

Б. С. КАСАТКИН, В. Д. ГРИНЮК

## ЛАМЕЛЯРНО-СФЕРОЛИТНАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ КАК ПРОДУКТ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

(Представлено академиком Б. Е. Патоном 23 VII 1973)

Результаты экспериментальных исследований последних лет убедительно подтверждают справедливость известной концепции В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского о том, что линейным полимерам в аморфном состоянии присуща высокая степень молекулярной упорядоченности<sup>(1)</sup>. По экспериментальным данным Йеха<sup>(2, 3)</sup> особенностью такой упорядоченности является то, что цепочечные молекулы полимера, располагаясь параллельно одна другой, образуют так называемый мезоморфный (жиддокристаллический) тип порядка. Эксперименты по дифракции электронов показали, что аналогичным порядком обладают и полимерные расплавы<sup>(4)</sup>.

В настоящем сообщении предпринята попытка показать, что конденсированные полимерные системы с подобным типом упорядоченности обладают свойством переходить в твердое кристаллическое состояние по сдвиговому мартенситному механизму и что характерная для кристаллических полимеров ламелярно-сферолитная структура должна быть закономерным продуктом таких превращений.

Наиболее веские аргументы в пользу представлений о мартенситной природе процесса кристаллизации полимеров дают прежде всего микроструктурные наблюдения. Известно, что одна из важнейших характеристик мартенситных превращений — образование характерного микрорельефа в виде крыш из наклоненных один относительно другого плоских участков поверхности. Поскольку почти все мартенситные превращения дают такой тип микрорельефа, он служит основным признаком для их распознавания<sup>(5)</sup>. Электронная микрофотография, представленная на рис. 1а, показывает, что поверхность кристаллического полимера обладает типичным мартенситным рельефом.

Известно также, что характерной особенностью кристаллов, образующихся по мартенситному механизму, является то, что они имеют форму сплюснутых линзовидных или эллиптических пластин и содержат большую плотность дефектов кристаллического строения. Наряду с микрорельефом это является важнейшей кристаллогеометрической особенностью продуктов мартенситных превращений. Электронно-микроскопический анализ показывает, что ламелярные кристаллы полимера в этом отношении полностью идентичны типичным продуктам мартенситных превращений. Подобно последним, они имеют двояковыпуклую линзовидную форму и содержат хребтовую линию — мидриб, разделяющую их на две области с противоположным наклоном. На рис. 1а этим областям соответствуют светлые и темные участки реплики. При больших увеличениях электронного микроскопа можно также видеть характерную для мартенситных кристаллов внутреннюю субструктуру (рис. 1б). Она проявляется в виде тонкой поперечной полосчатости, слегка изменяющей свое направление при переходе через границы ламелей и мидрибы. Кроме того эксперименты с деформированием полимерных образцов обнаруживают весьма подвижный характер меж-

ламельных границ раздела, указывая тем самым на их дислокационную природу (6).

Детальное сравнение особенностей процесса кристаллизации полимеров (7, 8) с классическим мартенситным превращением в металлических системах (5, 9) дает дополнительные сведения о наличии далеко идущего

