

УДК 678.674:539.218

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ОБРАЗОВАНИЙ НЕНАПОЛНЕННОГО И НАПОЛНЕННОГО
ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ
МИКРОТВЕРДОСТИ

B. П. Гордиенко, B. П. Соломко

В ряде исследований [1, 2] показано, что надмолекулярные структуры кристаллизующихся полимеров представляют собой образования, неоднородные в отношении плотности упаковки. Эта неоднородность может оказывать существенное влияние на многие свойства полимеров. Поэтому ее определение представляет большой интерес с практической и теоретической точки зрения. В работе [2] проведена визуальная оценка плотности упаковки надмолекулярных структур в изотактическом полипропилене по изменению интенсивности прокраски различных мест сферолитов. В данном исследовании мы попытались оценить плотность упаковки разных участков различных надмолекулярных образований в полиформальдегиде (ПФА), используя метод измерения микротвердости, который должен быть весьма чувствителен к изменению указанной характеристики. На процесс формирования, а следовательно, размер, морфологию, степень организации и плотность упаковки надмолекулярных структур кристаллизующихся полимеров существенное влияние может оказывать целый ряд факторов [3]. Одним из наиболее эффективных методов регулирования надмолекулярной структуры и свойств кристаллизующихся полимеров является введение в них наполнителей [3—12]. При этом методом ИК-спектроскопии [10] и электронной микроскопии [11] было показано, что в зависимости от размера, формы, химической природы поверхности и концентрации частиц наполнителей может существенно изменяться общая степень упорядоченности полимеров. Однако наполнители, по-видимому, могут также влиять на степень упорядоченности и плотность упаковки различных участков отдельных надмолекулярных образований. Поэтому метод измерения микротвердости был нами применен для оценки плотности упаковки надмолекулярных образований как ненаполненного так и наполненного ПФА.

Был исследован ПФА с молекулярным весом $6,5 \cdot 10^4$. В качестве наполнителей использовались кристаллы муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) трех форм: дисперсный порошок с размерами частиц $3\text{--}5 \mu\text{m}$; иглообразные монокристаллы длиной $100\text{--}300 \mu\text{m}$, толщиной $3\text{--}8 \mu\text{m}$; призматические монокристаллы с размерами частиц $20 \times 50 \times 100 \mu\text{m}$.

Ранее нами было показано [7, 12], что наполнители первых двух форм являются активными по отношению к ПФА, способствуя образованию зародышей кристаллизации в полимере, изменяют размеры и морфологию его надмолекулярной структуры и значительно улучшают целый ряд механических свойств в области малых добавок наполнителей (1—3%). Введение в ПФА призматических кристаллов муллита не приводит к модификации надмолекулярной структуры, а прочностные характеристики полимера имеют тенденцию снижать свои значения даже при малой концентрации этой формы наполнителя.

Исследование локальной микротвердости сферолитов ПФА проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3 на прессованных нетравленных пленках толщиной $\sim 200 \mu\text{m}$. Образцы получали так же, как и в работах [7, 12]. Так как величина микротвердости сильно зависит от скорости и времени нагружения, то все опыты проводили в иден-

