

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С КАУЧУКАМИ

*Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова,
И. В. Курбатова*

Одним из наиболее эффективных методов улучшения свойств полиолефинов является метод их модификации добавками каучуков [1]. Добавки значительно повышают ударопрочность, морозостойкость, стойкость к растрескиванию, облегчают переработку полиолефинов в изделия. Физико-механические свойства таких смесей в значительной мере определяются совместимостью компонент.

На практике совместимость полимеров часто оценивают по однородности полученной смеси. В свою очередь, однородность может быть определена методами структурного анализа [2, 3], методом сравнительного изучения релаксационных процессов и температур переходов чистых компонент и их смесей [4—7] или по характеру зависимостей физико-механических свойств от состава смеси [3, 6, 8—10].

Несомненно, однородность смеси обусловливается не только самопроизвольным разделением компонент вследствие их несовместимости или взаимопроникновением сопрягающихся компонент, большое значение имеют способы и режим смешивания. Поэтому определение однородности смеси следует использовать для относительной характеристики совместимости ряда полимеров, смешанных в одинаковых условиях [6—10].

В данной работе на основе исследования структуры и термомеханических свойств смесей полиэтилена высокого давления (ПЭ) с различными каучуками: полибутидиеновым (СКД), натрийбутидиеновым (СКБ), бутадиенстирольным (СКС-30) и бутилкаучуком — сополимером изобутилена и изопрена (БК) — разработан метод оценки однородности указанных смесей. Во всех случаях одна из компонент смесей (ПЭ) была кристаллизующейся, другая (каучуки) — аморфной.

Методика исследования *

Смеси готовили на вальцах при 130° в течение 15 мин. Образцы для исследования прессовали в виде таблеток диаметром 15 мм и высотой 7 мм при 160° и давлении 100 кГ/см². Перед испытаниями образцы прогревали в течение 0,5 часа при 140° и затем в течение 1 часа охлаждали до комнатной температуры.

Рентгеновскую степень кристалличности X определяли по дифракционным кривым полимеров, полученным на установке УРС-50ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем. Использовали методику Германса и Вейдингера, подробно изложенную в работе [11] и проверенную на «абсолютность» в работе [12]. Степень кристалличности измеряли с абсолютной погрешностью 2%.

Эффективный размер кристаллитов L определяли на основании измерений дифракционных максимумов ПЭ 110 и 200 на половине их высоты над уровнем фона и аморфного гало. Расчеты проводили по формуле Шеррера [13] с учетом конкретных условий съемок

$$L = \frac{2165}{\cos \theta \sqrt{B^2 - b^2}} \quad (1)$$

где θ — половина угла рассеяния; B — ширина дифракционного максимума на половине его высоты; b — та же величина для эталона (моноокристалла каменной соли). Абсолютная погрешность определения размеров кристаллитов $\pm 15 \text{ \AA}$.

Термомеханические свойства полимеров и композиций исследовали методом вдавливания шарика в образец при постоянной скорости нагрева 36 град/час. Диаметр шарика 3 мм, величина нагрузки 2 кГ, время нагружения 20 сек., цикл нагружения 5 мин.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера представлены температурные зависимости глубины погружения шарика Δa в образцы ПЭ и смесей ПЭ + БК, содержащих 4,8; 13; 16,7; 23,1 об.% каучука. Видно, что добавка каучука к ПЭ приводит к незначительному смещению термомеханических кривых в область более низких температур. Форма кривых при этом практически не меняется.

На рис. 2 представлены временные зависимости Δa для ПЭ при $-8,5$ и $91,5^\circ$ и композиций ПЭ + СКБ (76,9 : 23,1) при 72° . При временах нагружения образцов $t < 10$ сек. величина Δa резко возрастает, деформация образцов при этом полностью

* В экспериментальной части работы принимали участие А. В. Григорьева и А. Н. Сорокина.

