

УДК 678.01 : 53

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

М. А. Натов, Л. Б. Пеева

Широкое применение смесей полимеров основывается преимущественно на эмпирических подходах их подбора. До сих пор не установлена связь между свойствами и составом смесей, не изучены надмолекулярные структуры в таких смесях, а также их влияние на свойства материалов на их основе.

Большие успехи, достигнутые в изучении надмолекулярных структур полимеров, могут явиться основой для выяснения процессов структурообразования в их смесях. Тогда задача подобных исследований сводится к изучению морфологии возникающих структурных образований в смесях полимеров с учетом влияния составляющих компонентов.

Наиболее интересными являются системы, составленные из аморфных и кристаллизующихся полимеров. В этих случаях склонность к кристаллообразованию кристаллизующихся компонентов находится в противоречии со склонностью к образованию аморфного раствора из компонентов смеси. В таких системах можно ожидать всевозможных степеней упорядочения, известных у полимеров. Изучение надмолекулярных структур в смесях полимеров позволяет расширить и дополнить данные, полученные при исследовании самих полимеров. С другой стороны, эти смеси могут сравнительно легко рассматриваться микроскопически при учете различия в фазовых состояниях их компонентов. Поэтому все исследования в настоящей работе проводили с бинарными смесями из кристаллизующегося и аморфного полимера.

Объекты исследования

Исследование было подвергнуто смеси фракций кристаллизующихся и аморфных полимеров, фракционированных методом «треугольника». В качестве кристаллизующихся компонентов были использованы: 1) полиэтиленадипинат, фракционированный осаждением из раствора в дихлорэтане метиловым спиртом; 2) полиэтиленсебадинат, фракционированный из раствора в дихлорэтане метанолом; 3) полиэтилен низкого и высокого давления, фракционированный из раствора в толуоле добавлением изопропилового спирта и ступенчатым понижением температуры.

В качестве аморфных компонентов были использованы: 1) полиметилметакрилат, фракционированный осаждением водой из раствора в ацетоне; 2) поливинилацетат, фракционированный там же; 3) полизобутилен, фракционированный из раствора в толуоле метанолом; 4) натуральный каучук, фракционированный осаждением из раствора в толуоле ацетоном.

Определены характеристические вязкости фракций: полиэтиленадипината в дихлорэтане при 25°; полиэтиленсебадината в ацетоне при 25°; по-

