

УДК 541.64:539.2

ДЕФЕКТЫ, УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СТРОЕНИЕ СФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР ОЛИГОЭТИЛЕНАДИПИНАТА И ЕГО УРЕТАНОВОГО ПРЕПОЛИМЕРА

Груин И., Васяк А., Сайкевич П.

С помощью интерференционно-поляризационного оптического микроскопа определены основные виды дефектов и выявлены их связи с условиями образования и строением сферолитных структур олигоэтиленадипината и его уретанового преполимера. Установлены условия образования и виды структур без дефектов и с минимальным их содержанием. Предложено объяснение причин образования и своеобразного поведения дефектов в виде пузырьков в зависимости от условий образования и вида сферолитов.

Дефектам сферолитных структур олигомеров до сих пор уделяли незначительное внимание. Единственные сведения мы нашли у Масузаны [1] и Гейла [2], которые напоминают о трещинах в кольцевых сферолитах олигоэтиленадипината (ОЭА). Тем не менее изучение дефектов и взаимосвязей условий их образования со строением кристаллических структур таких олигомеров представляет не только теоретический интерес. Понимание таких связей чрезвычайно важно в случае технологических процессов, в которых нужны большие заготовки олигомера в твердом и бездефектном состоянии.

Для ОЭА с $M \approx 2000$ (ОЭА-2000) известны две кристаллографические формы – β и α [3]. Кристаллы только β -формы образуются при кристаллизации из расплава при температурах ниже 20° , существуют до температуры $\sim 40^\circ$ и претерпевают переход в α -форму в диапазоне 36 – 40° . Кристаллы только α -формы образуются при температурах выше 40° [4, 5], существуют в широком интервале температур и не способны к переходу в β -форму. В области температур 20 – 40° образуются одновременно и сосуществуют кристаллы обеих форм [4].

Известно также [4–8], что ОЭА-2000 образует вторичные надмолекулярные структуры в виде радиальных (исключительно из кристаллов β -формы), игольчатых (исключительно из α -формы) и кольцевых (в которых сосуществуют β - и α -формы) сферолитов. Не исключено, что последнее положение – частный случай, связанный с определенным пределом молекулярных масс ОЭА, так как авторы работы [9] утверждают, что все перечисленные виды сферолитов могут быть построены только из α -формы или только из β -формы для ОЭА с ММ ниже 800 и выше 4000 соответственно.

Приведенные данные известны в основном для образцов, полученных из расплавов и кажущихся лишенными гомозародышей. Нет данных о сферолитообразовании из расплавов, содержащих нерасплавленные гомозародьши; нет точных данных о предельной температуре, выше которой гомозародьши в ОЭА-2000 полностью исчезают. Не исследованы также структуры преполимеров, полученных из ОЭА-2000 и метиленди-фенилендиизоцианата (МДИ).

Наши исследования направлены на поиски связей между скоростью структурирования, видом и диаметром сферолитов и чувствительностью к образованию дефектов, обнаруживаемых в оптическом микроскопе, и формой этих дефектов.

Исследовали олигомер ОЭА-2000 с $M=2050$ и его преполимер – ОЭА : МДИ, полученный при мольном соотношении ОЭА : МДИ = 2 : 1. Образцы получены из расплавов, тщательно высушены в вакууме при 120° до содержания воды ниже 0,03%. Образцы, закристаллизованные при комнатной температуре между микроскопическими

