

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ И МИКРОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА

О. Ф. Беляев, Е. М. Белавцева, А. И. Китайгородский

В последние годы при изучении кристаллизации полиэтилена (ПЭ) и некоторых других полимеров из растворов многие авторы наблюдали морфологические образования, похожие на длинные ленты, составленные из стоящих на ребре пластинок, соединенных фибрillами. Эти морфологические образования назывались разными авторами «спиральными» структурами [1], «ожерельчатыми» структурами [2], «вискерсами» [3] и т. п. Впоследствии в зарубежной литературе за ними утвердилось название «шиш-кебаб» (shish-kebab) [4].

Определение направления осей молекул с помощью электронной дифракции, проведенное для подобных структур в случае получения их путем эпитаксиального наращивания ПЭ на ранее выращенных фибрillах [5] и в случае получения их посредством кристаллизации из непрерывно перемешиваемого раствора [6], показало, что в этих двух случаях направление осей молекул совпадает с направлением осей самих структур. Авторы работ [5, 6] связывают это с эпитаксией ПЭ на фибрillах, причем во втором случае фибрillы появляются, по-видимому, за счет возникающих при перемешивании раствора градиентов скоростей.

Однако следует заметить, что аналогичные по морфологии структуры наблюдаются также и при других условиях кристаллизации, при которых не производится преднамеренного перемешивания раствора, и в растворе отсутствуют предварительно выращенные фибрillы. Такие условия реализуются, например, при нанесении горячего раствора ПЭ в ксиоле, а-хлорнафталине и некоторых других растворителях на твердую подложку, находящуюся при определенной температуре и при дальнейшем испарении растворителя [1]. Хотя определение положения осей молекул в этом случае специально не производилось, но по аналогии с результатами Холланда, который изучал структуру морфологических образований, полученных при испарении раствора ПЭ в ксиоле, нанесенного на горячую воду [7], здесь также, по-видимому, следовало ожидать совпадения направления осей молекул с направлениями осей полученных образований. Подобная ориентация осей может быть вызвана движением раствора при его испарении [6].

Представляло интерес выяснить направление осей молекул в морфологических образованиях типа шиш-кебаб, полученных испарением раствора ПЭ, нанесенного на твердую подложку.

Для получения этих структур был использован следующий метод.

Небольшое количество 0,2%-ного или 0,5%-ного раствора ПЭ низкого давления в *n*-ксиоле нагревали вместе с находящейся в растворе подложкой до температуры кипения, выдерживали при этой температуре некоторое время, а затем подложку осторожно удаляли из раствора. После испарения растворителя на поверхность подложки наносили в вакууме слой угля для укрепления образовавшихся структур. Полученную пленку снимали с подложки погружением последней в воду и исследовали в электронном микроскопе УЭМВ-100.

Как показали дальнейшие исследования, на любой использованной нами подложке одинаковой толщины (стекло, свежие сколы каменной соли, свеже-расщепленная слюда) получаются сходные между собой морфологические структуры. Какой-либо связи между направлениями осей полученных структур и кристаллографическими направлениями кристаллических подложек обнаружено не было.

При использовании 0,2%-ного раствора ПЭ низкого давления были получены образования, наиболее типичные из которых приведены на рис. 1. Эти образования представляют собой сросшиеся, стоящие на ребре плас-

