

УДК 678.(674+746):539.2

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ
БЛОЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИКАРБОНАТА

*В. И. Герасимов, В. А. Каргин, Н. П. Новиков,
С. С. Салуэнья, О. А. Чернявская, Ф. Н. Чернявский*

В работе [1] высказаны представления о надмолекулярной организации полимеров в аморфном состоянии. Тесная связь надмолекулярных образований с механическими свойствами полимера обуславливает необходимость изучения структуры в полимерных блоках. В [2, 3] была выявлена надмолекулярная структура блочного полиметилметакрилата (ПММА), которая позволяет найти объяснение некоторым его механическим свойствам. В данной работе представлены результаты изучения надмолекулярных образований в блочном полистироле (ПС) и поликарбонате (ПК).

Методика проведения экспериментов

В описываемых ниже экспериментах для выявления надмолекулярных структур ПС и ПК применялась методика, предложенная в [2, 3]. Этот метод основан на использовании лазерного излучения, которое приводит к разделению надмолекулярных образований и выявлению их границ. При этом не происходит каких-либо заметных структурных или химических превращений в облученном полимере. Однако последнее обстоятельство приходится тщательно контролировать. С этой целью проводили рентгеноструктурный анализ облученных и исходных образцов на рентгеновской установке типа УРС-60 (рассеяние под малыми и большими углами). На спектрографе типа ИКС-14 с призмой из NaCl изучали ИК-спектры исходного и облученного полимера в диапазоне 3—17 мк. В описываемых экспериментах рассматривали надмолекулярную структуру образцов из блочных ПС и ПК с молекулярными весами $7,1 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^4$ соответственно. С ПК была проведена серия опытов по выявлению микроструктуры ориентированного материала (ориентацию проводили путем растяжения образца при комнатной температуре с образованием шейки). Образцы облучали на лазерной установке, работающей в режиме свободной генерации ($t = 10^{-3}$ сек.), с длиной световой волны, равной 1,06 мк. Плотность энергии светового потока изменяли от 2 до 50 дж/см², и поглощенную энергию контролировали калориметрированием. Микроструктуру образца изучали по репликам на электронном микроскопе типа Elm D-2 с разрешением 20 Å.

Результаты экспериментов

В [2] была подробно описана используемая здесь лазерная методика выявления надмолекулярных структур, согласно которой лазерное излучение приводит к разрушениям в наиболее напряженных местах образца, не вызывая заметных изменений самого полимера (при указанных выше плотностях энергии). При больших плотностях светового потока в образце в ряде дискретных точек облученной области возникают видимые разрушения — дискообразные трещины, что может вызвать заметное изменение надмолекулярной структуры в непосредственной близости от образовавшихся трещин. В данной работе не рассматривается специфика струк-