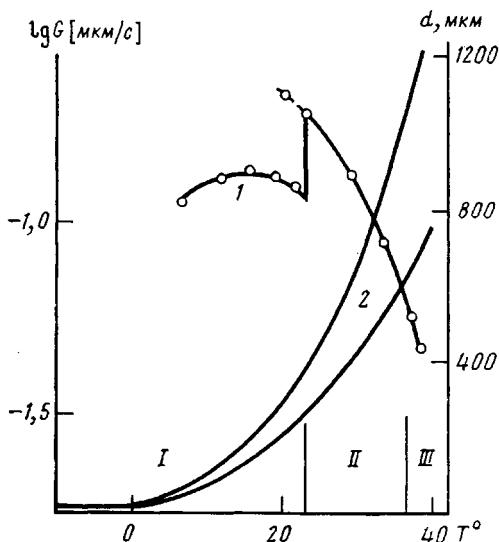


Рис. 1. Зависимость логарифма линейной скорости роста сферолитов G (1) и их диаметра d (2) от температуры кристаллизации олигомера ОЭА-2000. Образцы перед кристаллизацией расплавлены при 98° . Пунктиром обозначена скорость роста периферийных кольцевых областей, образующихся на радиальных сферолитах в диапазоне $20-23^\circ$. I-II – области образования радиальных, кольцевых и игольчатых сферолитов

ми стеклами, подвергали плавлению в случае ОЭА-2000 в двух вариантах: до и выше 62° (в основном $84-98^\circ$ в течение $6-9 \cdot 10^2$ с), так как предварительно установлено, что гомозародыши не исчезают в расплаве до температуры 62° независимо от времени. Плавление преполимера ОЭА : МДИ проводили только при 98° . Исследования вели главным образом с помощью поляризационно-интерференционного микроскопа МПИ-5 с термостатированным столиком. Толщина образцов находилась в пределах $20-30$ мкм.

В образцах, расплавленных перед кристаллизацией при температурах до 62° , независимо от температуры их кристаллизации не обнаружено сферолитов ни в оптическом микроскопе, ни методом рассеяния поляризованного света. Эти структуры оказались бездефектными.

Для образцов, которые перед кристаллизацией расплавлены при температурах выше 62° , определена скорость роста сферолитов в зависимости от температуры кристаллизации, а по ее завершении – диаметры этих сферолитов (рис. 1). Следует подчеркнуть, что в диапазоне $20-23^\circ$ в начальной стадии структурирования образуются радиальные сферолиты. По истечении некоторого времени дальнейшее приращение объема сферолитов происходит в виде колец. Скорость роста этих периферийных кольцевидных областей больше скорости роста центральных радиальных частей сферолитов, что на рис. 1 обозначено пунктиром. При температуре кристаллизации $\sim 0^\circ$ и ниже скорость роста сферолитов измерить не удалось вследствие слишком большого числа чрезвычайно малых структурных единиц и слишком малых между ними расстояний. Методом рассеяния поляризованного света в этих структурах обнаружены сферолиты и установлен точно их радиальный характер. Никаких дефектов в этих образцах не замечено.

Дефекты, образующиеся во время кристаллизации или после ее завершения, обнаружены исключительно в образцах со сферолитами, четко видимыми в микроскопе. Эти дефекты в основном имеют вид пузырьков, внутри- и межсферолитных трещин.

Пузырькообразные дефекты возникают приблизительно в центральной части аморфных областей между растущими сферолитами. Они ведут себя по-разному в случае образования кольцевых сферолитов или радиальных и игольчатых сферолитов.

В условиях образования кольцевых сферолитов пузырьки появляются на ранних стадиях процесса тогда, когда расстояния между отдельными