обратима. При $t > 20$ сек. Δa медленно меняется исключительно за счет накопления необратимой деформации. Таким образом, при $t = 20$ сек. ПЭ и его смеси с каучуками в экспериментальном температурном интервале ведут себя как упругие тела (в смысле обратимости деформаций), модуль Юнга которых E может быть рассчитан по формуле Герца

$$E = \frac{9FR}{16 [2R\Delta a - (\Delta a)^2]^{3/2}}, \quad (2)$$

где F — величина нагрузки, R — радиус шарика.

Учитывая характер временных зависимостей Δa (рис. 2), можно считать, что эта величина характеризует «равновесную» упругость образцов, а термомеханические кривые (рис. 1) отражают температурную зависимость равновесной упругости.

По данным рентгеноструктурного анализа степень кристалличности смесей с увеличением содержания каучуков медленно снижается (рис. 3). Размеры кристаллитов при этом остаются постоянными и равными средним размерам кристаллитов в ПЭ (100 ± 15 Å). На рентгенограммах смесей отчетливо видны максимумы, характерные для кристаллитов ПЭ. Кроме того, на рентгенограммах смесей ПЭ + БК проявляются аморфные гало отдельных компонент (аморфные гало СКБ, СКД и СКС-30 накладываются на гало ПЭ). Эти данные позволяют констатировать неоднородность исследованных смесей на рентгеновском уровне их надмолекулярной структуры.

Молекулярная теория упругости кристаллических полимеров [14, 15] позволяет установить количественную связь между величиной равновесного E и объемной долей кристаллитов в образце (степенью кристалличности) ω^* . Если выполняются условия: 1) $1\% < \omega < 50\%$; 2) кристаллиты изометричны; 3) степень полимеризации $> 10^3$ (все эти условия выполняются для исследованного ПЭ и композиций на его основе), то зависимость между величинами E и ω имеет вид

$$E = Af(\omega), \quad (3)$$

где A — коэффициент, зависящий от размеров кристаллитов;

$$f(\omega) = \frac{\omega^{1/2}}{(1 - \omega^{1/3})^2} \quad (4)$$

по теории Бюхе [14] или

$$f(\omega) = \omega \left[\frac{12}{5(1 - \omega)^2} + \frac{3}{5(1 - \omega)^3} \right] \quad (5)$$

по теории Кригбаума [15].

Размеры кристаллитов не меняются при переходе от ПЭ к его смесям с каучуками и не зависят от температуры в широком температурном интервале [14]. Поэтому выражение (3) удобно записать в виде

$$E = \frac{E_0}{f(\omega_0)} f(\omega), \quad (6)$$

* Объемная кристалличность ω связана с рентгеновской (весовой) степенью кристалличности X , определяемой из опыта, соотношением $\omega = \rho X / \rho_k$, где ρ — плотность образца, ρ_k — плотность кристаллитов ПЭ.

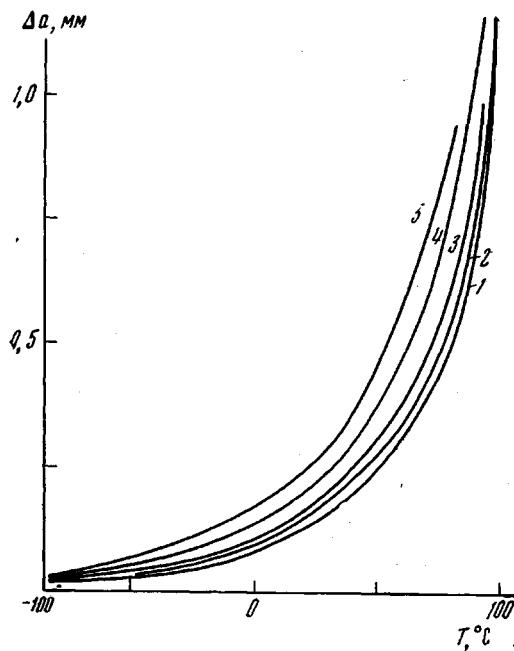


Рис. 1. Термомеханические кривые ПЭ (1) и смесей ПЭ + БК при соотношении компонентов 95,2 : 4,8 (2), 87 : 13 (3), 83,3 : 16,7 (4), 76,9 : 23,1 (5)

