

УДК 541.64:539.2

## О НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

*Натов М. А., Мицулов А. И.*

Проведено рентгеноструктурное исследование отдельных участков образцов из ПЭ, полученных методом литья под давлением. На этом основании оценили распределение ориентаций макромолекул по длине и сечению образца и нашли, что цепи располагаются преимущественно поперек направления потока. Полагают, что при обсуждении структуры литьевых образцов следует говорить не об отдельных элементах, а о надмолекулярной структуре изделия в целом.

Изучение надмолекулярной структуры полимеров давно вызывает интерес исследователей. Структуру полимеров ранее рассматривали как бахромчато-мицеллярную [1], как кристаллическую [2], как глобулярную или пачечную [3], как доменную [4]. Для подтверждения той или иной точки зрения приводили различные доказательства, полученные при наблюдении надмолекулярных структур или при исследовании свойств полимеров. Некоторые авторы [5, 6] считают, что окончательно установлен факт постепенного образования кристаллических структур: кристаллических пучков, пачек из них, кристаллических ламелей, сферолитов и сферолитовых фрагментов, овоидов, аксиалитов, дендритов. Тот факт, что надмолекулярная структура влияет значительно, а в некоторых случаях и определяющим образом на свойства полимеров, вызывает большой интерес к изучению надмолекулярных структур полимеров [7, 8].

Большинство исследователей все еще считает, что индивидуальные надмолекулярные образования в полимере определяют свойства изготавляемых из него изделий. Однако специалисты, работающие в области переработки полимеров, много раз встречались с тем, что свойства готовых изделий изменяются в очень широких пределах в зависимости от технологического режима, при котором происходило формование. При этом до некоторой степени изменились размеры изделий, их плотность, прочностные показатели, устойчивость к старению, химическая устойчивость и другие свойства. Например, прочность изделий, изготовленных из поликарбамида, изменяется до 300% только в зависимости от условий, при которых формировали образцы. Влияние технологического режима на свойства полимерных изделий несомненно связано с их надмолекулярной структурой. Обычно в промышленности для формования изделий стремится создать такие условия, при которых прочность материала максимальна. Однако мало внимания при этом обращали на то, получается ли в этом случае равновесная надмолекулярная структура или она изменяется с течением времени, в результате чего изменяются эксплуатационные показатели изделий.

Исследователи, изучавшие связь между надмолекулярной структурой и свойствами полимерных изделий, обнаружили очень интересный факт: свойства полимерных изделий, изготовленных из одного и того же полимерного материала, в одинаковых условиях могут изменяться в зависимости от размеров этих изделий [9]. Масштабный эффект для полимеров выражен более ярко, чем для других материалов, что, вероятно, связано с особенностями надмолекулярной структуры полимеров. Эти факты неминуемо ведут к предположению о том, что макромолекулы образуют не только отдельные кристаллические структуры, но и образуют надмолекулярные структуры изделия в целом. Другими словами, при одних и тех же размерах образцов или изделий, при одинаковых условиях их формирования из данного полимера в них возникает определенная надмолекуляр-

ная структура, характерная для изделия в целом. Ее, однако, нельзя рассматривать как структуру, механически составленную из отдельных повторяющихся надмолекулярных образований, а следует трактовать как структуру, которая может быть различной в периферийных участках и в глубине изделия.

Келлер и Машин [10] впервые изучали кристаллизацию расплава, к которому прилагали усилие на растяжение. Полученные результаты объясняли кристаллизацией, проходящей в два этапа: образование зародышей с выпрямленными макромолекулами, из которых впоследствии эпиксимально растут кристаллические пластины со складчатым расположением макромолекул. Далее было выяснено [11], что при приложении небольшого механического напряжения к экструдированному полимерному слою образуются сферолиты, сильно деформированные по направлению растяжения. При вытяжке полимерного экструдата более чем в 10 раз образуются кристаллические зародыши, представляющие собой отдельные ламели, расположенные последовательно на одной линии по длине экструдированного полимера. Из них образуются кристаллические пластины, расположенные перпендикулярно потоку расплава, наслойенные одна сверху другой. В работе [12] исследовали экструдат, полученный с помощью капиллярного вискозиметра, и установили, что еще в капилляре при температуре выше температуры плавления под действием давления начинался процесс кристаллизации. Выталкиваемые из капилляра прозрачные куски ПЭ почти полностью имели с-осевую текстуру и высокий модуль упругости. Температура плавления этих моноволокон была на 10° выше температуры плавления того же самого полимера после отжига. Для того чтобы понять, в чем здесь состоит суть дела, необходимо учитывать, что при высоких давлениях температура плавления полимера повышается [13]. Поэтому полагают, что при течении расплавов или перемешивании растворов полимеров образуются кристаллы с выпрямленными цепями. Механизм кристаллизации под давлением еще не выяснен и вызывает много споров [14–16].