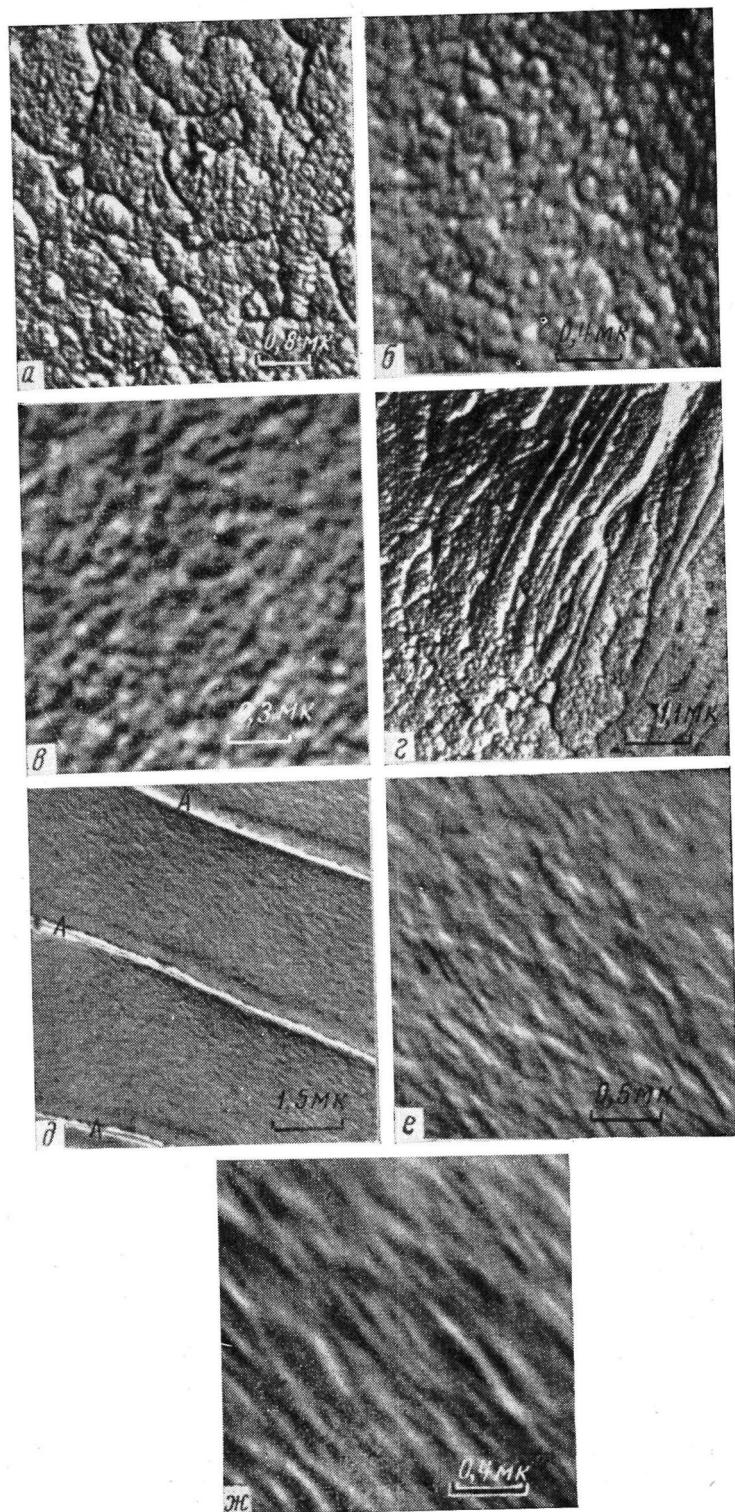
тур в непосредственной близости от трещины, изучается лишь исходная структура блочного ПС и ПК, которая выявляется с помощью лазерного излучения.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что ПС и ПК до и после облучения находятся в аморфном состоянии; кристаллизации полимеров в результате лазерного облучения не происходит. Рентгенограммы рассеяния под малыми углами позволяют утверждать, что в полимерах не наблюдается упорядочение более крупных структурных образований типа кристаллитов. С точки зрения рентгеноструктурного анализа образец после лазерного облучения остается в исходном состоянии. Рентгенограммы шейки ПК показали, что в образце имеется молекулярная ориентация без заметной кристаллизации полимера. Лазерное излучение здесь также не приводит к сколько-нибудь заметным изменениям.

Анализ ИК-спектров исходного и облученного образцов ПК и ПС [3] показал, что при лазерном воздействии не происходит химических или конформационных изменений молекул: спектры исходного и облученного полимеров идентичны. При этом, конечно, не рассматривается полимер вблизи видимых трещин разрушения. Изменения, которые наблюдаются в облученном полимере, определяются некоторым уменьшением молекулярного веса, что связано с разрывом молекулярных цепей в напряженных местах и на чем основана используемая методика выявления надмолекулярных структур.

Результаты электронно-микроскопического изучения надмолекулярных образований ПС представлены на рисунке, *a* — *г*. На рисунке, *а* показана надмолекулярная структура ПС, выявленная в результате облучения с плотностью $\sim 10 \text{ дж}/\text{см}^2$; видны большие области с четко выраженным границами (будем их называть «зонами»). Внутри «зон» отчетливо просматривается глобулярная структура полимера. С увеличением плотности излучения средние размеры подобных зон уменьшаются, в чем можно убедиться по рисунку, *б* ($\sim 25—30 \text{ дж}/\text{см}^2$). Здесь уже наряду с зонами больших размеров, объединяющими несколько глобул, можно наблюдать отдельные глобулы. Наконец, при плотностях воздействующего излучения около $40 \text{ дж}/\text{см}^2$ видна преимущественно глобулярная структура полимера (рисунок, *в*). Размеры зон крайне малы или они отсутствуют. Эти эксперименты показывают, что большие области, объединяющие группу глобул, так называемые зоны, не являются основным элементом надмолекулярной структуры и не определяют ее. Такие области скорее будут определять специфику механического разрушения полимера, являясь его наиболее дефектным местом. Отсюда можно сделать вывод о том, что необходимо очень осторожно подходить к вопросам изучения микроструктуры полимера по его сколам или с помощью методов, основанных на различных механических разрушениях, как это, например, сделано в [4]. Итак, надмолекулярная структура блочного ПС определяется глобулярным строением. По размерам глобул можно оценить число молекул, объединяющихся в пачки [5]. В данном случае в пачку объединяется 20—40 молекул ПС, что хорошо согласуется с результатами [5, 6]. Рассматривая глобулярную структуру, где глобулы сворачиваются в пачки молекул, естественно предположить, что силы сцепления между глобулами будут определяться в основном ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия.