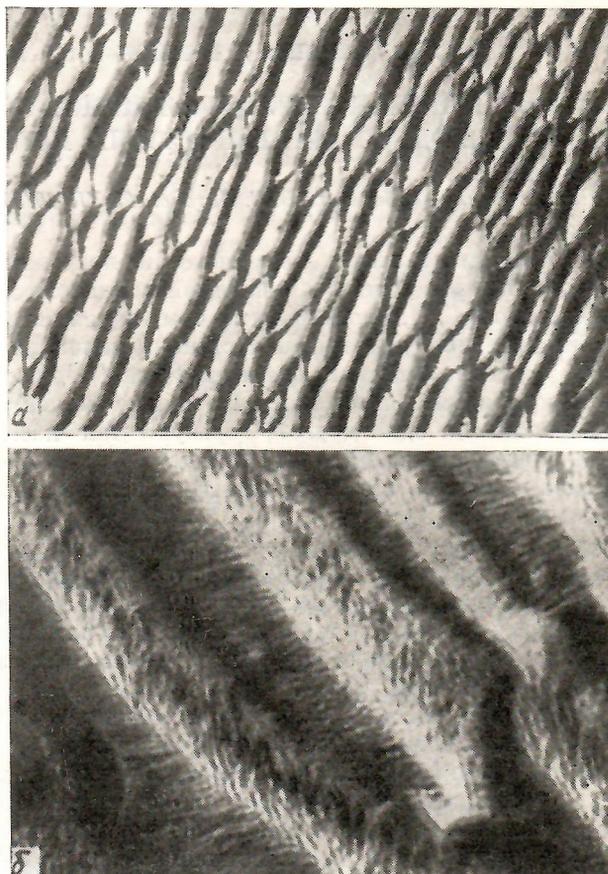


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности полиэтилена, подвергнутого травлению в поле высокочастотного газового разряда. *a* — крышевидный (мартенситный) характер микрорельефа и линзовидная форма кристаллов, 20 000 $\times$ ; *b* — внутренняя субструктура ламельных кристаллов, 140 000 $\times$

подобия между обоими превращениями. Их можно суммировать следующим образом.

1) В кинетическом отношении оба превращения однотипны. Их скорость определяется скоростью процесса зародышеобразования, а не диффузионными процессами.

2) Оба превращения растянуты на некоторый интервал температур. Наблюдается значительный температурный гистерезис между началом прямого (при охлаждении) и обратного (при нагреве) превращений.

3) Автокаталитический характер мартенситных превращений, заключающийся в протекании процесса с нарастающей во времени скоростью, как известно (7), присущ и процессу кристаллизации полимеров.

4) Мартенситные превращения в металлических системах могут быть вызваны как за счет понижения температуры, так и за счет приложенных извне напряжений. Кристаллизация натурального каучука при охлаждении

или растяжении является показательным примером того, что подобной особенностью обладает и кристаллизационный процесс полимеров.

5) Для многих мартенситных превращений характерна структурная обратимость; при нагреве и охлаждении кристаллы мартенсита исчезают и появляются в одних и тех же участках. Подобное явление происходит при плавлении и повторной кристаллизации и с полимерными сферолитами, которые представляют собой образования из ламелярных кристаллов (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>);

6) Так называемый «эффект памяти» (или эффект формозапоминания) является специфической особенностью как полимеров, так и мартенситных сплавов (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>). В обоих случаях он проявляется в том, что холодно-деформированные образцы из этих материалов после нагрева почти полностью восстанавливают свою форму и размеры.

Общность рассмотренных физических характеристик обоих превращений убедительно свидетельствует, что процесс кристаллизации полимеров может быть отнесен к превращениям, протекающим по сдвиговому мартенситному механизму. В свою очередь, истолкование процесса кристаллизации как мартенситного превращения позволяет дать отличное от существующих в литературе объяснение морфологическим и структурным особенностям кристаллических полимеров. На рис. 2 приведены модели, схематически изображающие строение кристаллических полимеров со сферолитной (а) и ориентированной (б) текстурой. В обоих случаях ламели представляют собой развернутые один относительно другого слои кристаллической решетки, разделенные между собой подвижными дислокационными стенками. Образование таких ламелей происходит за счет периодически повторяющегося через небольшие интервалы двойниковподобного сдвига связанных мономерных единиц и, следовательно, мартенситные ламели не содержат полимерных молекул в складчатой келлеровской конформации.

Образование кристаллов в форме пластин при мартенситном способе кристаллизации блочных полимеров должно быть обусловлено тем, что такая форма кристаллов, согласно теории (<sup>14</sup>), обеспечивает минимальный уровень структурных напряжений. Последние возникают в результате изменения удельного объема и формы превращающихся областей и протекания процесса в упруговязкой среде.