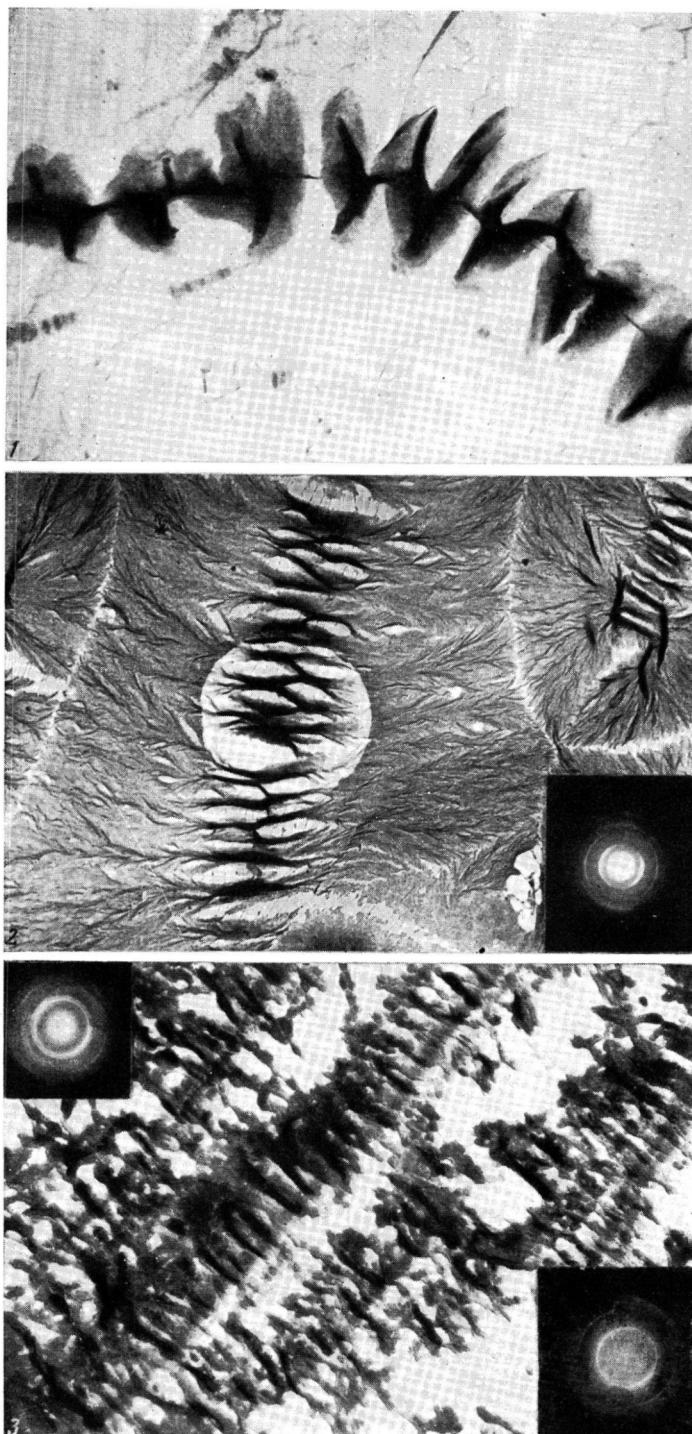


Рис. 1. Типичная микрофотография структур, полученных при испарении раствора ПЭ низкого давления в *n*-ксилоле, нанесенного на твердую подложку при концентрации раствора 0,2% ($\times 7000$)

Рис. 2. Микрофотография и микродифракция от выделенного участка сросшихся плоских сферолитов, полученных при нанесении 0,5%-ного раствора ПЭ в *n*-ксилоле на твердую подложку ($\times 10000$)

Рис. 3. Микрофотография и электронная дифракция от структур, полученных при нанесении на твердую подложку 0,2%-ного раствора ПЭ, полученного на растворимых катализитических системах, в *n*-ксилоле ($\times 10000$)

тины, кое-где соединенные фибрillами. Вследствие большой толщины пластин исследовать эти образования с помощью электронной дифракции не удалось.

При увеличении концентрации раствора до 0,5% наряду со структурами, показанными на рис. 1, часто наблюдаются также структуры, показанные на рис. 2. Эти структуры похожи на сросшиеся плоские сферолиты и, вероятно, являются дальнейшей стадией роста структур, показанных на рис. 1 (рис. 1—3 см. вклейку к стр. 593).

Микродифракция от выделенного участка этих сросшихся сферолитов приведена в правом нижнем углу рис. 2. Поскольку центральная часть данных сферолитов имеет довольно большую толщину, то, видимо, основной вклад в интенсивность рефлексов дифракционной картины был получен от периферийной области выделенного участка, где толщина объекта меньше вследствие разделения центральных пластин на отдельные ламелли. Так как рефлексы (020) имеют максимум интенсивности на экваторе и их интенсивность довольно велика, то, можно полагать, что в этих ламеллях оси *b* элементарной ячейки ПЭ располагаются в плоскости подложки, преимущественно перпендикулярно осям сросшихся сферолитов. Поскольку в ромбической ячейке полиэтилена ось *a* и с перпендикулярны оси *b*, они должны располагаться преимущественно в плоскостях, перпендикулярных к плоскости подложки и параллельных осям сросшихся сферолитов. Незначительная интенсивность рефлексов (200) и (002) указывает на то, что ни ось *a*, ни ось *c* не располагаются в плоскости подложки, а наклонены к ней под некоторым углом.

Что касается направления осей элементарных ячеек ПЭ в центральной части сросшихся сферолитов, то, по-видимому, оси *b* в ней направлены преимущественно перпендикулярно к осям сросшихся сферолитов, направление же осей *a* и *c* остаются неизвестными, поскольку не исключен некоторый разворот ламелей относительно центральных пластин.