К ст. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, к стр. 300

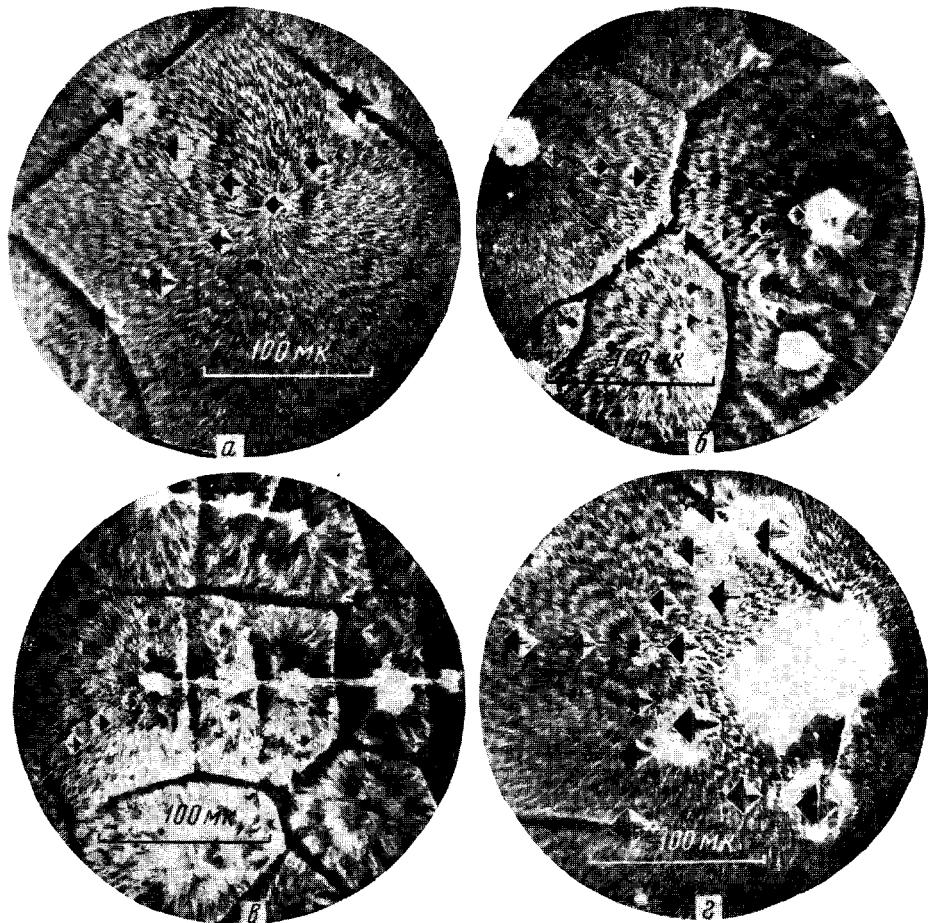


Рис. 1. Отпечатки при измерении микротвердости сферолитов ПФА:
— ненаполненного; б—г— наполненного дисперсным, иглообразным и призматическим
муллитом соответственно

тических условиях. Нагрузка составляла 3 г и действовала в течение 3 мин. Нагружение производили с постоянной скоростью при помощи мотора СД-2, путем закручивания на ось мотора тросика, соединенного с рукояткой арретира. Измерение диагоналей отпечатков от уколов алмазной пирамидки проводили в прямом освещении в течение 15–20 сек. после снятия нагрузки, а фотографирование (рис. 1) в косом освещении при помощи дополнительного точечного осветителя для более контрастного оттенения рельефа сферолитной структуры ПФА. Данная методика позволила получить воспроизводимые данные с отклонением размера диагонали от среднего значения не более 8%. Среднее значение микротвердости рассчитывали из 50 измерений, производимых на 5–7 параллельных образцах. Для исключения возможного влияния подложки толщина исследуемых образцов была в 30 раз больше, чем глубина измеряемых отпечатков.

Полученные данные приведены на рис. 1 (см. вклейку к стр. 263) и 2. На микрофотографиях (рис. 1) видно, как изменяется величина отпечатка вдоль радиусов сферолитов в случае ненаполненного (рис. 1, а) и наполненного ПФА (рис. 1, б, в, г). Размеры отпечатков растут в направлении от центра к границе раздела сферолитов. Рассчитанные значения твердости в зависимости от расстояния от центра надмолекулярных образований приведены на рис. 2. Приведенные результаты говорят о наличии широкого набора значений твердости в кристаллической структуре ПФА и о ее значительном и вполне определенном изменении в пределах отдельных надмолекулярных образований. Микротвердость наиболее значительна в центральной области сферолитов и понижается сначала в большей, а затем меньшей степени в направлении границ раздела. Введение дисперсного и иглообразного муллита приводит к значительному увеличению микротвердости сферолитов ПФА (рис. 1, 2), при этом характер зависимости твердости полимера по радиусу сферолитов остается прежним.

Исследование локальной микротвердости сферолитов ПФА с добавкой призматического муллита указывает на незначительное уменьшение твердости полимера в сферолитах, содержащих частицы этой формы наполнителя, по сравнению со сферолитами в ненаполненном ПФА. Причем, чем дальше отстоит от частиц призматического муллита радиус, по которому производятся измерения твердости, тем в области больших значений лежат кривые распределения твердости по радиусу сферолитов. Кривая 4 на рис. 2 получена при измерении микротвердости по радиусу, направленному в сторону, противоположную от частицы, а кривая 5 на рис. 2 по радиусу, отстоящему от частиц на расстоянии 45 мк. При этом характер распределения твердости по радиусу сферолитов ПФА, содержащего частицы призматического муллита, остается прежним по всем направлениям от центра к периферии. Интересным является тот факт, что в зоне ПФА, примыкающей к частицам призматического муллита, начиная с 25–30 мк от последних (независимо от места нахождения частиц), полимер имеет резко пониженную микротвердость, равную всего 5,2 кГ/мм². Полученные данные хорошо согласуются с максимальным положительным отклонением от аддитивности плотности ПФА при введении 1% дисперсного и 3% иглообразного муллита и падением ее в присутствии призматического муллита, начиная с 0,5–1%. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания.