Обнаруженное глобулярное строение ПС указывает на глобулы лишь как на основную надмолекулярную структуру. Упаковка глобул в полимере не является плотной (рисунок, *в*). Вероятно, имеется полимер, где упорядоченность в расположении молекул практически отсутствует, который, как и в [2], мы условно называем «аморфным». Эта часть полимерного материала не образует надмолекулярной структуры. Аморфный полимер обусловливает определенную подвижность глобул в блоке ПС, что проявляется, например, вблизи видимых трещин разрушения. Здесь,



Электронно-микроскопические фотографии структуры ПС (*a* — *е*) и ПК (*д* — *ж*). *A* — границы «зон» (рисунок, *д*)

вследствие больших механических напряжений, возникает значительная деформация материала. В результате образуются складки с резко выраженным границами и состоящие из глобул ПС (рисунок, *г*). Такое строение локализовано вблизи трещин. Возможность образования складок и их локализация, вероятно, связана с определенной рыхлостью полимера, который и определяет местную пластическую деформацию материала. Таким образом, надмолекулярная структура блочного ПС является глобуллярной, глобулы объединяются в более крупные образования зоны, связь между которыми слабее, чем между глобулами, и размеры которых различны. При этом предполагается нешлотная упаковка глобул и возможность заполнения пространства между ними рыхлым аморфным полимером, т. е. не связанным с образованием надмолекулярных структур. В механическом отношении границы между большими областями можно рассматривать как дефектные места, например, как места зарождения трещин.

Надмолекулярная структура ПК показана на рисунке, *д*. Здесь, как и у ПС, наблюдаются большие области — зоны. Однако размеры их значительно больше, чем у ПС, и границы между ними выражены не так четко. Размеры этих зон практически не изменяются с увеличением плотности энергии облучения, и можно полагать, что связь между ними более прочная, чем у ПС. При больших увеличениях у ПК выявляется фибриллярная надмолекулярная структура (рисунок, *е*), средний диаметр фибрилл составляет $\sim 500 \text{ \AA}$ и максимальная длина 2 мк . Фибриллы ПК расположены таким образом, что они образуют как бы сетку с ромбообразными ячейками, находящимися в пересекающихся плоскостях. Такое строение и расположение фибрилл определяет рыхлость материала и способность при механических нагрузках к перемещению структурных элементов [7]. Надмолекулярная структура ориентированного ПК также характеризуется фибриллярным строением. Как видно из рисунка, *ж*, в ориентированном ПК наблюдается ярко выраженная ориентация фибрилл вдоль направления растяжения и их более плотная упаковка. По данным микроскопических исследований можно предполагать, что здесь наблюдается объемная (а не только плоскостная) ориентация фибрилл. Рентгеноструктурный и спектральный анализ показал, что при ориентации не происходит фазовых и химических изменений в полимере. Отсюда можно предположить, что в данном случае образование шейки в ПК происходит путем смещения и ориентации крупных структурных образований (подобно тому, как это происходит, например, в кристаллическом полипропилене [8]). Измерение плотности исходного и ориентированного ПК показало, что она составляет $1,162$ и $1,292 \text{ г/см}^3$ соответственно. Это означает, что ориентация фибрилл ПК связана с уменьшением рыхлости полимерного образца и увеличением плотности упаковки фибрилл. Рыхлость ПК можно связать с микрощорами в нем подобно тем, что обнаружены у ПММА, однако число их на несколько порядков больше, чем у последнего (из оценок по изменению удельного веса). У ориентированного ПК размеры фибриллярных образований (диаметр $\sim 500 \text{ \AA}$, длина $\sim 2 \text{ мк}$) практически не отличаются от их размеров в исходном образце. В то же время рентгеноструктурный анализ указывает на молекулярную ориентацию вдоль направления растяжения в ориентированном ПК. Это означает, что молекулы в них имеют преимущественную ориентацию вдоль оси фибрилл, т. е. изгиб молекул (или пачек) поперек оси фибрилл незначителен. Таким образом, в блочном ПК обнаружена фибриллярная надмолекулярная структура и показано, что ориентация полимера (образование шейки) связана с перемещением и ориентацией отдельных структурных элементов.

Ориентация молекул (пачек) вдоль оси фибрилл в ориентированных образцах ПК позволяет предположить, что связь между боковыми поверхностями фибрилл будет определяться главным образом ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия и будет слабее связей внутри самой фибрил-

лы. Отсюда можно предположить, что путем лазерного облучения можно разделить фибриллы и получить ультратонкие образования. Эксперименты в этом направлении показали, что указанное предположение в принципе правильно, но полного успеха нам добиться не удалось.

