

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VII

№ 3

УДК 678.01:53

ОБРАЗОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
ПРИ ВАЛЬЦЕВАНИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Л. И. Видяйкина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман

В результате проведенных исследований структуры поливинилхлорида (ПВХ), образующейся в процессе полимеризации, было установлено [1], что суспензионный ПВХ имеет глобулированную структуру.

Глобулярная форма частиц образующегося полимера определяется природой взаимодействия поливинилхлорида и винилхлорида: полимер нерастворим в собственном мономере. На первых стадиях полимеризации глобулы имеют размер $\sim 0,05 \mu$, далее происходит их плавный рост до $1-2 \mu$. Промышленные способы переработки порошкообразных полимеров связаны со сложным воздействием на полимер давления, тепла и сдвига. Поэтому несомненный интерес представляет изучение надмолекулярных структур, формирующихся в полимере при изготовлении из него изделий. Можно полагать, что различное соотношение перечисленных выше факторов, имеющих место при переработке ПВХ, реализуется в полученном изделии в определенных типах надмолекулярных структур, скрывающихся на физико-механических свойствах. На данном этапе работы изучались структуры, образующиеся при вальцевании ПВХ, т. е. в условиях преобладания сдвиговых деформаций.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В работе были использованы электронно-микроскопический и рентгенографический методы. При изучении структуры массивных объектов в электронной микроскопии в последнее время успешно применяется метод исследования реплик с поверхностей, полученных хрупким изломом. Считают [2, 3], что при раскалывании образца в хрупком состоянии трещина скорее огибает структурные образования, чем проходит через них. Поэтому, изучая реплику с поверхности такого скола, можно судить о морфологии образца.

Раскалывание образцов проводили специальным ножом, входящим при ударе в объект лишь на небольшую глубину. Образец предварительно замораживали в жидком азоте. Сколы получали под разным углом по отношению к направлению вальцевания, однако в процессе работы выяснилась предпочтительность продольных сколов.

В работе применяли одностушенчатые угольные реплики, оттеняемые различными металлами (Pt, Pd и Mn). Реплики отслаивали от препарата в циклогексаноне при $50-60^\circ$, затем изучали в электронном микроскопе «Tesla» Bs-242 A с увеличением от 2000 до 10 000.

Рентгенографические исследования проводили на установке УРС-55 на плоской камере с использованием фильтрованного молибденового излучения.

Условия получения вальцовых образцов. Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной от 0,5 до 2 μ , которые получали на вальцах ЛСВ (диаметр 160 мм , фрикцион 1,24).

Исследования вели на суспензионном полимере ПФ-4 как на чистом, так и с применением стабилизатора (3%), пластификатора (5%) и смазки (1%). Образцы

получали при условиях, обеспечивающих хотя бы минимальную провальцованность образцов, постепенно увеличивая температуру или время вальцевания или то и другое вместе. Температуру изменяли от 100 до 125°, время — от 30 сек. до 30 мин. При помощи термопары измеряли температуру валков, температура же полимера была во всех случаях больше, чем температура валков, так как в условиях больших вязкостей и сравнительно больших сдвигов в полимере выделяется значительное количество тепла вследствие внутреннего трения.

Вальцевание проводили различным способами: 1) обычное (хаотическое) вальцевание, когда пленку с целью достижения лучшей гомогенизации материала неоднократно подрезали, сминали и в виде комка бросали на валки; 2) вальцевание в одном направлении, когда на протяжении всего процесса сдвиги действуют в одном направлении, и их действие при каждом следующем обороте складывается и взаимно усиливается.

Результаты и их обсуждение

Частицы полимера в исходном состоянии, т. е. до переработки, имели структуру, изображенную на рис. 1 (см. вклейку к стр. 389). По внешнему виду глобулы, составляющие супензионную частицу, — монолитные образования.

В пленках, вальцованных при относительно низких температурах (100°) в течение минимального времени, которое необходимо для получения из порошка пленки, наблюдались участки (рис. 2), на которых глобулы сохраняли тот же вид, что и в частице полимера до переработки (рис. 1). В этих областях исходная структура еще не подверглась никаким изменениям. Однако такие участки встречаются в пленке довольно редко. Значительно большую площадь скола занимает бугристая поверхность, которая по своему характеру отличается от гладкой поверхности глобул и образовалась, вероятно, в результате того, что трещина при изломе проходила внутри них (рис. 3).