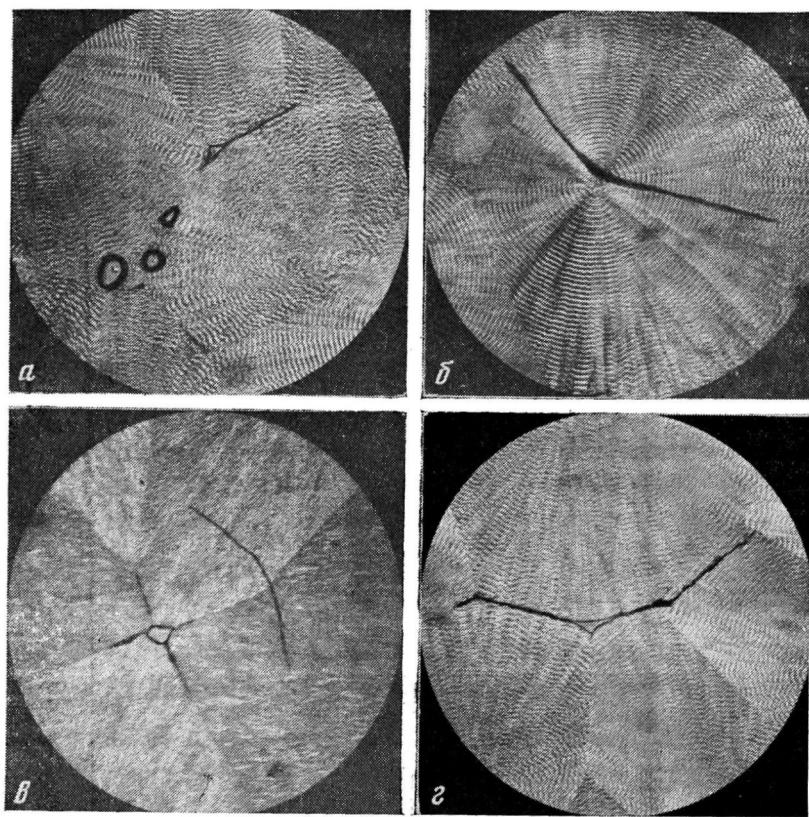


Рис. 2. Микрофотографии образцов ОЭА-2000: *а*, *б* – пузырьки (*а*) и внутрисферолитная трещина (*б*), образовавшиеся в кольцевой структуре при 23° ($\times 125$); *в* – внутрисферолитная трещина в игольчатой структуре, образовавшейся при 38° ($\times 80$); *г* – межсферолитная трещина в структуре, образованной при 23° ($\times 230$)

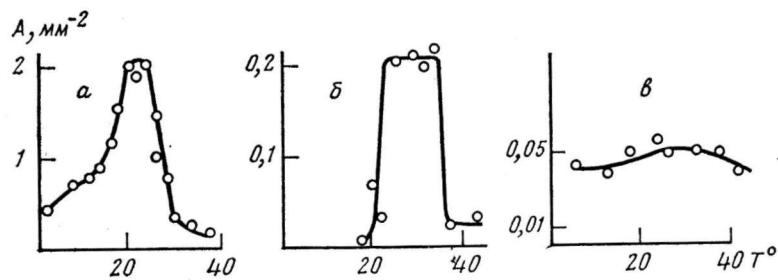


Рис. 3. Приблизительное число *A* типичных дефектов в функции температуры кристаллизации: *а* – пузырьки, *б* – внутрисферолитные трещины, *в* – межсферолитные трещины

сферолитами большие. Они тут же после возникновения быстро передвигаются к периферии растущих сферолитов. Такая картина наблюдается до некоторой степени превращения. Затем новопоявляющиеся пузырьки становятся неподвижными. В закристаллизованном образце они видны главным образом на границах и вблизи границ сферолитов (рис. 2, *а*).

В условиях образования радиальных и игольчатых сферолитов пузырьки в аморфной фазе возникают тоже, но на поздних стадиях кристаллизации, когда расстояния между сферолитами небольшие; они неподвижно ожидают встречи с растущими сферолитами. В закристаллизованном материале эти пузырьки видны тоже на границах сферолитов.

Во многих случаях отдельные пузырьки или их группы окаймлены слабо выраженным трещиноподобным абрисом, о котором трудно судить, является ли он трещиной. Часто пузырьки становятся началом меж-

и внутрисферолитных четко видимых трещин, особенно в кольцевых сферолитах. По всей вероятности, это одна из важных причин наибольшего количества трещин в кольцевых сферолитах.

Два основных вида внутрисферолитных трещин показаны на рис. 2, б, в, а межсферолитная трещина — на рис. 2, г. Трещины, как правило, появляются после исчезновения аморфной фазы, видимой между сферолитами.

