

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 11

УДК 678.01:53:678.742

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

*В. И. Герасимов, И. Н. Кабалинский, Г. Н. Торопцева,
Д. Я. Цванкин*

Исследование смесей полимеров представляет интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения. Смещение полимеров с различными свойствами является удобным методом их модификации и в ряде случаев обеспечивает получение материалов с желаемыми характеристиками. Изучение таких смесей позволяет понять характер процессов, протекающих при распределении компонентов, поведение этих компонентов в составе смеси при деформации образцов и т. п. В работах [1—3] подробно изучались структура и свойства смесей полиэтилена (ПЭ), полипропилена и полиизобутилена (ПБ) при различных соотношениях компонентов. Было отмечено, что в смесях не происходит совмещения компонентов, смеси в значительной мере неоднородны и их свойства во многом зависят от способа приготовления. В работе по рентгенографическому изучению смесей ПЭ и ПБ [4] было выявлено, что общий процент кристалличности зависит от состава смеси.

Цель данной работы — дальнейшее рентгенографическое изучение структуры смесей, изготовленных из ПЭ высокого давления и ПБ, в процессе интенсивного механического и теплового воздействия на аппаратах типа смесителей «Бэнбери» или вальцах *. В первой части работы структура смесей сравнивается со структурой исходных полимеров. Во второй части изучается текстура в изделиях из смесей и определяется степень ориентации кристаллитов при деформации образцов.

Экспериментальная часть

Образцы представляли собой пластины, изготовленные методом прессования ($T = 150^\circ$, $P = 70 \text{ кг}/\text{см}^2$), и детали типа цилиндров с различной толщиной стенок, полученные литьем под давлением (240° , $P = 1200 \text{ кг}/\text{см}^2$). Изучали два типа образцов с разным соотношением компонентов смеси: образцы I содержат 50% ПЭ и 50% ПБ, образцы II содержат 30% ПЭ и 70% ПБ.

Все рентгенографические исследования проводили на медном излучении. При работе на дифрактометре УРС-50И использовали дифференциальный фильтр Росса, малоугловые рентгенограммы получали на нефильтрованном излучении.

Для изучения ориентации, происходящей при растяжении образцов, была сконструирована температурная приставка к рентгеновской камере РКВ-86А, с помощью которой можно производить растяжение образцов непосредственно в камере при комнатной и низких температурах. Образец в камере термостатировали при заданной температуре, затем растягивали при той же температуре и осуществляли съемку образца, который остается в растянутом положении в течение всей экспозиции (4—6 час.)

* Образцы были предоставлены сотрудником НИИПМ Т. И. Юркевич, которых авторы приносят глубокую благодарность.

Обсуждение результатов

Структура смесей ПЭ и ПБ. Для сравнения структур смесей со структурой исходных компонентов были получены в одинаковых условиях и сопоставлены дифрактограммы исходных ПЭ высокого давления, ПБ и различных образцов, изготовленных из их смесей.

Аморфное гало ПБ и основные, наиболее сильные рефлексы ПЭ находятся в разных участках спектра и не налагаются друг на друга. Благодаря этому на дифрактограмме отдельно отмечаются основные рефлексы ПЭ 110 и 200 и аморфное гало ПБ (рис. 1) [4]. Для проведения количествен-

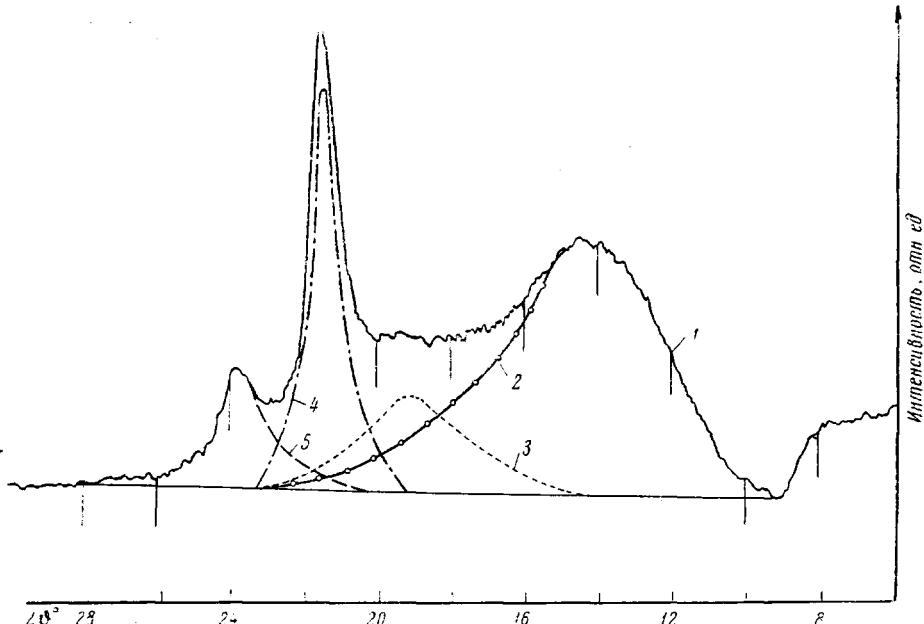


Рис. 1. Дифрактограмма:

1 — образец 1, 2 — аморфное гало ПБ; 3 — аморфное гало ПЭ, 4 — рефлекс 110 ПЭ; 5 — рефлекс 200 ПЭ

ного сравнения параметров элементарной ячейки ПЭ последние были определены из значений межплоскостных расстояний d_{110} , d_{200} , d_{002} . Для наиболее простой сравнительной оценки кристалличности исходного ПЭ и полиэтиленовой части смеси была использована часть спектра, включающая рефлексы 110, 220 и аморфное гало ПЭ (рис. 1) [5]. Величины кристалличности — K , определенные по этому способу, представляют интерес только для сравнения кристалличности различных образцов друг с другом, а не для абсолютной оценки кристалличности, поскольку учитывается только часть спектра. В основном величины K являются завышенными из-за отсутствия учета значительной доли аморфного рассеяния, в то время как при расчете учитываются наиболее интенсивные кристаллические рефлексы. Определяли также величину $d_{\text{ам}}$, соответствующую максимуму аморфного гало исходного ПБ и полизобутиленовой части смеси. Для всех образцов $d_{\text{ам}} = 15 \text{ \AA}$. Как видно из табл. 1, структурные характеристики изученных образцов практически одинаковы. Структура кристаллитов ПЭ и аморфных участков ПБ в смеси такая же, как и у исходных веществ. В смеси из ПЭ и ПБ имеются неразрушенные кристаллы ПЭ и аморфные участки ПБ. Этот результат согласуется с данными работы [4] для полиэтилена низкого давления.

Помимо изучения рентгеновской дифракции в больших углах были получены малоугловые рентгенограммы образцов (рис. 2). На рис. 2 видны

характерные для ПЭ малоугловые рефлексы в исходном образце — кольцо, в растянутом — меридиональный рефлекс, соответствующий большому периоду $d = 105 \text{ \AA}$. Появление на рентгенограмме малоугловых рефлексов, принадлежащих только ПЭ, легко понять, так как аморфные полимеры в том числе и чистый ПБ, не обладают большим периодом. Известно, что большой период связан с чередованием в структуре полимера аморфных кристаллических областей. Поэтому, появление на малоугловых рентгено-

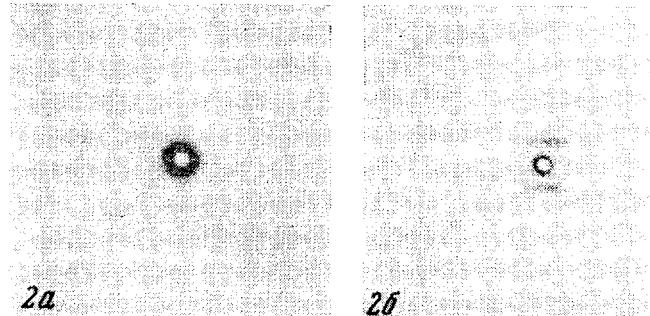


Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы исходного (a) и ориентированного (б) образца I

граммах смеси большого периода ПЭ дает возможность утверждать о сохранении в структуре смеси не только неразрушенных кристаллитов ПЭ, но и больших надмолекулярных образований типа фибрill. Размеры кристаллитов ПЭ имеют величину порядка сотен ангстрем и появление для смеси большого периода ПЭ показывает, что в его структуре имеются области ПЭ с размерами порядка 1000 \AA и более. Последнее свидетельствует

Таблица 1

Характеристика образцов

Полимер	Параметры ячейки, \AA			Объем ячейки $V, \text{\AA}^3$	Плотность кристаллитов, $\gamma, \text{г/см}^3$	Плотность образца, $\gamma, \text{гр.с.м}^3$	Кристалличность, %
	a	b	c				
Исходный ПЭ высокого давления	7,50	4,96	2,54	93,2	0,993	0,922	76
Образец I	7,50	4,95	2,54	93,0	0,998	0,917	75
Образец II	7,49	4,94	2,54	92,9	0,998	0,917	77

о том, что такие образцы являются смесью исходных компонентов «на надмолекулярном уровне».

Деформация образцов и степень ориентации. Поскольку составы образцов представляют собой смесь аморфного и кристаллического полимеров, то процессы, происходящие при их деформации, представляют значительный интерес [3].