Из вышеизложенного ясно, что применяемые в практике полимерные изделия, изготавляемые при высоких температурах и высоких давлениях, могут иметь надмолекулярную структуру, принципиально отличающуюся от надмолекулярной структуры, полученной при обычном давлении и в условиях, когда не происходит принудительного движения материала.

На практике чаще всего образцы для испытаний и изделия изготавливают литьем под давлением. Этот метод применяют не только из-за возможности быстрого и автоматизированного изготовления большого количества изделий, но и из-за возможности пластикации и гомогенизации материала перед его формированием. Литьевая машина «Краус – Маффей», на которой проводили работу, позволяла изготавливать разные по форме и размерам образцы ПЭ, характеризующиеся различными ММ, при строго запрограммированных условиях технологического режима.

Использовали ПЭ двух типов: низкой плотности «Ропотен ОБ-2-102» (с  $M=2,9 \cdot 10^4$  и с индексом расплава 2,0 г/10 мин, определенным при нагрузке 21,6 Н) и высокой плотности «Булен» III и V групп (с  $M=8 \cdot 10^4 - 10^5$  и  $(6-8) \cdot 10^4$  с индексами расплава 2,0–4,0 и 4,0–10,0 г/10 мин, определенными при 50 Н).

Образцы представляли собой параллелепипеды размерами 180×3×3 мм с сильно выраженной анизометрической формой, сформованные при поступлении полимерного расплава в форму с узкой стороны. Из образцов вырезали микроблоки, которые подвергали рентгенографическому исследованию под большими и малыми углами, оптическим и электронно-микроскопическим наблюдениям. Определение ориентации кристаллитов в отдельных блоках проводили с помощью специально изготовленной приставки [17], позволяющей проводить съемку образца под различными пространственными углами и получать полусные фигуры. Определение ориентации кристаллитов позволяет однозначно устанавливать расположение макромолекул в отдельных блоках изделий. Методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей определяли тип и расположение надмолекулярных структур. Для этого использовали специально сконструированные камеры, позволяющие работать при сравнительно непродолжительной выдержке ~120 мин. Оптико-микроскопические наблюдения в поляризованном свете проводили на поляризационном микроскопе «Ампливал Pol D» в среде иммерсионной жидкости, а электронно-микроскопические наблюдения различных участков изделий на поперечных сколах, сделанных в центральной части образца, — в жидком азоте.