Картину, представленную на рис. 3, можно наблюдать в пленках, вальцованных в течение малого времени (2—3 мин.) при невысоких температурах (100—105°). В таких пленках на репликах не наблюдается ни крупных глобул (1 μ), ни границ между ними. Очевидно, эти глобулы разрушились в процессе переработки и потеряли свою индивидуальность. Это происходит, видимо, сравнительно легко и быстро, так как при низких температурах в зазоре между валками развиваются значительные напряжения сдвига, которые и разрушают исходную глобулярную структуру полимера.

Видимая на рис. 3 структура носит также глобулярный характер, но глобулы, присутствующие здесь, имеют размер 0,1 μ и меньше. Эту структуру мы назвали микроглобулярной, в отличие от исходной макроглобулярной.

Таким образом, в условиях начальных стадий переработки происходит процесс разрушения исходной макроглобулярной структуры полимера и обнажается ее тонкое строение — микроглобулярная структура. Поэтому, исходя из этих данных, супензионную частицу можно представить состоящей из макроглобул размером 1—2 μ, которые в свою очередь состоят из микроглобул размером 0,1 μ и меньше.

Следует заметить, что микроглобулярную структуру удалось вскрыть только на переработанных образцах. В исходном состоянии макроглобулы настолько прочны, что излом всегда идет только по их поверхностям.

При увеличении времени или температуры вальцевания образцы становятся менее хрупкими, прозрачными, затем слегка желтеют. Постепенно меняется и структура образцов. На репликах исчезают микроглобулярные участки и появляются, а затем начинают преобладать вытянутые образования мысоподобной формы (рис. 4). С увеличением времени вальцевания «мысы» из коротких и толстых превращаются в более длинные и тонкие.

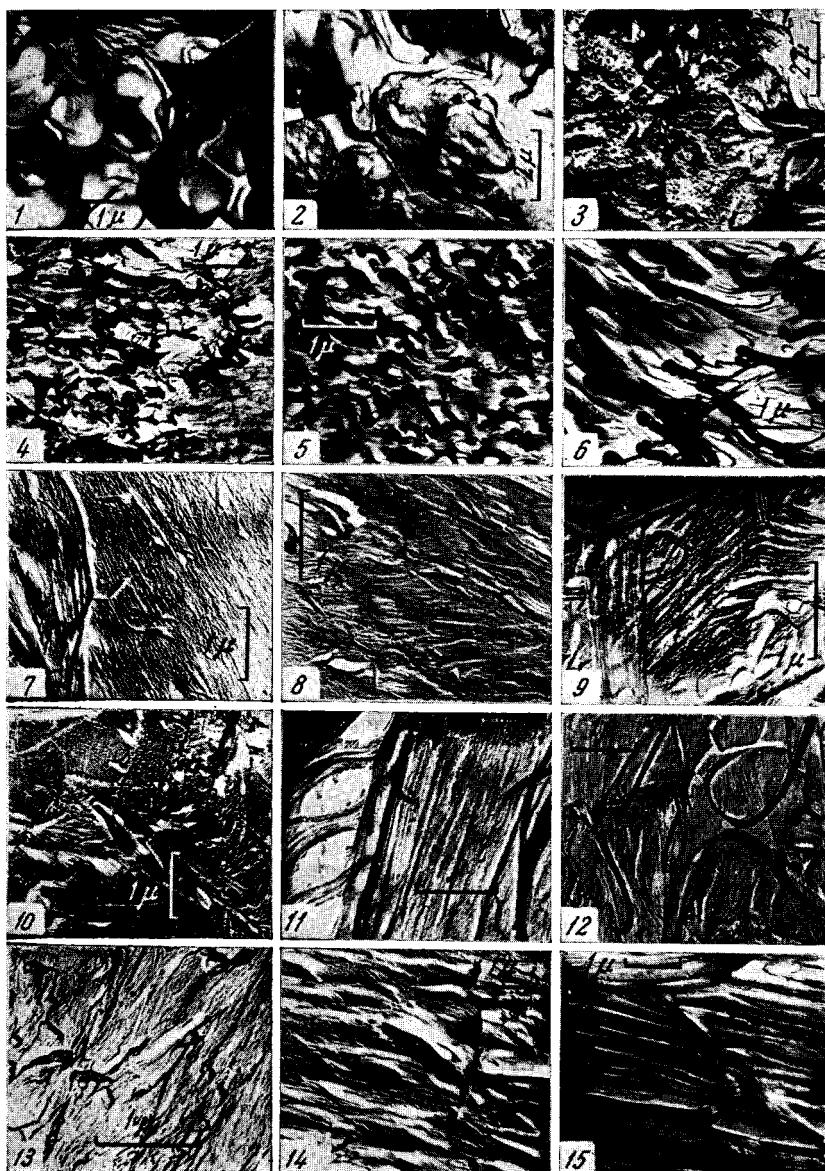


Рис. 1. Излом отдельной частицы суспензионного ПВХ
Рис. 2. Участок скола пленки, вальцованной при 100° в течение 0,5 мин.