Результаты изучения дефектообразования представлены на рис. 3 в виде кривых, описывающих зависимость приблизительного числа типичных дефектов от температуры кристаллизации. Сопоставление этих данных с данными рис. 1 позволяет предположить, что причины образования дефектов тесно связаны с механизмом и кинетикой сферолитообразования. Сравнение скорости роста сферолитов с распределением количества пузырькообразных дефектов по температуре (рис. 4) показывает, что максимум этих дефектов относится к кольцевым сферолитам и соответствует максимальной скорости их роста. К тому же в диапазоне 20–23° движущиеся пузырьки возникают только тогда, когда происходит приращение кольцевых вышеупомянутых периферийных частей сферолитов, которые в начальной стадии формировались в радиальном виде без сопутствия движущихся пузырьков. Это наблюдение подтверждает наше предположение о том, что образование и поведение пузырьковидных дефектов определяется видом сферолитов, механизмом и скоростью их образования.

Можно полагать, что в силу образования кольцевых сферолитов из двух кристаллографических форм скорость приращения объема этих сферолитов зависит от вклада скорости приращения объема α - и β -форм при заданной температуре. Она должна быть больше скорости приращения объема отдельных мнимых сферолитов только из β -формы или только из α -формы, если бы они могли отдельно образоваться в рассматриваемом диапазоне температур. Существование обеих форм кристаллов в исследуемых кольцевых сферолитах мы убедительно подтвердили рентгенографически.

Увеличению радиусов сферолитов сопутствует убыль молекул из жидкой фазы вблизи границ сферолитов. Это должно приводить к возникновению градиентов молекулярной упаковки и связанных с ними градиентов плотности. Их следствием должны быть неравномерные напряжения. Одновременно убывание из расплава молекул смолы, присоединяемых к кристаллам, вызывает повышение в расплаве концентрации растворенных в нем низкомолекулярных веществ, главным образом воздуха. Следовательно, напряжения вызваны градиентами плотности и пересыщением аморфной части смолы летучими; по всей вероятности, последние отвечают за возникновение пузырьков.

Градиенты плотности и, естественно, сопутствующие им градиенты давления, усиленные также контракцией объема, происходящей за счет фазового перехода на границах растущих сферолитов, могут вызвать движение пузырьков к границам сферолитов. Последнее положение относится только к пузырькам, появляющимся на ранних стадиях образования кольцевых сферолитов, когда значительные расстояния между сферолитами, растущими с присущей им большой скоростью, не способствуют выравниванию поля сил, действующих на пузырек в разных направлениях. Другой механизм, который может вызывать тот же самый эффект, сводится к стремлению трехфазной системы кристалл — жидкость — пузырек к минимизации свободной поверхностной энергии, благодаря чему пузырьки должны стремиться к границе фаз жидкость — кристалл.

Причину неподвижности пузырьков в случае появления их на поздних стадиях сферолитообразования независимо от вида сферолитов можно усмотреть в том, что расстояния между перифериями растущих сферолитов и пузырьками в момент их появления малы, что должно способствовать быстрому нарастанию поля сил, действующих на пузырек в разных направлениях.

На величину вышеупомянутых градиентов и на кинетику дефектообразования в аморфной фазе, по всей вероятности, может также влиять-

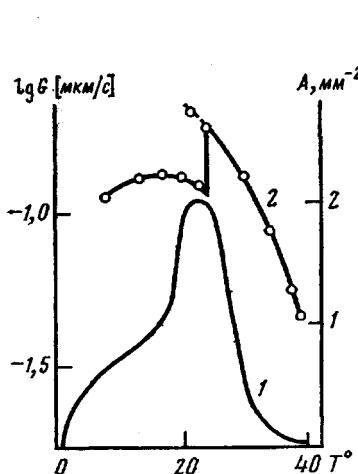


Рис. 4

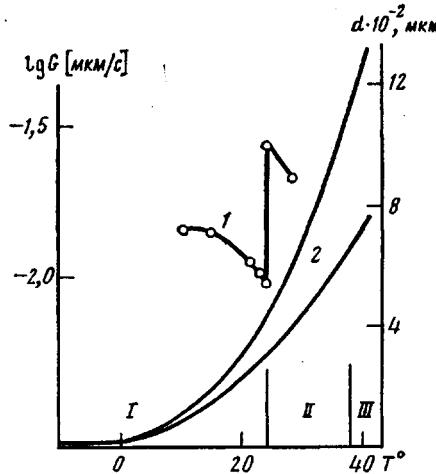


Рис. 5

Рис. 4. Приблизительное число пузырьков A (1) и логарифм линейной скорости роста сферолитов G (2), в функции температуры кристаллизации

