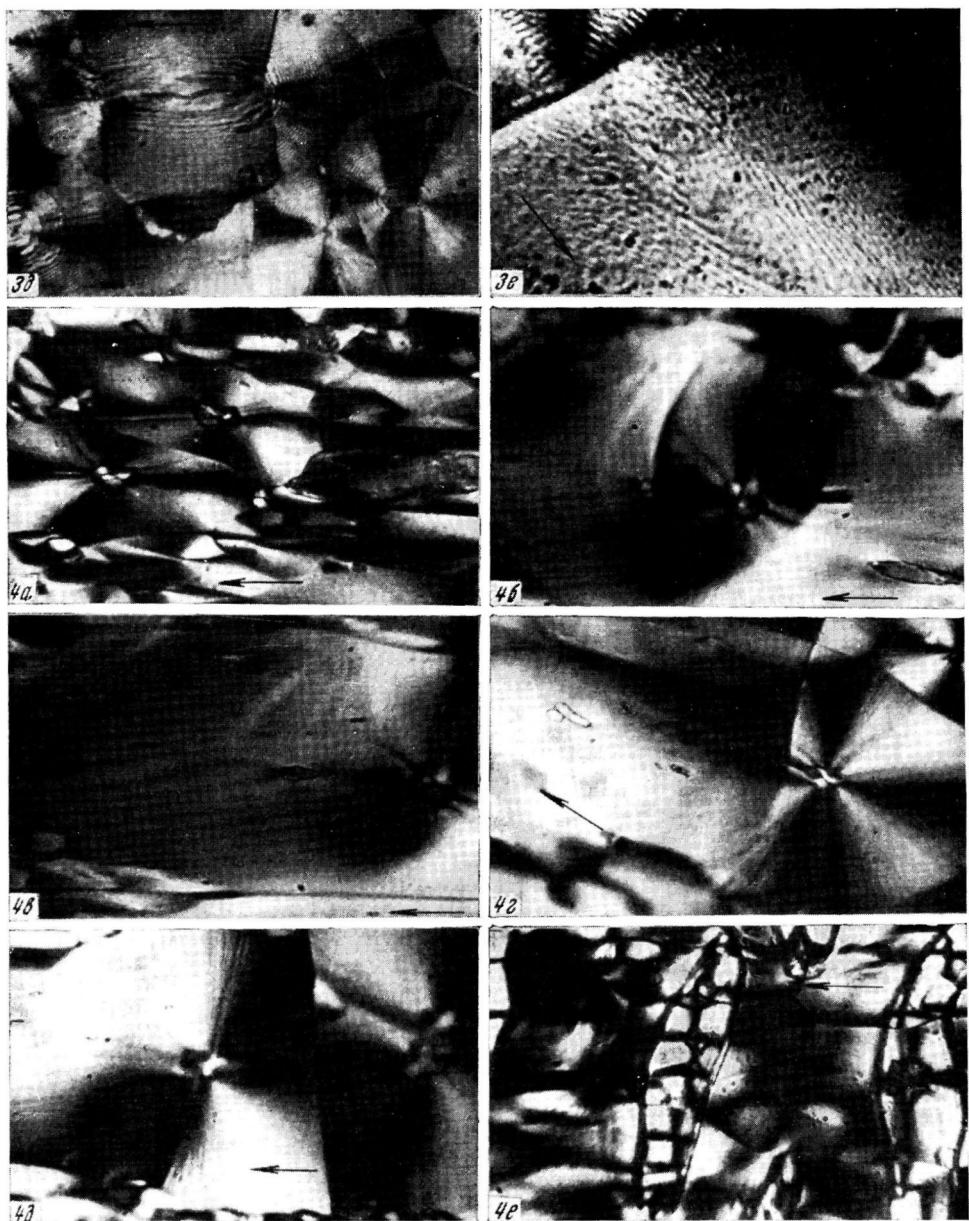


Рис. 3. Деформированные кольцевые сферолиты ($\times 300$):

a — сферолиты, деформированные в различной степени; *b* — однородно деформированный сферолит; *в* — границы микрошейки под $\sim 45^\circ$ к оси ориентации; *г* — развитие микрошейки в центре сферолита с границами, почти перпендикулярными оси ориентации; *д* — различные случаи неоднородной деформации; *е* — сохранение периодичности погасания в шейке