где E_0 — равновесный модуль Юнга ПЭ при 20° (вычисления по формуле (2) дают $E_0 = 840 \text{ кГ/см}^2$ при $\Delta a = 0,12 \text{ мкм}$); ω_0 — степень кристалличности ПЭ при 20° ($\omega_0 = 0,3$). Теоретическая зависимость $E = f(\omega)$ уравнений (5), (6) лучше согласуется с экспериментальными данными для смесей ПЭ с каучуками (при 20°), чем зависимости уравнений (4), (6). Таким образом, окончательно получаем

$$E = 421\omega \left[\frac{12}{5(1-\omega)^2} + \frac{3}{5(1-\omega)^3} \right] \quad (7)$$

Используя данные термомеханических испытаний, по формулам (1) и (7), можно рассчитать степень кристалличности ПЭ и смесей. Существенно, что при определении

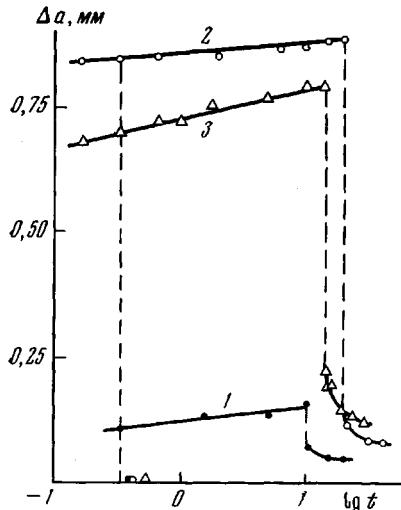


Рис. 2

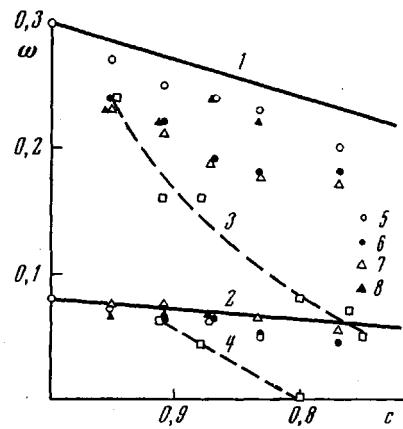


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость Δa от $\lg t$ для ПЭ (1, 2) и смеси ПЭ + СКБ (76,9 : 23,1) (3) при $-8,5$ (1); $91,5$ (2) и 72° (3)

Рис. 3. Теоретические (1, 2) и экспериментальные (3–8) зависимости степени кристалличности от содержания ПЭ для предельно неоднородной смеси при 20° (1) и 80° (2); для сополимеров этилена и винилацетата при 20° (3) и 80° (4); смесей ПЭ + БК (5); ПЭ + СКД (6); ПЭ + СКБ (7); ПЭ + СКС-30 (8). Экспериментальные данные при 20° получены рентгеновским, при 80° — термомеханическим методами

степени кристалличности методы рентгеноструктурного и термомеханического анализа дополняют друг друга. Действительно, при высоких температурах, когда степень кристалличности мала и измеряется рентгеновским методом с большой относительной погрешностью, образцы легко деформируются, величины Δa определяются с наименьшей относительной погрешностью.

На рис. 3 приводятся значения ω композиций при 80° , определенные по термомеханическим кривым. С увеличением содержания каучуков в смесях степень кристалличности медленно уменьшается. Очевидно, ω предельно неоднородной смеси кристаллической и аморфной компонент должна уменьшаться пропорционально объемной доле кристаллической компоненты c

$$\omega = \omega_{\text{пз}} c \quad (8)$$

Прямые 1 и 2 (рис. 3) изображают зависимости $\omega = \omega(c)$ для этого предельного случая. Степень кристалличности смеси при данном составе тем меньше, чем больше создано помех процессу кристаллизации ПЭ, т. е. чем больше однородность смеси. Представление о кристалличности предельно однородной смеси можно получить, измеряя степень кристалличности сополимеров этилена. На рис. 3 приводятся экспериментальные зависимости $\omega = \omega(c)$ для статистических сополимеров этилена и винилацетата по результатам рентгеноструктурного анализа при 20° (кривая 3) и термомеханических испытаний при 80° (кривая 4). Мерой однородности смеси является положение кривой $\omega = \omega(c)$ для композиции по отношению к «предельным» кривым 1 (2) и 3 (4).