Рис. 3. То же, в течение 2 мин.

Рис. 4. Пленка, вальцованная при 105° в течение 5 мин.

Рис. 5 и 6. Пленка та же, что и на рис. 2, довальцованная при 110° в течение 10 мин.

Рис. 7—12. Пленки, вальцованные в одном направлении при 120° в течение 7—10 мин.

Рис. 13. Пленка та же, что и на рис. 4, раскатанная в одном направлении при 120° в течение 5 мин.

Рис. 14—15. Участки, близкие к поверхности пленки. Скол параллелен плоскости поверхности

На рис. 5 и 6 представлены микрофотографии реплик с той же пленки, что и на рис. 2, но подвергшейся дальнейшему вальцеванию при 110° в течение 10 мин. Следовательно, появление «мысов» на репликах связано только с процессом вальцевания. Они являются характерными образованиями для всех исследованных пленок.

Расположение мысов в общей массе произвольное, но все же они имеют одно преимущественное направление — направление вальцевания пленки. На некоторых участках это направление видно более четко, на других — менее. Замечено, что чем чаще производилась операция подрезания при вальцевании, тем мысы менее развиты и более беспорядочно направлены, и, наоборот, чем меньшее число раз подрезали и сминали пленку перед последующей операцией вальцевания, тем мысы более вытянуты и более упорядоченно расположены (рис. 6).

При добавлении в полимер небольшого количества пластификатора (5% диоктилфталата) или стабилизатора (3% стеарата кальция) характер структурных преобразований не изменяется, а те изменения, которые, безусловно, имеются, носят более тонкий характер и на поверхности излома, возможно, не проявляются. Опытов с другими количествами добавок не проводили.

Существенно изменяется вид наблюдаемых структурных образований при вальцевании образцов специальным методом — в одном направлении.

На рис. 7—12 представлены микрофотографии реплик этих пленок. На всех снимках видны четкие фибриллярные образования. Там, где фибриллы очерчены наиболее рельефно при помощи оттенения (рис. 7—9), можно видеть, что они имеют круглое сечение. Поперечный размер фибрилл составляет примерно 0,01 μ . На рис. 7—8 изображены участки, где фибриллы имеют довольно хорошую взаимную ориентацию. Направление их осей совпадает с направлением вальцевания. Иногда это направление можно проследить на протяжении 15—20 μ и больше до того, как фибриллы начнут отклоняться от него. Подобный случай зафиксирован на рис. 9. Видно, что основная масса фибриллярного материала имеет одно направление (направление вальцевания), и группа фибрилл делает согласованно поворот на несколько градусов, оставаясь параллельными друг другу. По всей вероятности, этот поворот, как и многие другие, вызван некоторым несовпадением в направлениях прохождения пленки через зазор между валками в одном из последних оборотов, когда фибриллы были уже сформированы и взаимно ориентированы в пленке.

Можно наблюдать, что на разных участках одной и той же пленки фибриллы имеют различную степень взаимной ориентации. Так, у фибрилл на рис. 10 ориентация друг относительно друга выражена хуже, чем на участках той же пленки, изображенных на рис. 7 и 8. Фибриллы на рис. 10 как бы разбросаны по поверхности скола с некоторым произволом в направлении. Наличие такого разнообразия во взаимном расположении фибрилл (от идеальной укладки до совершенно беспорядочного) объясняется тем, что в процессе вальцевания различные участки пленки не попадают в абсолютно одинаковые условия по температуре (вязкости), напряжению сдвига и т. д. Для разных же пленок можно сказать, что совершенство укладки фибрилл при вальцевании в одном направлении зависит от того, насколько точно поддерживается направление вальцевания постоянным на протяжении всего процесса.

Структура, наблюдаемая на рис. 12, имеет в некоторой степени слоистый характер, причем фибриллы в слоях расположены более плотно, чем, например, на рис. 9. После эффективной раскатки в одном направлении пленки, свалыванной хаотически, поверхность скола которой изображена на рис. 4, в ней также была обнаружена плотная фибриллярная структура (рис. 13).

Интересно отметить также тот факт, что в поверхностных слоях ($\sim 0,1 \text{ мкм}$); примыкающих к валку при вальцевании, фибриллы во всех случаях были лучше ориентированы друг относительно друга, чем во внутренних слоях (рис. 14). Зачастую эти слои, близкие к поверхности пленки, состояли из плоских ленточных образований (рис. 15). При оттирании от пленки поверхностного слоя для снятия с него реплики эти ленты часто расщепляются, обнажая свое фибрillлярное строение.