Рис. 4. Деформированные радиальные сферолиты ($\times 300$):

а — однородно деформированные сферолиты, *б*, *в* — различные стадии неоднородной деформации одного и того же сферолита, *г* — четкая граница микрошейки, *д* — граница микрошейки отсутствует, *е* — микрошейки в образце с радиальными сферолитами

Кольцевые сферолиты образуются в пленках, приготовленных из раствора полимера в диметилформамиде при температуре кристаллизации выше 50 и ниже 38°, радиальные — в интервале 38—40°, а в интервале 40—50° образуются сферолиты смешанного строения (кольцевой центр и радиальная периферия). В пленках, полученных из расплава, кольцевые сферолиты образуются при температуре ниже 84°.

Первые структурные исследования кольцевых и радиальных сферолитов показали, что различные условия изотермической кристаллизации из раствора влияют не только на морфологию, но, по-видимому, и на кристаллическую структуру сферолитов [6]. Тщательная отработка методики изотермической кристаллизации из раствора дала возможность получать достаточно большие и однородные по толщине пленки, состоящие из сферолитов только кольцевого или радиального типа. Это, в свою очередь, позволило нам вернуться к вопросу о кристаллической структуре указанного линейного полиуретана, которому свойственно, по-видимому, явление полиморфизма, согласно данным дифференциального-термического анализа [5].

На рис. 1 представлены рентгенограммы радиальных и кольцевых сферолитов, полученных при изотермической кристаллизации из раствора, а также рентгенограммы кольцевого сферолита, полученного при изотермической кристаллизации из расплава при температуре кристаллизации 70°, и неориентированного волокна, сформованного при комнатной температуре, а на рис. 2 приведены соответствующие дифрактограммы. По данным рентгенограмм и дифрактограмм рассчитаны межплоскостные расстояния, которые приведены в таблице. Как видно из рис. 2 и таблицы, кристаллическая структура кольцевых сферолитов, полученных при кристаллизации из раствора и из расплава, а также неориентированного волокна одинакова (β -модификация), тогда как в случае радиального сферолита наблюдаемое расположение дифракционных линий отвечает иной кристаллической структуре (α -модификация). Необходимо еще раз подчеркнуть, что α -модификация в чистом виде возникает только в очень узком интервале температур 38—40° и как примесь в интервале 40—50°, а поэтому в работе [16] при кристаллизации из раствора без нагревания была получена кристаллическая модификация, не отличающаяся от модификации, полученной при кристаллизации из расплава. В наших условиях при кристаллизации ниже 38° из раствора в пленках образуются весьма несовершенные сферолиты, имеющие также модификацию β .

Для определения конформации молекул и параметров ячейки требуется, как известно, рентгеноструктурное исследование высокоориентированных образцов. А так как пленки, приготовленные из раствора, были очень тонки ($\sim 10—15 \text{ мк}$), в ориентированном состоянии исследовали образцы, приготовленные из расплава, т. е. кристаллическую модификацию β . С этой целью пленка, полученная при изотермической кристаллизации из расплава, толщиной $\sim 100 \text{ мк}$ и волокно $\sim 0,8 \text{ мм}$ были вытянуты при комнатной температуре с максимальной кратностью вытяжки $K = 4$ и 8 соответственно на динамометре конструкции Кувшинского [7]. При

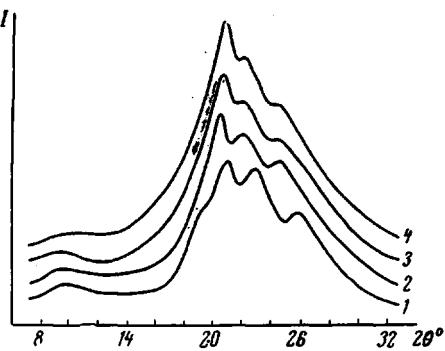


Рис. 2. Дифрактограммы неориентированных образцов ЛПУ:

1 — с радиальными сферолитами (из раствора); 2 — с кольцевыми сферолитами (из раствора); 3 — с кольцевыми сферолитами (из расплава); 4 — неориентированное волокно

вытягивании наблюдали образование шейки. Соответствующие текстуррентгенограммы приведены на рис. 1, *d*, *e*.

Рассмотрим текстуррентгенограммы пленки и волокна ЛПУ. На рентгенограмме пленки с $K \sim 4$ наблюдаются только очень слабые рефлексы на нулевой слоевой линии (рис. 1, *d*) на фоне сильных по интенсивности сплошных дебаевских колец, и только для волокна с $K \sim 8$ образуется хорошая текстура. Наблюдаемые на текстуррентгенограммах рефлексы отвечают сплошным дебаевским кольцам на рентгенограммах неориентированных волокон и пленок, что свидетельствует о том, что при обычных температурах одноосная ориентация указанных образцов не приводит к полиморфным превращениям, т. е. сохраняется одна и та же модификация β . Период идентичности вдоль оси текстуры, определенный по слое-

Величина межплоскостных расстояний d/n (Å) для
 α и β кристаллических модификаций

Модификация α	Модификация β		
	кольцевой сферолит (раствор)	кольцевой сферолит (расплав)	волокно неориентированное
$8,7 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,1$	$8,9$	$8,8$
—	$4,36 \pm 0,03$	$4,36$	$4,35$
$4,21 \pm 0,03$	—	—	—
—	$4,02 \pm 0,04$	$4,08$	$4,07$
$3,88 \pm 0,04$	—	—	—
—	$3,64 \pm 0,02$	$3,66$	$3,67$
$3,46 \pm 0,02$	—	—	—

вым линиям, равен $20,3 \pm 0,3$ Å, тогда как теоретический период, рассчитанный из предположения плоской зигзагообразной цепи, составляет $24,3$ Å.

Если по аналогии с перлоном У и полиамидаами полагать, что в элементарной ячейке имеются плоскости, связанные только ван-дер-ваальсовским взаимодействием (002), и плоскости, связанные водородными связями (200) [2], то рефлексы 200 и 002 должны лежать на нулевой слоевой линии текстуррентгенограммы высокоориентированного образца ($K \sim 8$), так же как для перлена У и всех изученных полиамидов при гораздо меньшей степени вытяжки ($K = 3-4$). Однако на экваторе рентгенограммы лежит только один рефлекс 200 ($d = 4,36$ Å), а второй 002 ($d = 3,64$ Å) лежит на первой слоевой линии. Это может быть обусловлено следующими причинами: либо предположение об одинаковом характере упаковки молекул данного полимера и перлона У неверно, либо ось b элементарной ячейки не совпадает с осью текстуры, либо то и другое вместе.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные исследования радиальных и кольцевых сферолитов, полученных при изотермической кристаллизации из раствора, а также пленок и волокон, сформованных из расплава, выявили две полиморфные кристаллические модификации ЛПУ на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата. Необходимо также отметить, что в отличие от [1], где некоторым типам надмолекулярной сферолитной структуры отвечает одна модификация, в нашем случае каждому типу сферолитов отвечает своя кристаллическая модификация.

Ниже рассматривается деформационное поведение кольцевых и радиальных сферолитов указанного ЛПУ, полученных при изотермической кристаллизации из раствора в диметилформамиде.

Одноосная деформация сферолитов линейного полиуретана. При обсуждении результатов деформации кольцевых и радиальных сферолитов мы основывались на терминологии, использованной в работах [10, 17, 18].