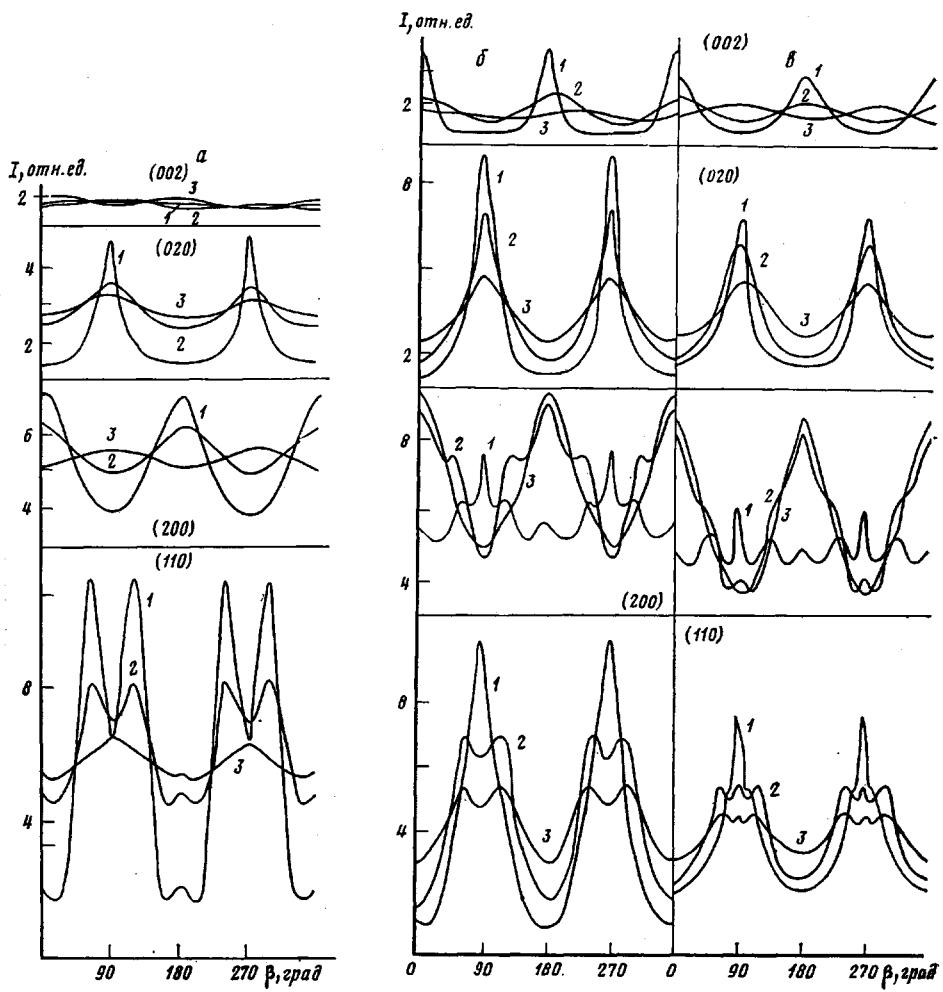


Рис. 1 а–б

Для определения ориентации кристаллитов и соответственно расположения макромолекул были получены частичные полюсные фигуры для некоторых основных кристаллографических плоскостей: (110), (200), (020) и (002). Принимая во внимание ориентацию образца относительно направления литья и расположение макромолекул в элементарной ячейке по оси *c*, по трем полюсным фигурам можно определить преимущественную ориентацию макромолекул в исследуемом образце (рис. 1, а). Полюсная фигура плоскости (200) дает информацию о расположении оси *a*, плоскости (020) – оси *b* и плоскости (002) – оси *c*. Полюсная фигура плоскости (110) дает дополнительные сведения о расположении элементарной клетки. Суммированием полюсных фигур данной плоскости, полученных для различных участков исследуемого образца, определяли распределение ориентации макромолекул по длине изделия (рис. 1, а).

Необходимо отметить, что из кривой азимутального распределения интенсивности рентгеновской дифракции образцов, изготовленных прессованием из той же самой марки ПЭ, следует, что ориентация несколько изменяется в зависимости от условий прессования – температуры и времени охлаждения. Другими словами, этот метод позволяет определять различия в степени кристаллической упорядоченности, величине кристаллитов, дефектности решетки и т. д.

Из рис. 1 ясно видно, что ориентация кристаллитов в первом и в других участках исследуемого изделия преимущественно *a*-осевая. Это следует из расположения β-максимумов плоскости (200) под углами 0, 180