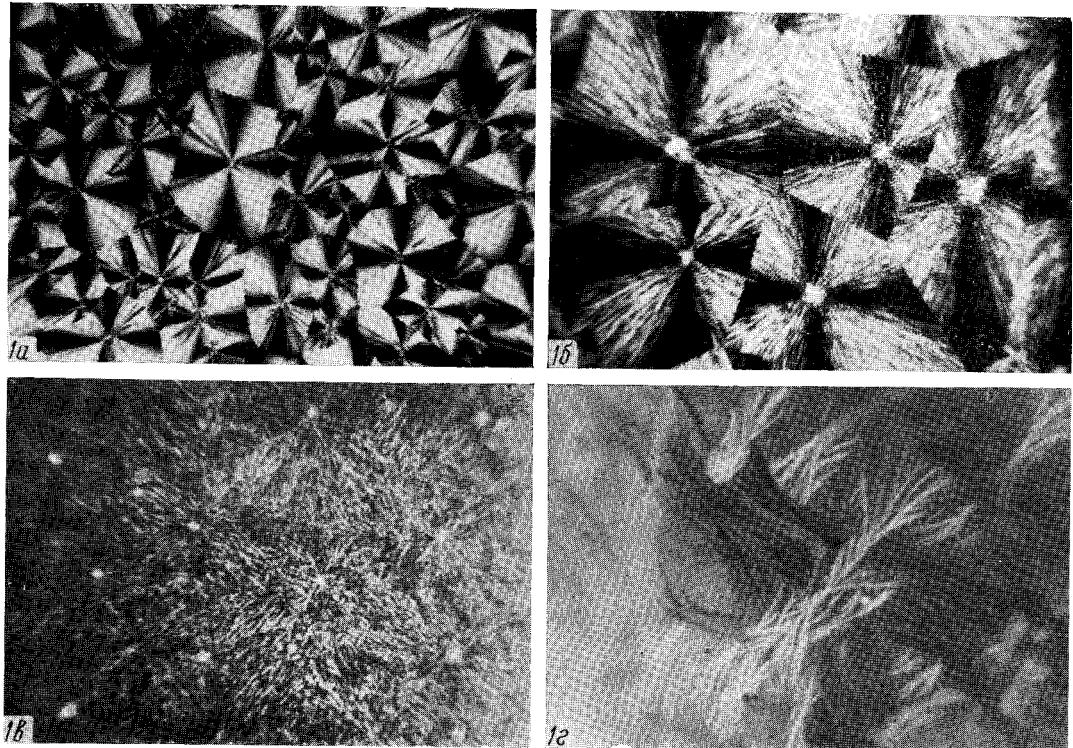


Рис. 1. а — 100%-ный полиэтиленадипат ($\times 100$), б — 90%-ный полиэтиленаципат и 10%-ный поливинилацетат ($\times 100$), в — 60%-ный полиэтиленадипат и 40%-ный поливинилацетат ($\times 100$), г — 25%-ный полиэтиленадипат и 75%-ный поливинилацетат ($\times 100$)