В [9] так же, как и здесь, проводилось исследование надмолекулярной структуры блочного ПК, где обнаружено, что она состоит из сферолитов. Исследование надмолекулярной структуры в [9] проводилось путем рассмотрения в микроскопе типа МИМ-8М поверхности хрупкого излома блочного образца ПК. На приведенных в [9] фотографиях сферолиты имеют несколько вытянутую в одном направлении форму. Обнаружение различных надмолекулярных структур у ПК, вероятно, связано с технологией изготовления образцов.

Обсуждение результатов

В работах [1, 5, 6] убедительно показано, что аморфные полимеры не являются системой хаотически перепутанных молекул. Молекулы аморфного полимера объединяются в структурные образования — пачки. Большая упорядоченность молекул в пачках приводит к резким изгибам их и в принципе открывает возможность надмолекулярных образований. В лабораторных условиях наблюдались различные надмолекулярные образования аморфных полимеров в зависимости от способа их получения. В данной работе показано, что наблюдаются надмолекулярные образования и у аморфных полимеров, находящихся в виде блока. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что надмолекулярная структура является специфическим свойством самого аморфного полимера, а не специфики получения, которая может лишь видоизменять ее: пачки молекул аморфных полимеров объединяются и формируют более крупные надмолекулярные структуры. С нашей точки зрения, это объединение должно обуславливаться термодинамикой процесса.

Образование полимерного блока (ПММА, ПС, ПК) можно рассматривать как процесс, при котором полимер находится при постоянном давлении и температуре в течение времени, превышающем время релаксации отдельных молекул. В течение этого времени происходит формирование надмолекулярных структур. Основное термодинамическое требование, предъявляемое к таким системам, — уменьшение свободной энергии (при постоянном давлении) до минимума. Поскольку дальний порядок в аморфных полимерах невозможен, должен возникнуть ряд мелких областей — термодинамических систем с температурной связью, где это требование должно удовлетворяться. В данном случае указанное термодинамическое требование можно удовлетворить путем уменьшения свободной поверхности пачек (уменьшение поверхностной энергии). Это означает, что пачки должны либо свертываться в глобулы (подобное обстоятельство с использованием изложенного принципа отмечалось в [6]), либо объединяться в фибриллы, либо будут возникать сферолитоподобные образования с минимальной поверхностной энергией (укладка пачек или их части вдоль поверхности).

Выбор той или иной формы надмолекулярного образования будет определяться свойствами полимерных молекул и, с нашей точки зрения, в первую очередь их гибкостью. Правильность этого предположения подтверждается экспериментами: у ПС, где молекула наиболее гибкая, наблюдается преимущественно глобулярная структура; у ПК с наиболее жесткой молекулой — фибриллярная. В этом отношении ПММА занимает промежуточное положение: возможность изгиба пачек, но недостаточная гибкость их, приводят к образованию доменной структуры [2, 3] с укладкой пачек (или их частей) вдоль границ домена. Таким образом, рассмотрение термодинамики процесса формирования надмолекулярных структур и учет гибкости молекул полимера позволяют найти объяснение полученным результатам.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. И. Баренблатту и А. Ю. Ишлинскому за интерес к работе и ценные обсуждения, В. В. Богатыреву, Г. П. Итиинской, А. Д. Тинееву и Ю. И. Юдину за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

- Обнаружена надмолекулярная структура блочных полистирола и поликарбоната, которая определяется глобуллярным и фибриллярным строением.
- Установлено, что образование надмолекулярных структур является общим свойством аморфных полимеров.
- Предложено объяснение наблюдаемому явлению, исходя из термодинамики процесса и учитывая гибкость молекул полимера.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт проблем механики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

- В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
- Н. П. Новиков, С. С. Салуэнья, М. М. Трибель, Ф. Н. Чернявский, Докл. АН СССР, 182, 604, 1968.
- Н. П. Новиков, А. А. Холодилов, Ф. Н. Чернявский, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 1375, 1968.
- T. J. Rostow, J. Appl. Polymer Sci., 9, 569, 1965.
- В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
- В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
- В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
- В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., A9, 267, 1967.
- А. В. Ермолина, Г. П. Андрианова, А. А. Печенкин, Л. А. Игонин, В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1965, № 3, 43.

SUPERMOLECULAR STRUCTURES OF BLOCK POLYSTYRENE AND POLYCARBONATE

V. I. Gerasimov, **[V. A. Kargin]**, N. P. Novikov,
S. S. Saluen'ya, O. A. Chernyavskaya, F. N. Chernyavskii

Summary

Supermolecular structures in blocks of amorphous polystyrene (PS) and polycarbonate (PC) have been discovered. Structures in PS are globulae gathered in larger aggregates with different bounding forces. Structures in PC are determined with fibrillae, orientation increases packing density of the fibrillae and looseness of the structure.