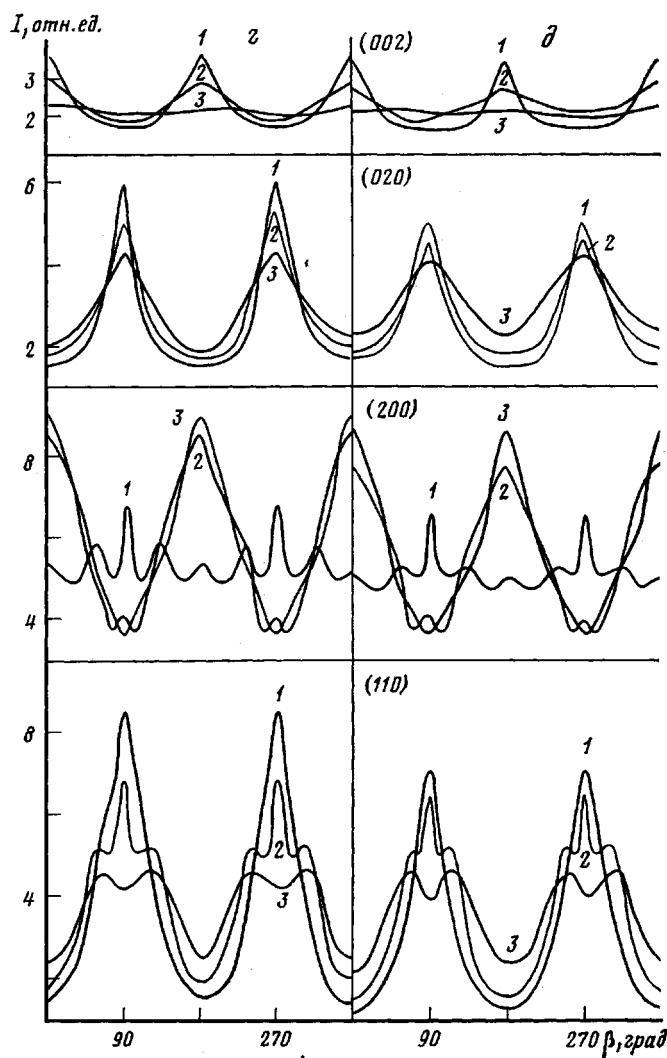


Рис. 1 ε, δ

и  $360^\circ$ . Расположение  $\beta$ -максимумов плоскости (020) под углами  $90^\circ$  и  $270^\circ$  свидетельствует о перпендикулярном расположении оси  $b$  к направлению литья. На основании вышеизложенного следует, что макромолекулы расположены поперек направления литья. Эта ориентация уменьшается с удалением исследуемого участка от входа в форму. Эффект уменьшения ориентации лучше всего выявляется при сравнении полюсных фигур плоскости (110). Если разницу в высотах отдельных  $\beta$ -максимумов обозначим условно как коэффициент анизотропии, характеризующий ориентацию кристаллитов, то с удалением от входа в форму этот коэффициент монотонно уменьшается по длине изделия.

Оказалось, что наблюдаемая картина рассеяния рентгеновых лучей одинакова для всех образцов, полученных при одинаковых технологических параметрах. Следовательно, в полимерных образцах возникает надмолекулярная структура, которая характерна в целом для изделия, изготовленного в определенных технологических условиях.

Из анализа данных следует неожиданный вывод о том, что ориентация макромолекул преимущественно поперечна направлению потока полимерного расплава. Этот результат был подтвержден данными при рентгенографии сотен образцов и пробных изделий, полученных из ПЭ литьем под давлением при различных технологических режимах процесса. Необходимо отметить, что при наблюдении нескольких тысяч образцов не