Из рис. 2 видно, что аморфное кольцо ПБ остается практически изотропным, в то время как кристаллические рефлексы ПЭ заметно ориентированы. Для характеристики степени ориентации кристаллитов ПЭ при различных степенях деформации был выбран рефлекс ПЭ 110. Фотометрирование проводили по дебаевскому кольцу этого рефлекса (рис. 3). По оси абсцисс отложен азимутальный угол ϕ , отсчитываемый от экватора текстуррентгенограммы, а по оси ординат — интенсивность дифракции $I(\phi)$ в относительных единицах. Все кривые нормированы по площади. Степень ориентации кристаллитов, очевидно, тем больше, чем более резко спадает

кривая интенсивности по мере увеличения азимутального угла, т. е. по мере удаления от экватора. Из рассмотрения приведенных графиков (рис. 3) видно, что при деформации образцов I на 200% ориентация мало заметна. При вытяжке на 300—400% образцы I уже в значительной степени ориентированы. Растворение при -50° также приводит к ориентации кристаллитов ПЭ в образцах I, но в несколько меньшей степени, чем у образцов, растянутых при комнатной температуре. Для образцов II степень ориентации слабо зависит от температуры и от величины деформации. Для количественной характеристики кривых распределения интенсивности удобно выбрать отношение интенсивностей на экваторе и меридиане текстуррентгенограммы $\beta = I(0^\circ) / I(90^\circ)$. Чем больше это отношение, тем большее ориентация кристаллитов. Величины β для всех измеренных образцов приведены в табл. 2. Как видно из этих данных, понижение температуры до -50° по-разному влияет на степень ориентации образцов I и образцов II. Так, для образцов I при максимальной вытяжке при $20^\circ \beta = 6,67$, а при $-50^\circ \beta = 4,1$. У образцов II соответствующие значения составляют 1,43.

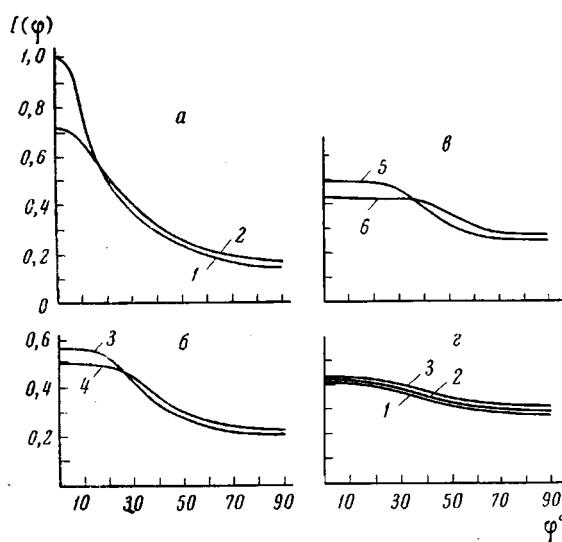


Рис. 3. Результаты фотометрирования по дебаевскому кольцу рефлекса 110:

a, б, в — образец I: 1 — разрыв при 20° ; 2 — растяжение на 430%, 50° ; 3 — растяжение 300%, 20° ; 4 — растяжение 300%; 50° ; 5 — растяжение 200%, 20° ; 6 — растяжение 200%, -50° ; *г* — образец II: 1 — растяжение 300%, 20° ; 2 — растяжение 250%, -50° ; 3 — растяжение 175%, -50°

не происходит заметной ориентации кристаллитов и макромолекул. Наоборот, деформация образцов I похожа на деформацию кристаллических полимеров благодаря значительной ориентации кристаллитов при вытяжке.

Таблица 2

Ориентация образцов при различных деформациях и температурах

Свойства	Образец I						Образец II		
	Разрыв	430	300	300	200	200	300	250	175
Относительное удлинение, %									
Температура, $^\circ\text{C}$	20	-50	20	250	20	-50	20	-50	-50
$\beta = I(0^\circ) / I(90^\circ)$	6,67	4,1	2,72	2,32	1,96	1,59	1,43	1,43	1,42

Следует отметить, что при деформации образцы одного состава сильно отличаются друг от друга по степени максимально возможной вытяжки. Это особенно заметно для смеси II, большинство образцов которой рвутся в интервале удлинений 300—400%, хотя некоторые образцы удавалось деформировать на 700% и даже на 1000%. Как было отмечено в [2, 3], такие результаты объясняются неоднородностью использованных образцов.