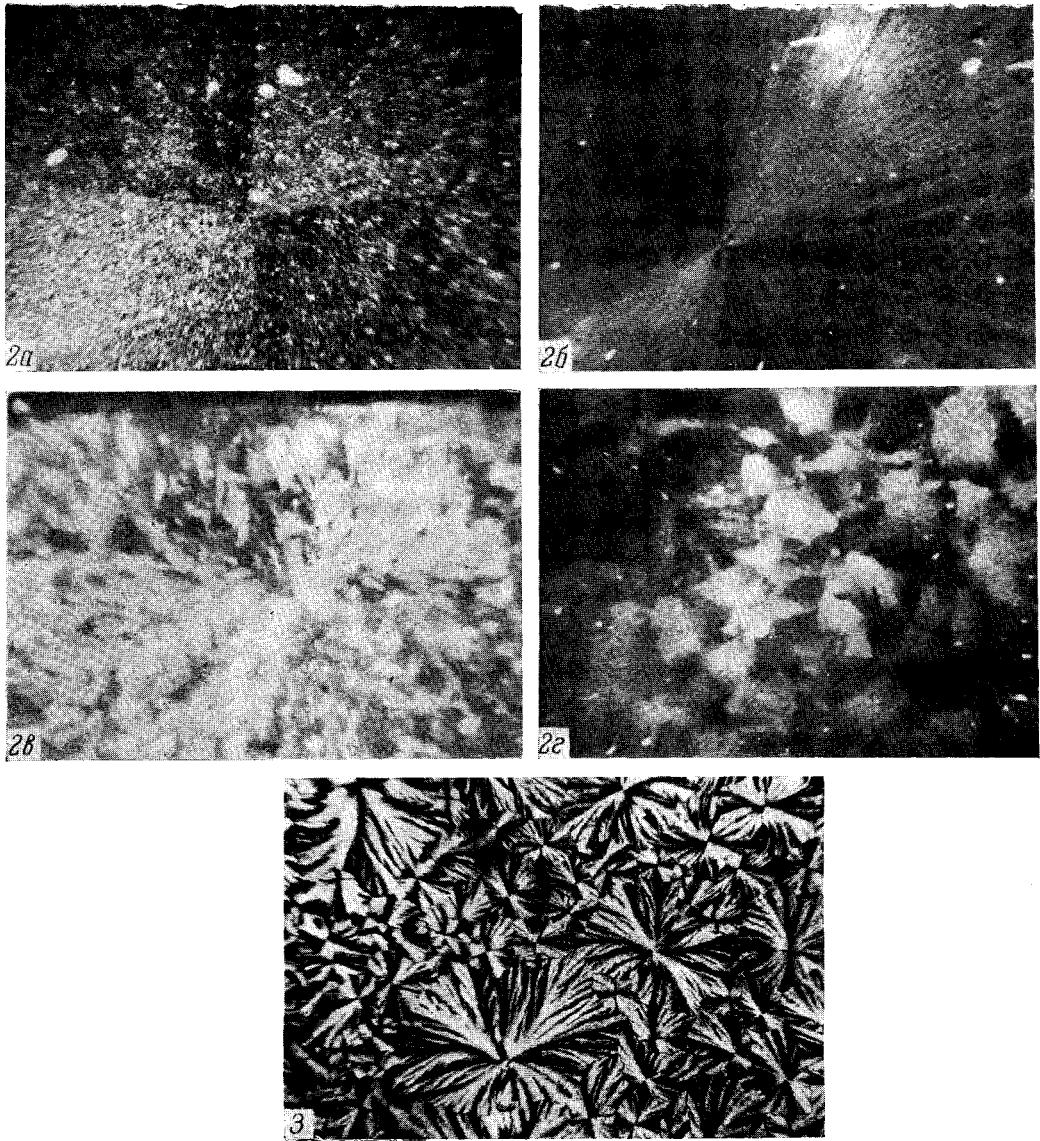


Рис. 2. *a* — 35%-ный полиэтиленадипат и 65%-ный полиметилметакрилат ($\times 100$), *b* — 20%-ный полиэтиленадипат и 80%-ный полиметилметакрилат ($\times 100$), *c* — 7%-ный полиэтиленадипат и 93%-ный полиметилметакрилат ($\times 100$), *d* — 3%-ный полиэтиленадипат и 97%-ный полиметилметакрилат ($\times 100$)

Рис. 3. 20%-ный полиэтиленсебацинат и 80%-ный полиметилметакрилат ($\times 100$)

полиэтилена высокой плотности в ксиоле при 105°; полиэтилена низкой плотности в ксиоле при 81°; полиметилметакрилата в ацетоне при 25°; поливинилацетата в ацетоне при 25°; полизобутилена в толуоле при 20°; натурального каучука в бензole при 25°.

Смешение фракций полимеров проводили в растворе. Растворитель и условия его испарения выбраны экспериментально.

Системы исследовали после охлаждения до комнатной температуры со скоростью 0,75 град/мин.

Обсуждение экспериментальных результатов

Морфология кристаллических смесей полимеров. Как уже было показано ранее, в системах из кристаллизующихся и аморфных полимеров появляются кристаллы, когда содержание кристаллизующегося полимера превысит определенное критическое значение [1].

Кристаллические полимеры обычно содержат и аморфную фазу. Согласно прежним представлениям, кристаллический полимер построен из чередующихся кристаллических и аморфных областей, которые молекулярно связаны между собой [2—4]. Новейшие исследования показывают, что аморфная часть может быть распределена между кристаллическими образованиями и молекулярно не связана с ними [5, 6]. По-видимому, в полимерах возможен и тот и другой способ взаимного расположения областей с различным фазовым состоянием как в их количественном соотношении, так и в их структурном выражении [7, 8].

Эксперименты показали, что в большинстве случаев при введении аморфного компонента к кристаллическому последний при других равных условиях начинает образовывать иные кристаллические формы по виду и размеру, чем сам полимер в отдельности. Оказалось, что в смесях полимеров, содержащих полярные группы в молекулах, образующиеся кристаллы зависят не только от химического строения кристаллического полимера, но также от содержания, природы и молекулярного веса аморфного компонента.