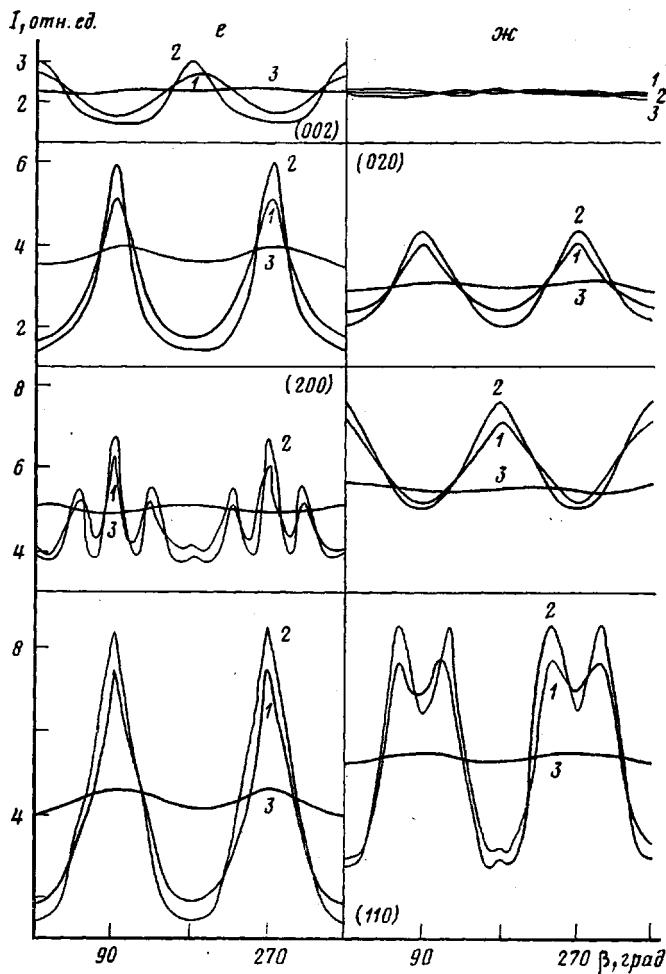


Рис. 1. Полярные фигуры ПЭ низкой (а, ж) и высокой плотности с  $M=8 \cdot 10^4 - 10^5$  (б, г - е) и с  $M=(6-8) \cdot 10^4$  (ж). а-д: 1 - первый, 2 - средний, 3 - последний участок образца,  $\vartheta = 170^\circ$ ;  $\beta = 250^\circ$ ; е, ж: 1 - первый участок образца без отжига, 2 - после отжига при  $105^\circ$  в течение 100 ч, 3 - после отжига при температуре выше температуры плавления в течение 10 мин

был обнаружен ни один случай образования сферолита или надмолекулярного образования другого вида с определенной формой и различимыми границами. Полученные результаты можно объяснить несколькими причинами. Наиболее вероятно, что еще в движущемся расплаве макромолекулы ориентируются в поперечном, а не в продольном направлении по отношению к оси потока. Этого можно ожидать, если еще до формования изделия в расплаве образуются агрегаты макромолекул, что возможно при высоких давлениях [18]. Возможно также, что они появляются в результате особого характера течения полимерного расплава [19]. Большинство авторов, однако, принимают, что при течении макромолекулы ориентируются в направлении потока, что не подтверждается полученными в данной работе результатами. Конечно, возможно, что надмолекулярная структура в исследованных другими авторами образцах формируется непосредственно во время заполнения формы, а механизм заполнения [20] определяет расположение макромолекул.

Исследование ориентации макромолекул в литниковой системе показало, что и там, где полимер течет в непрерывно заполняемом канале, после застывания устанавливается поперечная ориентация макромолекул. Маловероятно, чтобы при течении макромолекулы ориентировались в продольном направлении, а в процессе застывания поворачивались к на-

правлению течения. Более вероятно, что уже при течении в потоке макромолекулы ориентируются в поперечном направлении. Нами также было обнаружено, что продольная ориентация макромолекул возникает только в тех случаях, когда расплав протекает в очень узких каналах с сечением менее 1 мм<sup>2</sup>.

Рентгеноструктурные исследования показали, что нет разницы между участками поверхностного слоя образцов и их внутренней частью, так что предполагаемый поверхностный слой либо очень тонок, либо вообще не существует. Подробные исследования этого вопроса, проведенные на изделиях, изготовленных из ПЭ высокой плотности, показали, что только на первом участке изделия, находящемся непосредственно после литникового канала, макромолекулы располагаются вдоль оси потока (рис. 1, б, в).

Структура изделия была исследована как функция температуры расплава, из которого изготавливали образцы. Результаты показали, что в интервале 170–250° в распределении преимущественной ориентации по длине исследуемых образцов, изготовленных из ПЭ высокой плотности, принципиальных различий нет. Как показано на рис. 1, г, д, при повышении температуры наблюдается некоторое понижение анизотропии, но этот эффект несуществен.

Кроме того, исследование влияния различных технологических параметров (скорости литья расплава, времени выдержки под давлением, времени охлаждения в форме, температуры формы) показало, что варьирование перечисленных параметров не приводит к принципиально новым результатам.

На практике с целью стабилизации свойств и размеров полимерных изделий широко применяют метод термообработки. Нами были исследованы образцы, подвергшиеся отжигу при 105° в течение более 100 ч; затем их полюсные фигуры сравнивали с полюсными фигурами неотожженных образцов и расплавленных образцов, сохранивших, однако, свою форму (рис. 1, е, ж). При отжиге надмолекулярная структура не изменяет существенно свой характер. Конечно, происходят некоторые изменения, но они относятся только к дальнейшему повышению степени упорядочения кристаллов или к увеличению их размеров. Другими словами, при отжиге достигается усовершенствование кристаллической структуры. Интересно, что даже в случаях, когда температура превышает температуру плавления (при условии, что полимер расплавляют в форме), происходит лишь дальнейшее повышение упорядоченности кристаллических областей.