Ориентация кристаллитов в различных образцах. Известно, что в различных образцах ПЭ встречаются разные виды ориентации кристаллитов. Наиболее часто встречается, так называемая, *c*-текстура. В этом случае осью текстуры, которая одинаково направлена во всех кристаллах, является ось с элементарной ячейки, совпадающая по направлению с осью макромолекул. Такая текстура встречается в ориентированных волокнах ПЭ и в других образцах, подвергнутых значительной деформации и, в частности, в деформированных образцах, описанных в предыдущем разделе. Помимо образцов с *c*-текстурой встречаются также образцы или отдельные области образцов, в которых осью текстуры являются оси *a* или *b* элементарной ячейки. В частности, радиус сферолита ПЭ чаще всего представляет собой *b*-текстуру. Пленки ПЭ, полученные путем экструзии, обладают обычно своеобразным расположением кристаллитов типа *a*-текстуры [6, 7]. В этом случае макромолекулы, идущие вдоль оси *c*, располагаются по всем направлениям в плоскости, перпендикулярной оси *a*, т. е. оси текстуры. Для выявления ориентации в исследованных образцах было получено большое число рентгенограмм с различных участков образцов. Ни в одном случае в нерастянутом состоянии не была обнаружена *c*-текстура, однако в ряде случаев была найдена *a*-текстура. Прежде всего, ориентация кристаллитов этого типа была обнаружена в стенках цилиндров. Направление оси текстуры определяли следующим образом: снимали рентгенограммы для трех различных положений образца; в случае, когда рентгеновский пучок шел параллельно образующей цилиндра, была получена рентгенограмма с изотропным распределением кристаллитов, когда же пучок, перпендикулярный образующей цилиндра, был направлен в торец и под прямым углом к поверхности цилиндрической стенки, рентгенограммы показывали ориентацию оси *a* вдоль образующей, т. е. вдоль стенки изделия. Наличие *a*-текстуры подтверждено и малоугловыми рентгенограммами (рис. 4), на которых имеется типичный для этой текстуры меридиональный рефлекс шаровой формы. Ориентация типа *a*-текстуры была обнаружена также в прессованных пластинках. В этом случае ось текстуры направлена перпендикулярно плоскости пластины, а оси макромолекул лежат в плоскости образца. Очевидно, ориентация типа *a*-текстуры обусловлена своеобразным воздействием деформирующей силы на образец в процессе получения изделия [5]. Если предположить, что кристаллиты имеют огранку такого типа, что вдоль оси *a* элементарной ячейки идет наименьшее ребро, т. е. кристаллит сплюснут вдоль оси *a*, тогда кристаллиты будут всегда располагаться перпендикулярно действию силы, и образец будет обладать *a*-текстурой.

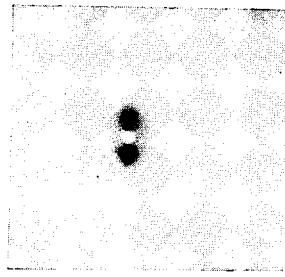


Рис. 4. Малоугловая рентгенограмма *a*-текстуры в изделии из образца I

Выводы

- Сравнение структуры исходных веществ со структурой компонентов в составе смеси полиэтилена (ПЭ) с полизобутиленом (ПБ) показало, что в смеси сохраняются неразрушенные образования ПЭ и аморфные участки ПБ. Образцы, приготовленные из смеси ПЭ и ПБ, представляют собой систему из надмолекулярных образований исходных компонентов.

- При деформации происходит в основном ориентация макромолекул и кристаллитов ПЭ. Степень ориентации мало зависит от температуры и, в основном, связана с составом смеси.

- В изделиях часто возникает своеобразная текстура кристаллитов типа *a*-текстуры. Направление оси текстуры зависит от направления сил, действующих в процессе получения изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 219, 1964.
 2. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Г. М. Озеров, Высокомолек. соед., 6, 818, 1964.
 3. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 823, 1964.
 4. М. А. Мартынов, В. М. Южин, А. И. Малушин, Г. Ф. Гначенко, Пласт. массы, 1965, № 10, 6.
 5. S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, J. Polymer Sci., 18, 17, 1955.
 6. Д. Я. Цваники, Высокомолек. соед., А9, 12, 1967.
 7. S. L. Aggarwal, G. P. Tilley, O. I. Sweeting, J. Polymer Sci., 51, 551, 1961.
 8. A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 351, 1955.
 9. S. L. Aggarwal, O. I. Sweeting, Chem. Revs., 57, 665, 1957.
-

X-RAY STUDYING OF MIXTURES OF POLYETHYLENE AND POLYISOBUTYLENE

*V. I. Gerasimov, I. N. Kobalinskii, G. N. Toroptseva,
D. Ya. Tsvankin*

Summary

Mixtures of PE and PIB of various compositions have been studied by X-ray method. Structure of the mixtures is characterized by unchanged PE crystals and PIB amorphous regions and represents a kind of mixture of the supermolecular structure of both polymers. At deformation orientation of PE crystallites mainly occurs. Orientation degree depends on the mixture composition and is lowered at lower temperatures. In articles made of the mixtures ordered crystallites arrangement similar to α -texture is often observed. Direction of texture axis depends on direction of forces acting in course of manufacturing of the article.