Экспериментальные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что при 80° и $c < 0,9$ неоднородность смесей значительна и одинакова в пределах погрешности опыта для всех композиций. Различия между более однородными смесями ПЭ + СКД, ПЭ + СКБ и менее однородными ПЭ + БК заметны при 20° . Свойства смесей ПЭ + СКС-30 при

$c > 0,9$ близки к свойствам смесей ПЭ + СКД и ПЭ + СКБ, а при $c < 0,9$ — к свойствам смесей ПЭ + БК. Интересно отметить, что менее однородные смеси из ПЭ и БК имеют различный ближний порядок расположения макромолекул в аморфных областях (4, 5 и 6 Å соответственно), в то время, как ближний порядок ПЭ и каучуков на основе дивинила СКД, СКБ, СКС-30 одинаков (как отмечалось выше, аморфные гало ПЭ, СКД, СКБ и СКС-30 накладываются друг на друга).

Авторы выражают признательность А. Я. Гольдману за полезную дискуссию.

Выводы

Методами рентгеноструктурного и термомеханического анализа полиэтилена с некоторыми каучуками показана возможность определения однородности смесей и полимеров, которая может явиться относительной оценкой их совместимости.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
27 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Сирота, Модификация структуры и свойств полиолефинов, изд-во «Химия», 1969, стр. 113.
2. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.
3. М. А. Мартынов, В. М. Южин, А. И. Малушин, Г. Ф. Ткаченко, Пласт. массы, 1965, № 10, 6.
4. Н. В. Михайлов, Э. З. Файнберг, В. О. Горбачева, Чен Цин-хай, Высокомолек. соед., 4, 237, 1962.
5. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Кулезнев, Т. А. Иваненко, Коллоид. ж., 28, 640, 1966.
6. M. Shundo, T. Hidaka, K. Goto, M. Imoto, Y. Minoura, J. Appl. Polymer Sci., 12, 975, 1968.
7. А. Б. Айвазов, В. Я. Живаев, А. В. Никифорова, Ю. В. Зеленев, В. С. Тюрина, А. Г. Шварц, Механика полимеров, 1970, 138.
8. Н. Ф. Комская, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 1529, 1956.
9. Г. Л. Слонимский, Н. Ф. Комская, Ж. физ. химии, 30, 1746, 1956.
10. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, Пласт. массы, 1960, № 2, 8.
11. P. Hermans, A. Weidinger, Makromolek. Chem., 44—46, 24, 1961.
12. E. Martuscelli, M. A. Martynov, Makromolek. Chem., 111, 50, 1968.
13. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952, стр. 127.
14. F. Bueche, J. Polymer Sci., 22, 113, 1956.
15. W. Krigbaum, R.-J. Roe, K. Smith, Polymer, 5, 533, 1969.

ASSESSMENT OF THE UNIFORMITY OF POLYETHYLENE-RUBBER BLENDS

E. L. Vinogradov, M. A. Martynov, N. A. Sibiryakova,
I. V. Kurbatova

Summary

The relative compatibility of high-pressure polyethylene with various nonpolar rubbers has been studied by the x-ray diffraction and thermomechanical methods. It has been found that the compatibility of polyethylene with butadiene rubbers is higher than with butyl rubber.

УДК 541.(11+64):532.72

ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ЖИДКОСТЕЙ В ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ДАННЫМ

T. B. Savatjogina, P. I. Xomenko, B. Э. Геллер

Одним из параметров, характеризующих плотность упаковки структурных элементов в волокне, является коэффициент диффузии какого-либо реагента внутри волокна. Коэффициент диффузии может быть рассчитан из уравнения Кренка [1], которое справедливо для небольших количеств сорбированного вещества в началь-