Оптико-микроскопическими наблюдениями поперечных и продольных разрезов (профилей), а также и электронно-микроскопическими исследованиями поперечных изломов различных участков исследуемых полимерных изделий было установлено, что в изделиях отсутствуют сферолиты и сферолитоподобные образования. Вместо этого видна слоистая структура с хорошо выраженной периодичностью (рис. 2). Продольные линии, видимые на фотографиях, образуются в изделиях от различных шероховатостей поверхности литниковых каналов формы. Поперек этих линий наблюдали периодическое структурообразование, напоминавшее поверхностьную периодическую шероховатость. На электронно-микроскопических снимках показаны «ступенчатые» структуры, полученные при косом (под углом) склоне образцов (рис. 3).

Для определения характера этой периодичности были исследованы различные участки образцов методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей. Малоугловые рентгенограммы, снятые в направлении вдоль оси потока, показывают наличие разориентированной структуры. В то же время рентгенограммы, полученные в направлении, перпендикулярном оси потока, показывают существование слоистой периодичности размером ~80 Å. Анализ полученных данных показывает, что эта слоистая структура располагается перпендикулярно направлению течения в форме.

Сравнивая данные, полученные методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами, а также результаты оптической и электрон-

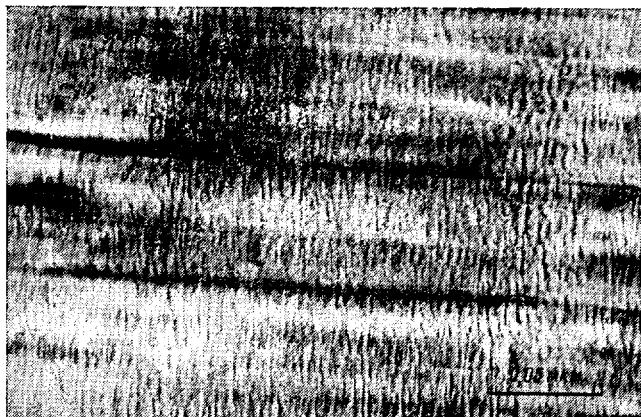


Рис. 2. Хабитус среднего участка образца ПЭ низкой плотности ( $\times 60$ )

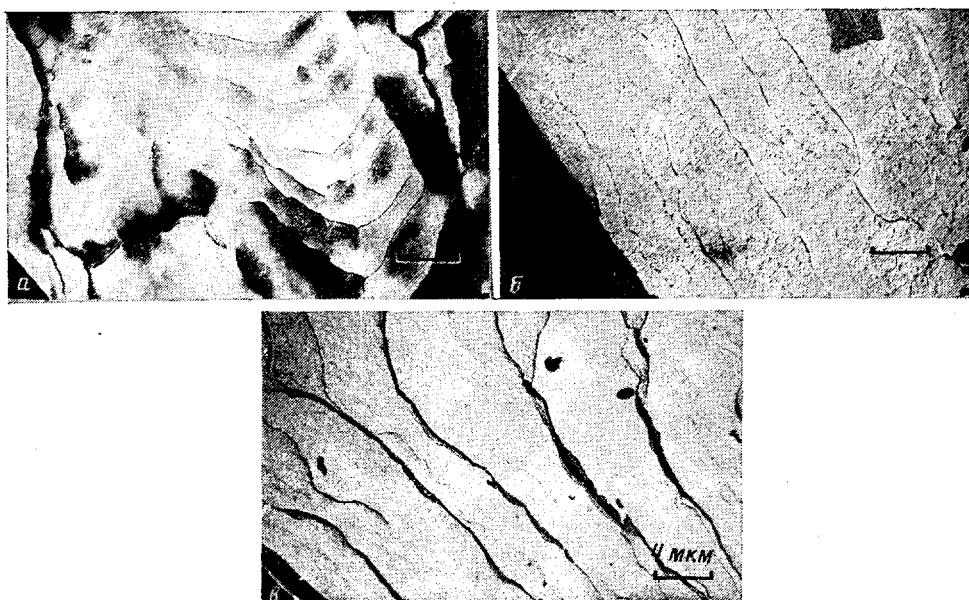


Рис. 3. Электронные микрофотографии изломов, полученных при косом сколе первого (а), среднего (б) и последнего участков исследуемого изделия из ПЭ (в)