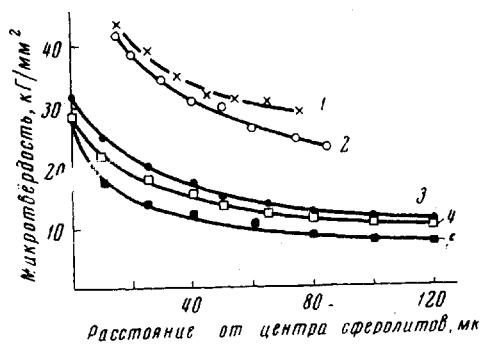


Рис. 2. Зависимость микротвердости от расстояния от центров сферолитов ПФА:
1 — наполненного иглообразным; 2 — дисперсным муллитом; 3 — ненаполненного; 4 — наполненного призматическим муллитом (в противоположную сторону от частиц); 5 — то же, на расстоянии 45 мк от частиц

Измерение микротвердости на границе раздела между сферолитами (ее значения обозначены соответствующими точками на рис. 2) дает величины меньшие, чем при ее измерении на том же расстоянии от центра, но в пределах сферолитов. Причем это различие между твердостью на границах раздела и внутри сферолитов (при одинаковых расстояниях от центра) больше в случае, если последние образованы в присутствии частиц дисперсного и иглообразного муллита. Однако измерение микротвердости по границам раздела между отдельными сферолитами в «сферолитных лентах» (рис. 1, 6), образованных на иглообразных частицах муллита, показывает, что твердость в данном случае зависит только от расстояния от центра отдельных сферолитов в «сферолитных лентах» и не зависит от того, производились ли измерения по границе раздела или на самих сферолитах. В то же время микротвердость на границе раздела «сферолитных лент» и соседних сферолитов или же между двумя соседними «сферолитными лентами» имеет резко пониженное значение.

Измерение локальной микротвердости сферолитов ПФА, наполненного дисперсным и иглообразным муллитом, но не содержащих частиц наполнителей (в дальнейшем будем называть их «чистыми» сферолитами), показывает, что ее значения располагаются в области между значениями микротвердостей для ненаполненного ПФА и наполненного дисперсным и иглообразным муллитом (т. е. между кривыми 2 и 3 на рис. 2) и имеют различные величины при измерении в пределах различных чистых сферолитов. Характер распределения твердости полимера по радиусу чистых сферолитов сохранялся такой же, как для сферолитов ненаполненного и наполненного ПФА.

Можно предположить, что характер изменения микротвердости в пределах надмолекулярных образований и на их границах в ненаполненном и наполненном ПФА связан с аналогичным характером изменения плотности упаковки полимера. При этом под плотностью упаковки полимера в пределах надмолекулярных образований, которая оказывает влияние на величину микротвердости, подразумевается интегральный эффект, включающий в себя плотность упаковки макромолекул ПФА в кристаллатах, из которых состоят сферолиты, и плотность упаковки самих кристаллов в сферолитах.

Увеличение микротвердости, а следовательно и плотности упаковки полимера при введении дисперсного и иглообразного муллита, очевидно, связано со смещением температурного интервала кристаллизации ПФА в область более высоких значений в присутствии малых добавок этих наполнителей. Так, для исследуемых систем методом объемной дилатометрии нами было обнаружено максимальное повышение температурного интервала кристаллизации ПФА при введении 1% дисперсного муллита на 12°, при введении 3% иглообразного муллита на 20° и методом оптической микроскопии при введении 0,5% дисперсного муллита на 5—7°, при введении 1% иглообразного муллита на 6—10°. Повышение температур кристаллизации для других систем полимер — наполнитель было ранее обнаружено методом ДТА [8, 9]. Смещение температурного интервала кристаллизации ПФА в область более высоких значений в присутствии малых добавок дисперсного и иглообразного муллита должно приводить к тому, что кристаллизация полимера будет происходить в условиях повышенной подвижности макромолекул. Это должно сопровождаться образованием более крупных и упорядоченных кристаллитов, из которых состоят сферолиты [13]. Понижение твердости и плотности упаковки полимера в направлении границ раздела надмолекулярных образований, по-видимому, связано с увеличением дефектности сферолитов к периферии в связи со значительным влиянием на плотность упаковки полимера некристаллизующихся примесей, количества которых возрастает по мере приближения к границам раздела надмолекулярных образований [14].