Система полиэтиленадипинат (ПЭА) — поливинилалоцетат (ПВА II). В смесях полиэтиленадипината (характеристическая вязкость $[\eta] = 0,128 \text{ дL/g}$) со сравнительно высокомолекулярным поливинилацетатом ($[\eta] = 16 \text{ дL/g}$) образуются преимущественно сферолиты и фрагменты сферолитов, которые выглядят бледнее в зрительном поле поляризационного микроскопа по сравнению со сферолитами, образующимися в самом кристаллическом полимере. При уменьшении содержания кристаллического полимера до 90% размеры сферолитов почти не изменяются. При дальнейшем уменьшении содержания кристаллического компонента сферолиты уменьшают свои размеры и становятся минимальными при 50%-ном соотношении компонентов. При сильном увеличении видно, что это сплошная масса сферолитных фрагментов. При дальнейшем уменьшении содержания кристаллизующегося полимера величина кристаллов почти не меняется или слабо увеличивается, в то время как при 10—12%-ном содержании кристаллизующегося полимера в аморфной массе наблюдаются только мелкие кристаллические точки.

Если аморфный полимер имеет более низкий молекулярный вес, от $[\eta] = 1,02 \text{ дL/g}$ до $[\eta] = 0,30 \text{ дL/g}$, в смесях наблюдаются те же изменения в структуре, но в этом случае максимальные по размеру сферолиты наблюдаются не в самом полимере, а в смеси, содержащей определенное количество аморфного полимера (рис. 1, а — в). Этот рост размеров сферолитов при введении аморфного полимера к кристаллическому очень характерен и, вероятно, объясняется трудностью образования зародышей в смеси. Кроме того, границы сферолитов исчезают, и внешняя форма изменяется (рис. 1, в).

Очень ясно эти изменения в размерах кристаллов наблюдаются в низ-

комолекулярном полиэтиленадипинате, который образует более крупные кристаллические формы. Когда оба компонента сравнительно низкомолекулярны, то образуются сферолиты одинакового размера независимо от соотношения компонентов. Например, при невысокой концентрации полиэтиленадипината с характеристической вязкостью $[\eta] = 0,048 \text{ дL/g}$ в его смеси с поливинилацетатом с $[\eta] = 0,30 \text{ дL/g}$ образуются только сферолитные фрагменты, представляющие длинные кристаллические фибрillы (рис. 1, г).

Система полиэтиленадипинат — полиметилметакрилат (ПММ). Надо было ожидать, что при изменении химической природы аморфного полимера изменится и структурообразование в смеси. Кристаллы, которые образуются в этой смеси, больших размеров, чем в первой смеси. С повышением содержания аморфного полимера в смеси размеры сферолитов сначала тоже возрастают, достигают максимальной величины при определенном соотношении компонентов и потом опять уменьшаются.

Интересно структурообразование при низком содержании кристаллического полимера. Примерно при 30%-ном содержании полиэтиленадипината в смеси одновременно со сферолитными фрагментами и независимо от них начинается образование нового вида структурных областей в системе. Они похожи на большие сферолиты, но очень бледны при наблюдении в поляризационном микроскопе со скрещенными поляризаторами (рис. 2, а, б). Они образуются в системе даже тогда, когда содержание кристаллизующегося полимера в ней уменьшится до 7—8% (рис. 2, г). Эти сферолитоподобные двулучепреломляющие области появляются даже при 3%-ном содержании полиэтиленадипината, без видимого внутреннего порядка и шарнирных поверхностей (рис. 2, г). От 7 до 35%-ного содержания кристаллического полимера эти области имеют ясно видимый центр, от которого радиально развиваются кристаллиты, обладающие характерным для колыцевидных сферолитов затуханием. Они могут иметь ярко выраженные границы или диффузионно размытые и имеют внутренний периодический порядок.

Те же самые кристаллические формы позднее были замечены в смесях полиэтиленадипината с поливинилхлоридом и полиэтиленсебаптинатом с полиметилметакрилатом или поливинилхлоридом (рис. 3). Все полученные результаты показывают, что не только кристаллический, но и аморфный полимер играет известную роль в структурообразовании смесей полимеров.