Все образцы, изучаемые в электронном микроскопе, исследованы рентгенографически. Рентгенограммы фибрillлярных образцов показывали наличие в них одноосной ориентации, направление которой совпадает с направлением вальцевания. Наибольший ориентационный эффект наблюдался в поверхностных слоях фибрillлярных пленок, хуже он был во внутренних слоях, т. е. наблюдается хорошее согласие с электронно-микроскопическими данными по ориентации фибрилл внутри пленок и на поверхности. Хаотически свальцованные пленки не обладали никакой текстурой, как этого и следовало ожидать. Прогрев фибрillлярных образцов при 130° в течение 10 час. не изменял характера рентгенограмм, т. е. текстура в образцах не исчезала.

Таким образом, переработка ПВХ методом вальцевания приводит к созданию анизотропных фибрillлярных структур. Однако, как это было показано, не при любых условиях процесс вальцевания приводит к появлению совершенных фибрillлярных образований. Так, при обычном вальцевании не имеется необходимых условий для процесса фибрillизации, и мы наблюдаем только переходные формы в виде мысоподобных образований. Только в тех условиях, когда структуры успевали перестраиваться, были получены фибриллы с той или иной степенью взаимной ориентации вдоль направления вальцевания. Следовательно, природу фибрилл можно понимать таким образом, что это образования, появлением которых полимер стремится ответить на те механические напряжения, которые на него воздействуют.

Из изложенного следует, что при переработке в ПВХ происходят глубокие структурные преобразования, в результате которых его надмолекулярная структура коренным образом изменяется: из глобулярной переходит в фибрillлярную.

Описанные структурные превращения тем более интересны, что они происходят в полимере до плавления, т. е. в состоянии, когда нет истинного расплава, и полимер перерабатывается, не плавясь. В нем, как было показано, происходят такие процессы, которые влекут за собой смену наиболее дефектных мест, по которым и распространяется скол. Вначале это поверхности макроглобул, затем поверхности раздела макроглобул исчезают и дефектными местами становятся их внутренние области (проявляется микроглобулярная структура). Далее происходит монолитизация и частичное плавление микроглобул, возникает некоторое подобие расплава, и дефектными местами в образце становятся отдельные тяжи (прообразы фибрилл), затем слои фибрилл и, наконец, более плотные агрегаты фибрилл — ленты. Неизвестно пока, что представляют собой места структурных дефектов в истинном расплаве и как будут выглядеть описанные структуры после плавления ПВХ.

Можно предположить в заключение, что надмолекулярные структуры, наблюдаемые при вальцевании, будут в той или иной мере иметь место при переработке ПВХ любым методом (экструзия, литье под давлением, прессование).

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Д. Н. Борта, В. И. Морозова и В. П. Лебедева за их участие в обсуждении результатов.

Выводы

1. Изучалось образование надмолекулярных структур в процессе вальцевания ПВХ; показано, что на первых стадиях происходит разрушение исходной макротрубуллярной структуры полимера.

2. Наблюдение структуры переработанных образцов позволило углубить представление об исходной структуре супензионного ПВХ как о ступенчато-глобуллярной структуре.

3. Найдено, что при вальцевании в ПВХ происходят глубокие структурные превращения: исчезают глобуллярные формы и создаются вторичные образования — фибрillлярные структуры.

4. Степень развития фибрillлярных образований определяется способом вальцевания. Наиболее совершенными являются фибриллы пленок, вальцованных специальным способом — в одном направлении.

5. Обнаруживаемый на рентгенограммах эффект одноосной ориентации свидетельствует об анизотропном характере фибрилл.

6. Предложена схема формирования надмолекулярных структур в процессе переработки ПВХ.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
22 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, Е. Е. Рылов, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 7, 50, 1965.
2. С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слудкер, Высокомолек. соед., 4, 262, 1962.
3. M. H. Walters, J. Polymer Sci., A1, 3091, 1963.

FORMING OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES AT POLYVINYLCHLORIDE ROLLING

L. I. Vidyaykina, N. A. Okladnov, B. P. Shtarkman

Summary

By means of electron-microscopic technique the supermolecular structures formed at rolling processing of polyvinylchloride was studied. Study of the initial stages enabled to follow the destruction of the starting macroglobular PVC structure produced at polymerization. It was shown that during processing the degradation of the structures is followed by the qualitatively new structures rising, they are fibrillar ones and they could be developed and oriented to different degree.