Если справедливо предположение о том, что сросшиеся сферолиты, показанные на рис. 2, являются дальнейшей стадией роста структур, показанных на рис. 1, то и у них оси *b* располагаются преимущественно перпендикулярно осям этих структур. Угол между осями *a* и *c* и плоскостью подложки остается неизвестным. При использовании 0,2%-ного раствора ПЭ низкого давления, полученного на растворимых катализитических системах в среде хлорсодержащих растворителей, характеризующегося практическим отсутствием разветвлений и чрезвычайно узким молекулярно-весовым распределением [8], были получены структуры, микрофотография которых, полученная при наклоне образца на угол 56°, приведена на рис. 3. Ось наклона при этом была перпендикулярна оси исследуемых структур. Как видно из микрофотографии, полученные морфологические образования состоят из отдельных пластин, стоящих на ребре и соединенных между собой.

В левом верхнем углу рис. 3 показана дифракционная картина, полученная при этом же наклоне образца, в правом нижнем углу дифракционная картина, полученная без наклона образца. Приведенные дифракционные картины показывают, что у рефлекса (020) как при наклоне образца, так и без наклона, максимум интенсивности наблюдается на экваторе, т. е. оси *b* элементарных ячеек ПЭ, по-видимому, располагаются преимущественно перпендикулярно к осям исследуемых структур и находятся в плоскости подложки. Оси *a* и *c* при этом должны располагаться преимущественно в плоскостях, параллельных осям исследуемых структур и перпендикулярных к плоскости подложки. Незначительная интенсивность рефлексов (200) и (002) на дифракционной картине, полученной без наклона образца, указывает на то, что в данных структурах ни ось *a*, ни ось *c* не располагаются в плоскости подложки, а наклонены к ней под некоторым углом. Отсюда следует, что поскольку в ячейке ПЭ направление оси *c* совпадает с направлением оси молекул, то оси

молекул в структурах, показанных на рис. 3, располагаются, очевидно, в плоскостях, параллельных осям данных структур и перпендикулярных к плоскости подложки, и наклонены к плоскости подложки под некоторым углом.

Таким образом, несмотря на сходство морфологических структур, полученных нами и приведенных в работах [5—7], имеет место различие в направлениях осей молекул относительно направления осей исследуемых структур. Одной из причин такого несовпадения результатов может являться деформация наших структур в процессе испарения растворителя, поскольку условия их получения отличались от условий получения ранее исследованных структур.

Выводы

1. Показано, что при испарении тонких слоев раствора полиэтилена низкого давления в *n*-ксилоле, нанесенного на твердую подложку, образуются структуры типа «шиш-кебаб» или типа сросшихся сферолитов в зависимости от концентрации раствора.

2. Методом электронной дифракции установлено, что оси *b* элементарных ячеек полиэтилена в исследованных структурах располагаются преимущественно перпендикулярно осям данных структур и находятся в плоскости подложки.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Константинопольская, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 1715, 1960.
2. D. A. Blackader, H. M. Schleinitz, Nature, 200, 778, 1963.
3. H. B. van Heijde, Nature, 199, 798, 1963.
4. P. H. Lindenmeyer, SPE Transactions 4, 1, 1964.
5. H. D. Keith, F. J. Padden, R. G. Vadimsky, J. Appl. Phys., 37, 4027, 1966.
6. A. J. Pennings, A. M. Kiel, Kolloid-Z., 205, 160, 1965.
7. P. H. Lindenmeyer, SPE Transactions, 4, 157, 1964.
8. Л. Н. Расповов, И. Н. Мусаэлян, Н. М. Чирков, И. В. Еремина, Высокомолек. соед., 7, 1301, 1965.

УДК 678.74:66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ БЛОК-СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА И СТИРОЛА С ГОМОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА

*М. С. Акушин, В. С. Ткачева, Б. В. Андрианов,
М. С. Варданян, В. А. Газин, Г. И. Файдель,
Д. О. Зисман, Г. Г. Завьялова*

Для двух полимеров с различной химической структурой характерна несовместимость как в растворе [1—3], так и в твердом состоянии [4—6], что затрудняет получение полимерных смесей, обладающих ценными свойствами.

Добавлением блок- и привитых сополимеров к соответствующим гомополимерам можно получить изотропные и гомогенные смеси [7], благодаря чему при смешивании соответствующего блок-сополимера и двух несовместимых гомополимеров достигается совместимость [8, 9].