Тот факт, что локальная микротвердость чистых сферолитов в напол-

ненном дисперсным и иглообразным муллитом ПФА, сохраняя тот же характер зависимости по радиусу сферолитов, но имеет значения большие, чем микротвердость сферолитов ненаполненного ПФА, объясняется также более благоприятными температурными условиями кристаллизации чистых сферолитов, а значит и их более плотной упаковкой. Это происходит вследствие того, что влияние частиц активных наполнителей на процесс структурообразования не ограничивается только пределами тех надмолекулярных образований, в которых частицы находятся, но распространяется на более удаленные части полимера, не содержащие наполнителя. Таким образом, кристаллизация полимера может индуцироваться активными наполнителями на значительные расстояния от его поверхности. При этом возникшие таким путем надмолекулярные образования, хотя и не содержат частиц наполнителя, кристаллизуются в условиях, отличных от тех, в которых они формируются в ненаполненном полимере. Действительно, при наблюдении под микроскопом кристаллизации расплава ПФА, содержащего иглообразный и дисперсный муллит, центры образования чистых сферолитов возникают при температурах более высоких, чем центры образования сферолитов в ненаполненном ПФА. Различные данные, полученные при измерении локальной микротвердости различных чистых сферолитов в наполненном дисперсным и иглообразным муллитом ПФА, объясняются наличием широкого диапазона температурных интервалов кристаллизации полимера, лежащего между температурным интервалом образования сферолитов в ненаполненном ПФА и температурным интервалом образования сферолитов в наполненном полимере. Это и приводит к большому разбросу плотности упаковки структурных элементов полимера в различных чистых сферолитах одного и того же образца, наполненного ПФА.

Смещение температурного интервала кристаллизации ПФА в присутствии частиц призматического муллита не наблюдалось. Однако под микроскопом было замечено явление почти мгновенной кристаллизации полимера в зоне, примыкающей к частицам призматического муллита, начиная с 25—30 мк от последних, что соответствует образованию рыхлоупакованной дефектной структурной зоны с пониженным значением микротвердости. Мгновенная кристаллизация ПФА имеет место независимо от места расположения частиц призматического муллита в сферолитах (как указывалось выше, центры кристаллизации на частицах призматического муллита не возникают) и зарождается в прослойке полимера толщиной 25—30 мк между приближающимся фронтом кристаллизации и частицей призматического муллита, распространяясь вокруг всей частицы. Более быстрая кристаллизация полимера при пониженных температурах вблизи частиц призматического муллита приводит к образованию перенапряженной кристаллической структуры за счет резкого замораживания неупорядоченных конформаций макромолекул ПФА вблизи этих частиц. Кроме того, при данных условиях кристаллизации вблизи призматических частиц муллита возможна частичная концентрация некристаллизующихся примесей, которые не успевают увлечься фронтом кристаллизации и локализоваться преимущественно на границах раздела сферолитов ПФА. Эти явления, очевидно, и создают вокруг призматических частиц муллита дефектные структурные зоны с пониженной плотностью упаковки структурных элементов полимера и меньшим значением микротвердости. Дефектные структурные зоны вокруг частиц призматического муллита, по-видимому, оказывают ослабляющее влияние на плотность упаковки всего сферолита, в котором находятся частицы наполнителя этой формы. Пониженные значения микротвердости на границах раздела надмолекулярных образований в сравнении со значениями микротвердости, измеренной внутри надмолекулярных образований (при одинаковых расстояниях от центра), объясняются, очевидно, локализацией на этих границах некристаллизующихся примесей [14], что приводит к уменьшению плотности

упаковки полимера в этих участках. Более резкое различие между твердостью, измеренной в пределах сферолитов и на границах раздела в случае образования сферолитов в присутствии частиц активных форм наполнителя, может быть объяснено следующим образом. Рост сферолитов в присутствии дисперсного и иглообразного муллита происходит при температурах более высоких, чем рост сферолитов ненаполненного и наполненного призматическим муллитом ПФА. При этом образуются, как указывалось выше, более совершенные и крупные кристаллиты, которые плотнее упакованы в сферолитах. Наряду с этим при росте сферолитов при повышенных температурах облегчается диффузия некристаллизующихся примесей к границам раздела и они концентрируются там в больших количествах, чем при кристаллизации ненаполненного и наполненного призматическим муллитом ПФА, которая происходит при более низких температурах, когда часть примесей захватывается объемом растущих сферолитов и остается в межфибрillярных участках, обусловливая большую дефектность таких сферолитов и, следовательно, большую рыхлость их упаковки. Поэтому различие между твердостью, измеренной в пределах таких сферолитов и на их границах раздела, меньше, чем в случае сферолитов, сформированных в присутствии активных форм наполнителя.