ной микроскопии, можно построить модель надмолекулярной структуры, которая схематично показана на рис. 4. В большей части исследуемого изделия слоистые кристаллические зоны расположены перпендикулярно; в этих зонах макромолекулы расположены поперек оси потока. Изображенные слоевые зоны (домены) имеют толщину  $\sim 80 \text{ \AA}$ . Их толщина включает и аморфную область между ними. По длине образцов с удалением от входа в форму плотность полимера и степень кристаллической упорядоченности понижается, хотя и слабо. Следовательно, с удалением от входа в форму толщина аморфной прослойки между доменами увеличивается. Макромолекулы представляют собой не прямые «палочки», а образуют складки в кристаллических доменах. Это, однако, не обнаруживается методом малоуглового рассеяния. Последнее может быть вызвано следующими причинами: возможно, что макромолекулярные складки не лежат в одной и той же плоскости; возможно также, хотя и маловероятно, что области складывания не вызывают ожидаемого малоуглового рассеяния.

Предположение, что макромолекулы располагаются перпендикулярно потоку уже при течении расплава, подкрепляется данными, свидетельст-

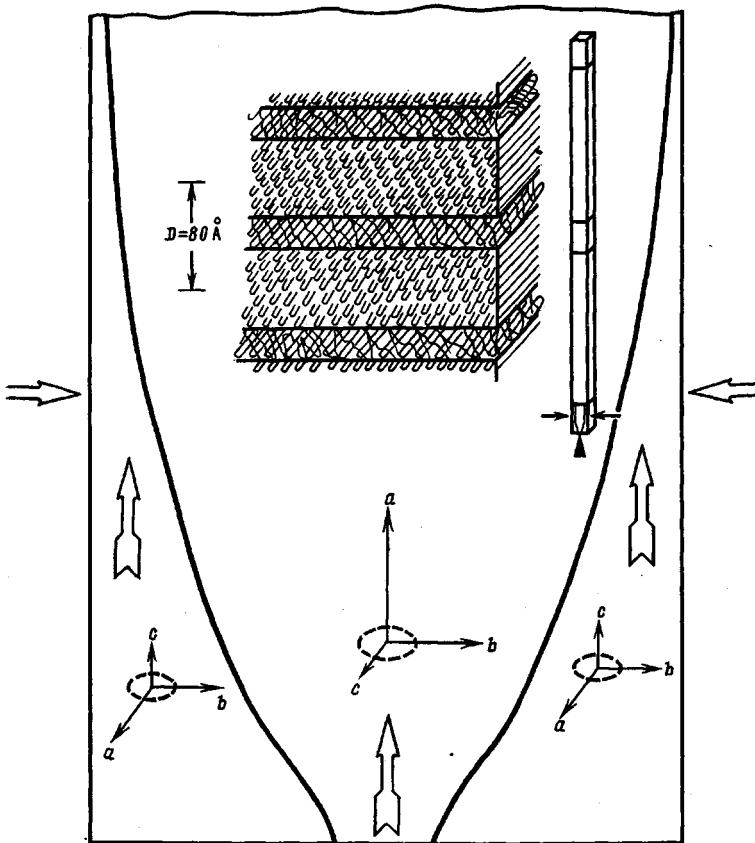


Рис. 4. Модель структуры первого участка исследуемого изделия, изготовленного из ПЭ высокой плотности с  $M=8 \cdot 10^4 - 10^5$