Остановимся на деформации кольцевых сферолитов. На рис. 3, а видны два кольцевых сферолита, деформированных в различной степени. В правом верхнем углу — сферолит, деформированный однородно, в центре — сферолит, в котором заметно начало развития неоднородной деформации. Более четко однородная деформация кольцевого сферолита представлена на рис. 3, б. При увеличении деформации наблюдается появление микрошееек, возникающих в центре сферолитов (рис. 3, в). Границы микрошееек в случае перехода однородной деформации в неоднородную располагаются под углом $\sim 45^\circ$ к направлению оси ориентации.

Возникшие в образце микрошеечки, распространяясь в направлении, перпендикулярном ориентации, вызывают неоднородную деформацию кольцевых сферолитов. При этом наблюдаются два случая: если вершина микрошееек, имеющей форму клина, встречает границу сферолита, перпендикулярную направлению ее распространения (т. е. направление распространения микрошееек совпадает с диаметром сферолита, перпендикулярным оси растяжения), то микрошечка, развиваясь в сферолите, проходит через его центр, и ее границы почти перпендикулярны направлению ориентации в отличие от случая перехода однородной деформации кольцевого сферолита в неоднородную. На рис. 3, г представлен рассмотренный выше случай неоднородной деформации и ясно видно, как две распространяющиеся навстречу друг другу микрошеечки проходят через центры двух соседних сферолитов.

Сопоставим сектор деформированной части сферолита с симметричным ему почти недеформированным сектором. Из рис. 3, г видно, что светлые кольца стали более широкими и яркими, а темные кольца посветлели и стали менее четкими, кроме того, узкие светлые кольца исчезли. Это свидетельствует о том, что в ориентированной части сферолита при вытяжке происходит переориентация оптических осей так, что ни одна из них не является строго перпендикулярной плоскости образца.

Дальнейшее развитие деформации, т. е. распространение шейки по диаметру, перпендикулярному оси ориентации, видно из рис. 3, д.

Этот же рисунок хорошо иллюстрирует второй случай развития неоднородной деформации, а именно, если вершина микрошееек встречает границы сферолитов, параллельные направлению ее распространения, то неоднородная деформация сферолитов развивается по этим границам (рис. 3, д).

Так как кольцевые сферолиты состоят, по-видимому, из пластинчатых фибрill, то уже при незначительной деформации начинается изменение взаимного расположения кристаллических пластин относительно друг друга; вполне вероятно, что при образовании шейки (рис. 3, е) эти пластины и кристаллиты полностью не разрушаются. Об этом говорит, по-видимому, то, что в ориентированной части четко наблюдаются периодические темные и светлые полосы, отвечающие кольцам в недеформированной части сферолита. Очевидно процесс перехода неориентированной структуры в ориентированную в случае кольцевых сферолитов полиуретана, как и в случае деформации кольцевых сферолитов полиэтилена [10, 12, 17] и полипропилена [14], подчиняется модели деформации, предложенной Петерлином [13]. Во всяком случае, исходная кристаллитная структура полностью не разрушается. Это подтверждается и тем, что даже при четырехкратной вытяжке пленки, полученной из расплава, наблюдается очень слабая текстура (рис. 1, д).

В отличие от кольцевых сферолитов во всех проведенных нами экспериментах однородная деформация радиальных сферолитов (рис. 4, а) переходит в неоднородную только по границам сферолитов (рис. 4, б, в). При неоднородной деформации радиальных сферолитов в одних случаях граница шейки четко наблюдается (рис. 4, г), а в других практически не видна (рис. 4, д). При деформации пленок с радиальными сферолитами, так же как при деформации пленок с кольцевыми, образующиеся микро-

шейки при увеличении степени ориентации переходят в макрошайку, как уже отмечалось в работе [4] (рис. 4, e).

Замеченные качественные различия в деформации кольцевых и радиальных сферолитов обусловлены, по-видимому, различием в морфологии и кристаллической структуре элементов, образующих эти сферолиты, и их различной ориентацией относительно радиуса [1]. Следует отметить, что структурные элементы сферолита и сами сферолиты связаны проходными молекулами [17, 19, 20], количество которых, определяемое условиями кристаллизации, должно также оказывать влияние на деформационное поведение пленок, имеющих различную надмолекулярную структуру.