Что касается сферолитов, то их образование можно связать с двумя свойствами мартенситных ламелей. Во-первых, такие ламели обладают зародышеобразующими свойствами (автокаталитический эффект). Во-вторых, будучи сдвиговыми образованиями, мартенситные ламели, возникая в локально перенапряженных областях, могут понижать энергию последних (авторелаксационный эффект). Можно полагать, что образование сферолитной группировки (организации) мартенситных ламелей обусловлено тем, что автокаталитическое зарождение происходит преимущественно у

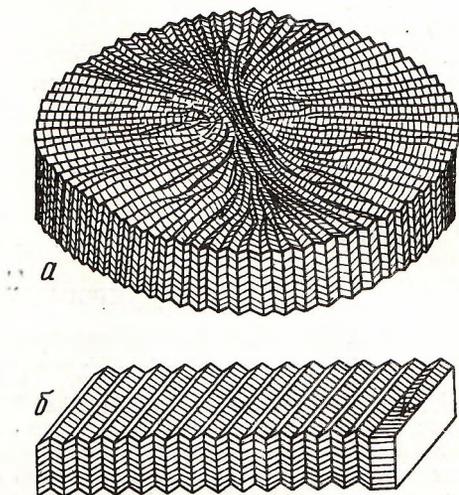


Рис. 2. Схематическое изображение мартенситной структуры кристаллического полимера. а — модель двумерного полимерного сферолита. Мартенситные ламели ориентированы вдоль радиуса; б — модель ориентированного полимера. Мартенситные ламели расположены поперек оси вытяжки, образуя периодическую структуру

вершин ранее возникших ламелей, способствуя тем самым релаксации напряжений в этих областях. Последнее означает, что сферолиты можно рассматривать и как авторелаксационные образования. Предложенная трактовка полимерных сферолитов находится в полном соответствии с кинетическими данными, согласно которым рост полимерных сферолитов контролируется скоростью вторичного зародышеобразования (<sup>7</sup>).

По результатам настоящей работы представляется возможным заключить, что обнаруженная высокая склонность конденсированных полимерных систем к мартенситным превращениям, вероятно, является их важнейшим свойством. Именно в этом состоит, на наш взгляд, основная специфика линейных полимерных систем, поскольку все другие их свойства и характеристики, как показал проведенный в работе анализ, можно объяснить прежде всего как закономерное следствие их мартенситной природы.

Институт электросварки им. Е. О. Патона  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
5 VII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Каргин, А. И. Кигайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл., журн., т. 19, 131 (1957). <sup>2</sup> G. S. Yeh, Makromolec. Sci., B6, № 3, 451 (1972). <sup>3</sup> G. S. Yeh, Pure and Appl. Chem., B, 31, № 1-2, 65 (1972). <sup>4</sup> Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., т. 11, № 2, 329 (1969). <sup>5</sup> Б. А. Билби, Д. В. Христиан, УФН, т. 70, № 3, 515 (1960). <sup>6</sup> Б. С. Касаткин, В. Д. Гринюк, ДАН, т. 196, № 6, 1326 (1971). <sup>7</sup> Л. Манделькern, Кристаллизация полимеров, М.-Л., 1966. <sup>8</sup> А. Шарплез, Кристаллизация полимеров, М., 1968. <sup>9</sup> Л. Кауфман, М. Коэн, Сборн. Успехи физики металлов, т. 4, М., 1961. <sup>10</sup> A. Sharples, Polymer, v. 3, 250 (1962). <sup>11</sup> P. W. Allen, Trans. Farad. Soc., v. 48, № 1 (1952). <sup>12</sup> K. Otsuka, T. Sawamura et al., Met. Trans., v. 2, № 9, 2583 (1971). <sup>13</sup> Б. А. Анаев, Б. И. Вороненко, Металловед. и термич. обработка металлов, № 1, 24 (1973). <sup>14</sup> Л. А. Ройтбурд, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, т. 8, № 36, М., 1964, стр. 235.