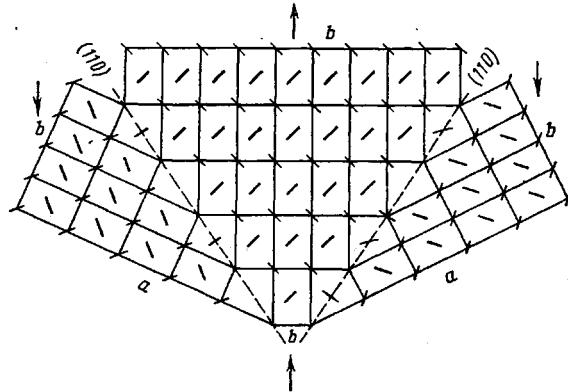


Рис. 5. Вероятная схема проскальзывания кристаллической решетки ПЭ по плоскости (110)

вующими об особом характере структуры в граничной зоне, показанной жирной линией на рис. 4. Установлено, что эти структурные особенности обусловлены проскальзыванием в кристаллитах, вызванным напряжениями сдвига, возникающими в текущем расплаве. Проскальзывание происходит по плоскости (110) кристаллической решетки, о чем можно судить по наличию  $\beta$ -максимума при  $56^\circ$  плоскости (200) (рис. 1, б, в; рис. 5). Проскальзывание такого рода до настоящего времени не наблюдали в полимерных изделиях, изготовленных литьем под давлением. Наблюдаемая нами во всех изделиях, изготовленных из ПЭ, структура с высокой плотностью между зонами с продольной и поперечной ориентационной упорядоченностью свидетельствует о том, что молекулярная анизо-

тропия, т. е. поперечное расположение макромолекул в потоке, не является результатом протекающих процессов кристаллизации, а является следствием специфического механизма течения расплава.

Все полученные нами данные свидетельствуют о том, что в полимерных образцах или в изделиях, изготовленных из ПЭ, возникает сложная структура, характеризующая изделие в целом. Эта структура хорошо воспроизводится во всех изготовленных изделиях при одних и тех же технологических условиях. Структуру этих изделий нельзя охарактеризовать как совокупность отдельных надмолекулярных организаций, так как особенности надмолекулярной организации зависят от положения в полимерном образце, изготовленном литьем под давлением. Поэтому о структуре полимерных образцов или деталей следует говорить, как о надмолекулярной структуре изделия в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gerngross O., Hermann K., Abbt N. Z. phys. Chem., 1930, B. 10, S. 371.
2. Hearle J. W. S. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 432.
3. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. А. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 131.
4. Hess K., Kiessig H. Z. phys. Chem., 1944, B. 193, № 3—4, S. 196.
5. Kargin V. A. Pure Appl. Chem., 1962, v. 14, p. 201.
6. Boor J. Ir., Mitchel I. C. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, p. 59.
7. Flory P. J. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 223.
8. Flory P. J., Mc'Intyre A. D. J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 529.
9. Наров М. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2507.
10. Keller A., Machin M. J. Makromolek. Sci., 1967, v. 1, p. 41.
11. Barahov V. G., Frenkel S. V., Gomov V. I. J. Polymer Sci. C, 1972, v. 38, p. 61.
12. Perkins W. G., Capiati N. J., Porter R. S. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, p. 200.
13. Colier J. R., Vin Iai Tane, Nenecome J. E. Polymer Engng Sci., 1976, v. 16, p. 204.
14. Зубов Ю. А., Селикова В. И., Константинопольская М. Б., Бакеев Н. Ф. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 2, с. 457.
15. Basset D. C., Kalifa B. A. Polymer, 1976, B. 16, S. 275.
16. Stuart H. A. Bunsengest. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 739.
17. Наров М. А., Мицулов А. И. А. с. A28806 (НРБ), 1980.
18. Зубов Ю. А., Озерин А. Н., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 1, с. 121.
19. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1971, с. 440.
20. Menges G., Zeitbried D. Plastverarb., 1970, v. 21, № 11, p. 951.

Высший химико-технологический  
институт, София

Поступила в редакцию  
23.III.1984.

#### ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF POLYMER PRODUCTS

Natov M. A., Mitsulov A. I.

#### Summary

Some parts of PE samples obtained by injection moulding have been studied by X-ray scattering method. From these data the distribution of orientations of macromolecules according the length and cross-section of the sample was evaluated, and the presumable disposition of chains across the direction of flow was found. It was assumed that the structure of moulded samples should be discussed not in terms of individual elements, but in terms of the supermolecular structure of the article as a whole.