Повышенные значения микротвердости по границам раздела отдельных сферолитов в сферолитных лентах (рис. 1, в) в сравнении со значениями микротвердости по границам раздела между сферолитной лентой и соседними сферолитами или между двумя сферолитными лентами объясняется, очевидно, тем, что сферолитная лента представляет собой более плотно упакованную самостоятельную единицу надмолекулярной структуры с локализацией некристаллизующихся примесей в основном на границах раздела всей сферолитной ленты, а не на границах раздела отдельных сферолитов, из которых она состоит.

Выводы

1. Исследована микротвердость разных участков различных надмолекулярных образований в ненаполненном и наполненном ПФА.
2. Найдено, что твердость, а отсюда, по-видимому, и плотность упаковки структурных элементов полимера в сферолитах ненаполненного и наполненного ПФА более значительны в центре и поникаются к границам раздела.
3. Введение дисперсного и иглообразного муллита в ПФА приводит к значительному увеличению твердости и плотности упаковки полимера в сферолитах, что связано с более благоприятными условиями кристаллизации ПФА, происходящей в присутствии активных форм наполнителя при повышенных температурах.
4. Введение неактивной формы наполнителя приводит к образованию вокруг его частиц дефектной структурной зоны с рыхлой упаковкой полимера и пониженным значением микротвердости.
5. Микротвердость полимера в сферолитах, входящих в состав «сферолитных лент», больше, чем его микротвердость в отдельных сферолитах.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
6 I 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Павлюченко, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 2139, 1965.
2. Т. А. Богаевская, Т. В. Гатовская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б9, 665, 1967.
3. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, № 1, 5.

4. В. П. Соломко, И. А. Усков, Т. А. Молокоедова, С. С. Пелищенко, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
 5. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
 6. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Т. В. Поличковская, Высокомолек. соед., A9, 40, 1967.
 7. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, В. М. Грошева, В. Г. Нечипоренко, С. Г. Тресвяцкий, Физико-химич. механика материалов, 3, 259, 1968.
 8. В. П. Соломко, Т. Т. Савченко, Т. А. Жаринова, В. В. Нижник, Докл. АН УССР, 1967, серия Б, № 6, 541.
 9. В. П. Соломко, Т. Т. Савченко, Т. А. Жаринова, Высокомолек. соед., A10, 9, 1968.
 10. В. П. Соломко, В. В. Нижник, В. М. Жартовский, Докл. АН УССР, 1968, серия Б, № 3, 277.
 11. В. П. Соломко, В. В. Нижник, В. М. Жартовский, Докл. АН УССР, 1968, серия Б, № 9, 832.
 12. В. П. Гордиенко, В. П. Соломко, В. М. Грошева, В. Г. Нечипоренко, Химич. пром-сть Украины, 1968, № 5, 7.
 13. F. Rybníkář, Collect. Czechosl. Chem. Com., 31, 4080, 1966.
 14. H. D. Keith, F. J. Padden, J. Appl. Phys., 35, 1270, 1964.
-

**STUDIES OF PACKING DENSITY OF SUPERMOLECULAR
STRUCTURES IN FILLED AND UNFILLED POLYFORMALDEHYDE
BY MEANS OF MICROHARDNESS**

V. P. Gordienko, V. P. Solomko

Summary

Local microhardness of different parts of supermolecular structures in unfilled and filled polyformaldehyde with the particles of varies shape but with the same nature of the surface has been studied. The microhardness is related to the packing density. In the spherulites it decreases from the center to the borders. Active filler considerably increases microhardness and packing density in the spherulites. At polyformaldehyde crystallization with inactive filler defect zone with loose packing is formed around its particles. Microhardness of the polymer is spherulite ribbons is higher than in single spherulites. The minimum microhardness is observed on the borderlines of supermolecular structures.