Система полиэтилен (ПЭ) — полизобутилен (ПИБ). Если бы аморфный полимер вел себя как индифферентная среда, в которой совершаются процессы кристаллизации, то значение аморфного компонента было бы незначительным. Вероятно, таким является случай со смесью полиэтилен — полизобутилен. Введение аморфного полимера к кристаллическому в разных количествах не ведет к существенным изменениям надмолекулярных структурных образований.

Как в первом случае, так и здесь с уменьшением молекулярного веса кристаллического полимера увеличиваются размеры сферолитов.

Температура плавления кристаллических образований в смесях полимеров. Температура плавления кристаллов в смесях полимеров — самый простой способ оценки взаимодействия кристаллизующихся и некристаллизующихся полимеров в смеси. Поэтому была измерена температура плавления кристаллов, образующихся в смесях полимеров. При медленном нагревании полимерных смесей от 0,167 град/мин для смесей, содержащих полиэфиры, и 0,333 град/мин для смесей, содержащих полиэтилен, температура плавления кристаллов уже не зависит от скорости нагревания. Для определения температуры плавления был использован поляризационный микроскоп с нагревательным столиком. Температура плавления соответствует той температуре, при которой исчезает двулучепреломление кристаллических агрегатов. Как видно из рис. 4, температура плавления кристаллов в смеси полиэтиленадипината и полиметилметакрилата линейно

понижается с повышением содержания аморфного компонента. Это линейное изменение температуры плавления кристаллов показывает, что и в данном случае аморфный полимер равномерно распределен между кристаллическими образованиями. Создается впечатление, что поведение смесей кристаллического и аморфного полимеров аналогично поведению сополимеров, нерегулярная малая часть химических звеньев в которых образует типичные дефектные места в кристаллической решетке полимера [9].

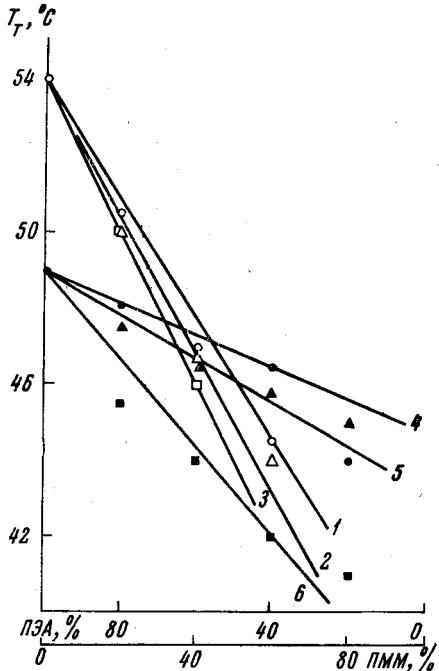


Рис. 4

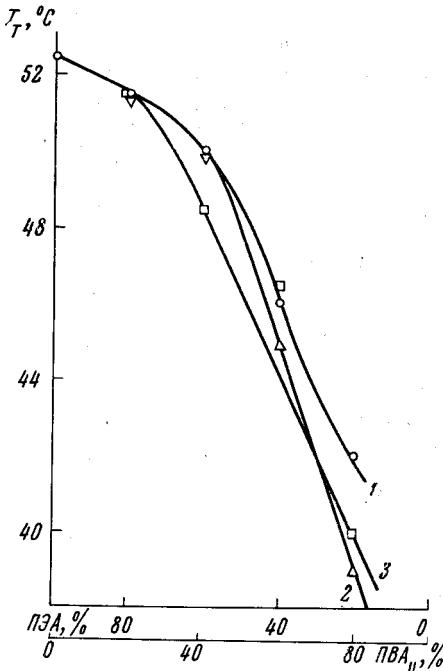


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры плавления от состава смесей полиэтиленадипината и полиметилметакрилата:

1 — ПЭА с $[\eta] = 0,142 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 4,80 \text{ дЛ/г}$, 2 — ПЭА с $[\eta] = 0,142 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 3,10 \text{ дЛ/г}$, 3 — ПЭА с $[\eta] = 0,142 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 0,25 \text{ дЛ/г}$, 4 — ПЭА с $[\eta] = 0,048 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 6,0 \text{ дЛ/г}$, 5 — ПЭА с $[\eta] = 0,048 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 4,80 \text{ дЛ/г}$, 6 — ПЭА с $[\eta] = 0,048 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 0,25 \text{ дЛ/г}$

Рис. 5. Зависимость температуры плавления от состава смесей полиэтиленадипината и поливинилацетата:

1 — ПЭА с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПВАц с $[\eta] = 4,4 \text{ дЛ/г}$, 2 — ПЭА с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПВАц с $[\eta] = 1,0 \text{ дЛ/г}$, 3 — ПЭА с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПВАц с $[\eta] = 0,40 \text{ дЛ/г}$

Многократное плавление и кристаллизация этих кристаллических смесей не приводит к изменению их температуры плавления. Это указывает на то, что надмолекулярная структура смеси должна рассматриваться как построенная из двух видов полимерных цепей, а не только из кристаллов одного из них, набухших в среде аморфного второго компонента.

В смеси полиэтиленадипинат — поливинилацетат температура плавления также понижается (рис. 5), но депрессия в этом случае меняется неллинейно, а наклон кривых обратен тому, который получается при введении низкомолекулярных растворителей в больших концентрациях. Для сравнения на рис. 6 показано изменение температуры плавления кристаллов полиэтиленадипината при введении в него низкомолекулярного растворителя — дигидрофталата.

Температура плавления кристаллов системы полиэтиленсебацинат — полиметилметакрилат изменяется как функция состава (рис. 7). По нашему мнению, в этих смесях образуются одновременно кристаллы чистого по-

лимера и кристаллы, в возникновении которых принимает участие аморфный компонент в качестве дефектных областей. Только тогда, когда количество кристаллизующегося полимера станет ниже 40% в смеси, кристаллы полимера не образуются, и температура плавления снижается.

Своеобразие структур в исследованных смесях может быть показано сопоставлением их температур плавления с таковыми для смесей полиэтилена с полизобутиленом или натуральным каучуком. В этих смесях температура плавления кристаллов остается постоянной в интервале 20—100% кристаллического полимера. Это указывает на то, что в данных случаях в смеси получается разделение двух фаз, и кристаллы по-

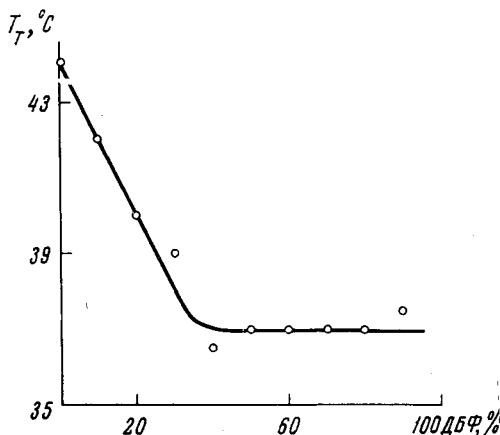


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость температуры плавления полиэтиленадипината от содержания дубитилфталата