Авторы выражают благодарность А. Л. Кравченко, И. А. Попову и Т. М. Гриценко, любезно предоставившим полимер для исследования.

Выводы

1. Обнаружены две кристаллические модификации линейного полиуретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата. Кристаллическая модификация α образуется при изотермической кристаллизации полимера из раствора в диметилформамиде при температуре кристаллизации 38—40° (радиальные сферолиты). Кристаллическая модификация β образуется при изотермической кристаллизации из раствора ниже 38 и выше 50°, из расплава — при 70° и ниже.

2. Показано, что при одноосном растяжении тонких пленок неоднородная деформация кольцевых и радиальных сферолитов происходит различным образом: образование макрошайки у кольцевых сферолитов наблюдается или по центру, или по границам, у радиальных сферолитов при неоднородной деформации макрошайки образуются только по границам между сферолитами.

3. Высказано предположение, что при неоднородной деформации кольцевых сферолитов полного разрушения кристаллической структуры не происходит.

Институт химии высокомолекулярных
соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
5 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Васильевская, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 168, 846, 1966.
2. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Высокомолек. соед., 6, 2189, 1964.
3. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 8, 2104, 1966.
4. В. А. Карагин, Г. П. Анидианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
5. Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Укр. химич. ж., 1968, № 2, 158.
6. В. А. Кузьмина, В. Т. Цыба, Тезисы докладов третьей научной конференции молодых исследователей ИХВС АН УССР, изд-во «Наукова думка», 1967.
7. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., 6, 52, 1964.
8. Ю. В. Пасечник, В. А. Кузьмина, Ю. П. Егоров, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1970, № 6, стр. 112.
9. Б. П. Штаркман, С. С. Вояцкий, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 151, 898, 1963.
10. J. L. Hay, A. Keller, Kolloid-Z. 204, 43, 1965.
11. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Polymer Sci., 41, 525, 1959.
12. K. Kobayashi, T. Nagasawa, J. Polymer Sci., C15, 163, 1966.
13. А. Петерлин, Химия и технология полимеров, 1966, № 10, 49.
14. R. J. Samuels, J. Polymer Sci., C20, 253, 1967.
15. M. Takayanagi, T. Yamashita, J. Polymer Sci., 22, 552, 1956.
16. Б. В. Васильев, О. Г. Тараканов, Труды по химии и химической технологии, Горький, вып. 2 (18), 71, 1967.
17. В. А. Карагин, В. И. Селихова, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., 7, 1495, 1965.
18. T. Kawai, T. Motsumoto, Makromolek. Chem., 115, 287, 1968.
19. H. D. Keith, F. J. Padden, R. G. Vadimsky, J. Appl. Phys., 37, 4027, 1966.

20. Ю. А. Зубов, В. И. Селихова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А9, 353, 1967.
21. H. Zahn, Melliand Textilber., 32, 534, 1951.
22. H. Zahn, U. Winter, Kolloid-Z., 128, 142, 1952.
23. W. Borchert, Angew. Chemie, 63, 31, 1951.
24. H. G. Kilian, E. Jenckel, Kolloid-Z. 165, 25, 1959.
-

CRYSTALLINE STRUCTURE AND UNIAXIAL DEFORMATION OF SPHERULITES IN FILMS OF LINEAR POLYURETHANE

*V. A. Kuz'mina, Yu. V. Pasechnik, L. P. Gul'ko, Yu. S. Lipatov,
L. N. Listrovaya*

S u m m a r y

Crystalline structure of linear polyurethane obtained on the basis of triethylene-glycole and hexamethylenediisocyanate has been studied. Polymorphism of the crystallites has been discovered. At studies of uniaxial deformation of ring and radical spherulites in the thin polymers films the difference in their behavior has been observed.