Рис. 5. Зависимость логарифма линейной скорости роста сферолитов G (1) и их диаметра d (2) от температуры кристаллизации для преполимера ОЭА : МДИ. Области I–III – как на рис. 1

строение поверхности сферолитов. Значительно сильнее развита поверхность сферолитов радиальных, а тем более игольчатых, из-за выступов и углублений; это может создавать более благоприятные условия для исключения рассматриваемых дефектов.

Для преполимера ОЭА : МДИ вид сферолитов и характер кривой зависимости скорости их роста от температуры кристаллизации (рис. 5) в основном напоминают аналогичную зависимость для ОЭА-2000. Отличие сводится к значительно меньшей скорости сферолитообразования преполимера и к появлению разновидности игольчатых сферолитов, образующихся при температуре выше 40° .

Установлено, что вид дефектов и их распределение по температуре кристаллизации преполимера и ОЭА-2000 похожи, но чувствительность к дефектообразованию преполимера во много раз меньше. С учетом различия скорости образования кольцевидных сферолитов олигомера и преполимера эти результаты вполне согласуются с предложенным нами объяснением дефектообразования в виде пузырьков. Так как пузырьки зачастую являются источником трещин, вполне понятно, что малая чувствительность преполимера к образованию пузырьков делает ничтожно малой долю трещин. Целесообразно заметить, что на установленные различия в поведении между ОЭА-2000 и преполимером ОЭА : МДИ существенное влияние должны проявлять вдвое большая ММ последнего, присутствие в нем уретановых групп и вытекающая отсюда его способность образовывать добавочное количество межмолекулярных водородных связей, приводящих к повышенной прочности преполимера ОЭА : МДИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Masuzawa K. Chem. High Polymers, 1957, v. 14, p. 1.
2. Джайл Р. Х. Полимерные монокристаллы/Пер. с англ. под ред. Френкеля С. Я. Л.: Химия, 1968, с. 270.
3. Turner-Jones A., Bunn C. W. Acta Cryst., 1962, v. 15, № 2, p. 105.
4. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А., Маклаков Л. И., Аношина Н. П., Муртазина И. О., Коваленко В. И. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 8, с. 1672.
5. Тейтельбаум Б. Я., Палихов Н. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 7, № 7, с. 1468.
6. Тейтельбаум Б. Я. Докл. АН СССР, 1968, т. 181, № 2, с. 368.
7. Тейтельбаум Б. Я., Коваленко В. И., Палихов Н. А. В кн.: Синтез и физикохимия полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, № 9, с. 55.

8. Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1235.
9. Коваленко В. И., Аношина Н. П., Палихов Н. А., Мухутдинов А. А., Тейтельбаум Б. Я. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1392.

Институт основных проблем техники
Польской Академии наук

Поступила в редакцию
28.VII.1984

Институт технологии материалов,
Варшава, Польша

**DEFECTS, CONDITIONS OF PREPARATION AND STRUCTURE
OF SPHERULITES IN OLIGOETHYLENE ADIPATE
AND ITS URETHANE PREPOLYMER**

Gruin I., Vasyak A., Saikovich P.

Summary

Using interference-polarizational optical microscope the main types of defects have been determined and their relation with conditions of formation and structure of spherulites of oligoethylene adipate and its urethane prepolymer has been shown. The conditions of formation and types of structures without defects or with their minimal content were found. The reasons of formation and special behaviour of bubble defects were explained for various conditions of formation and type of spherulites.