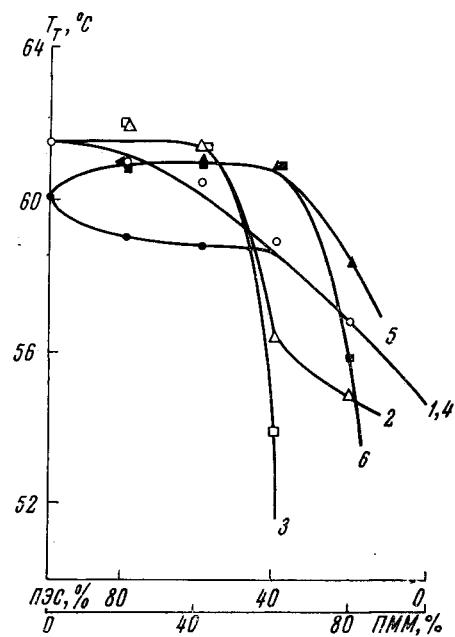


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость температуры плавления от состава смесей полиэтиленсебацината и полиметилметакрилата:

1 — ПЭС с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 6,00 \text{ дЛ/г}$, 2 — ПЭС с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 4,80 \text{ дЛ/г}$, 3 — ПЭС с $[\eta] = 0,128 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 0,13 \text{ дЛ/г}$, 4 — ПЭС с $[\eta] = 0,055 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 6,00 \text{ дЛ/г}$, 5 — ПЭС с $[\eta] = 0,055 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 4,80 \text{ дЛ/г}$, 6 — ПЭС с $[\eta] = 0,055 \text{ дЛ/г}$ и ПММ с $[\eta] = 0,25 \text{ дЛ/г}$

строены только из молекул полиэтилена, сам же аморфный полимер может быть рассмотрен как индифферентная среда, в которой развились полиэтиленовые кристаллы.

Интересно, что температуры, при которых наступает фазовый переход, не могут быть отмечены при помощи дифференциального термического анализа. Необходимый в этом случае более высокий градиент нагревания не позволяет отметить разницу температур плавления чистых полимеров и их смесей. На поляризационном микроскопе температуру можно менять медленно и всегда можно найти разницу температуры плавления между чистым, кристаллическим полимером и смесями, находящимися на одной и той же подставке.

Выводы

1. Установлено, что кристаллические формы смесей кристаллизующихся и аморфных полимеров зависят от соотношения, природы и молекулярного веса обоих компонентов.

2. В смесях полиэтиленадипината и полиметилметакрилата, полиэтиленадипината и поливинилхлорида и в смесях полиэтиленсебацината и по-

лиметилметакрилата при содержании кристаллического полимера менее 40% образуются своеобразные, характерные для смесей сферолитоподобные кристаллы.

3. Установлено, что температура плавления кристаллов в смесях полимеров может не отличаться от температуры плавления чистого кристаллического компонента или пропорционально снижаться при введении аморфного компонента.

Химико-технологический институт,
София

Поступила в редакцию
21 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Вл. Кабаиванов, М. Натов, Докл. Болг.АН, 18, 825, 1965.
2. O. Gerngross, O. K. Germann, Z. Phys. Chem., 10, 371, 1930.
3. J. W. S. Hearle, J. Polymer Sci., 28, 432, 1958.
4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2857, 1962.
5. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 11, 1721, 1957.
6. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
7. Yu Yund-Fang, R. Ullman, J. Polymer Sci., 60, 55, 1962.
8. S. Newmann, W. P. Cox, J. Polymer Sci., 46, 29, 1960.
9. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, Изд. «Химия», 1964, стр. 60.

STUDY OF THE DEPENDENCE OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES ON THE POLYMER MIXTURE COMPOSITION

M. A. Natov. L. B. Peeva

Summary

By means of polarizing microscope it have been studied supermolecular structures in mixtures of crystalline and amorphous polymers. Shape and dimentions of crystallites depend on composition nature and molecular weights of the components. In the mixtures it could be observed peculiar spherulite-like crystalline formations. It has been studied melting temperature of the crystals formed in the polymer mixtures as funktion of the composition. In mixtures of polyesters and polymethylmethacrylate or polyvinylacetate it changes proportional to content of amorphous component. Thus it is concluded that amorphous phase is included in these crystals in the defects e.g. ends of the chains, copolymer units in some copolymers.