

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 11

УДК 541(64+12-01) : 539.2 : 547(315.2+538.141)

ФАЗОВАЯ МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СОПОЛИМЕРА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, БУТАДИЕНА И СТИРОЛА

*И. Н. Разинская, Б. С. Тывес, Л. И. Батуева,
В. И. Лебедева, Б. П. Штаркман*

Методами стереометрической металлографии на электронно-микроскопических снимках с ультратонких срезов изучена фазовая морфология (объемный состав и степень дисперсности) смесей ПММА с сополимером метилметакрилат – бутадиен – стирол (МБС) с 10 и 20 вес.% сополимера при двух способах получения образцов: полимеризацией ММА в смеси с МБС и литьем под давлением измельченных блоков. Показано, что степень дисперсности (абсолютная и относительная удельные поверхности) существенно зависит от способа получения образцов. Установлена связь степени дисперсности с динамико-механическими и ударными свойствами смесей, их плотностью и кривыми растяжения в широком диапазоне температур.

Свойства многокомпонентных систем на основе смесей полимеров в значительной степени определяются особенностями фазовой морфологии. Однако до настоящего времени только в немногих работах была сделана попытка установить количественную связь между параметрами фазовой морфологии и свойствами системы, главным образом ее ударопрочностью. Как правило, ударопрочность связывают со средним размером частиц диспергированной фазы. При этом средний размер частиц определяют на микросрезах без учета пространственного строения системы [1–4].

Представлялось важным определение связи между параметрами пространственного строения смесей полимеров и их свойствами подобно тому, как это делается в металлографии. Полимерография может оказаться столь же полезной при разработке новых материалов на основе смесей полимеров, как и металлография в области разработки новых сплавов.

Задача данной работы – установление связи параметров фазовой морфологии смесей полимеров с комплексом физических, физико-механических и реологических свойств.

Объекты и методы исследования

Исследование проводили на смесях ПММА с сополимером ММА – бутадиен – стирол (МБС), содержащим 35% метилметакрилата, 27% бутадиена и 38% стирола.

Параметры фазовой морфологии оценивали методами стереометрической металлографии [5, 6].

Смешение ПММА и МБС осуществляли путем блочной полимеризации ММА в смеси с сополимером МБС между силикатными стеклами в присутствии 0,06 вес.% лаурилмеркаптана (регулятора полимеризации) и 0,06 вес.% перекиси лаурила (инициатора). Полимеризацию проводили в две стадии (при 50 и 120° соответственно); количество остаточного мономера не превышало 0,1%. Таким способом получали смеси, содержащие от 10 до 20 вес.% МБС. Молекулярный вес акрилатной фазы был близок к 100 000.

Образцы для исследований изготавливали двумя методами: путем механической обработки исходных полимеризованных блоков (блочные образцы) и методом литья

под давлением предварительно измельченных блоков (литые образцы). Литые образцы изготавливали на литьевой машине марки «Vienas V-90» при температурах по зонам 180–210°.

Фазовую морфологию смесей изучали с помощью электронно-микроскопических фотографий, полученных с ультратонких срезов образцов на электронном микроскопе «Tesla BS». Толщина срезов не превышала 500 Å, что позволяло рассматривать срезы как плоские шлифы. Измерения проводили не менее чем по 30 фотографиям, сделанным с различных срезов.

Объемный структурный состав рассчитывали точечным методом Глаголева [5, 6] по числу попаданий каждой фазы в перекрестье сетчатого экрана (рис. 1) по формуле $V=x/X$, где V – объемная доля дисперсной фазы МБС; x – число перекрестьй экрана внутри частиц фазы МБС; X – общее число перекрестьй экрана.

Степень дисперсности – это отношение поверхности границ раздела фаз к объему. Различают абсолютную удельную поверхность (суммарная площадь граничных поверхностей одной фазы в единице объема всей смеси), которая характеризует дисперсность всей системы, и относительную (суммарная площадь поверхностей микрочастиц данной фазы в единице объема этой фазы), характеризующую дисперсность фазы.

Абсолютную удельную поверхность Σs определяли методом случайных секущих Салтыкова [5] по формуле $\Sigma s=2m$, где m – среднее число пересечений контура частиц на единице длины секущих. Относительную удельную поверхность s_v определяли методом случайных секущих Салтыкова в комбинации с точечным методом Глаголева [5] по формуле $S_v=2X/L \cdot Z/x$, где L – суммарная длина линий сетки; Z – число пересечений секущих с контуром. Или, если известно V , $S_v=\frac{\Sigma s}{V}$.

Динамико-механические свойства оценивали на приборе ДИП типа Александрова – Гаева [7]. Измерения тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и модуля упругости E проводили с использованием деформации изгиба на дисках диаметром 27 мм и толщиной 2–3 мм в режиме вынужденных перезонансных колебаний. Частоту дискретно изменяли на порядок от 0,0025 до 0,25 гц. Температурный диапазон измерений – –100 – 140°. E и $\operatorname{tg} \delta$ рассчитывали по методу [8].

Реологические свойства расплавов смесей изучали с помощью капиллярного вискозиметра марки «Flowtester» при 180°.

Ударную вязкость определяли в соответствии с ГОСТ 4647-69 на образцах в форме брусков прямоугольного сечения без надреза с линейными размерами 50×6×4 мм в интервале температур –196–+100° с предварительной выдержкой образцов при каждой температуре испытания в течение 1 часа.

Кривые растяжения снимали на динамометре типа М-100 [8] при скорости деформирования образцов в рабочем участке 0,2%/сек. Для ликвидации влияния предистории образцов их перед испытанием термообрабатывали при 50° в течение 48 час. с последующим медленным охлаждением. Для получения каждой кривой испытывали не менее трех образцов.

Плотность определяли гравиметрическим методом с точностью до 0,001 г/см³.

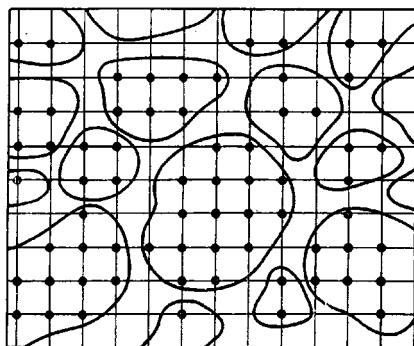


Рис. 1. Схема определения объемного состава смесей точечным методом Глаголева

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 2, система двухфазна. При этом фазовая морфология смесей существенно зависит от состава и способа получения. Изменяя параметры фазовой морфологии по микрофотографиям срезов, опре-

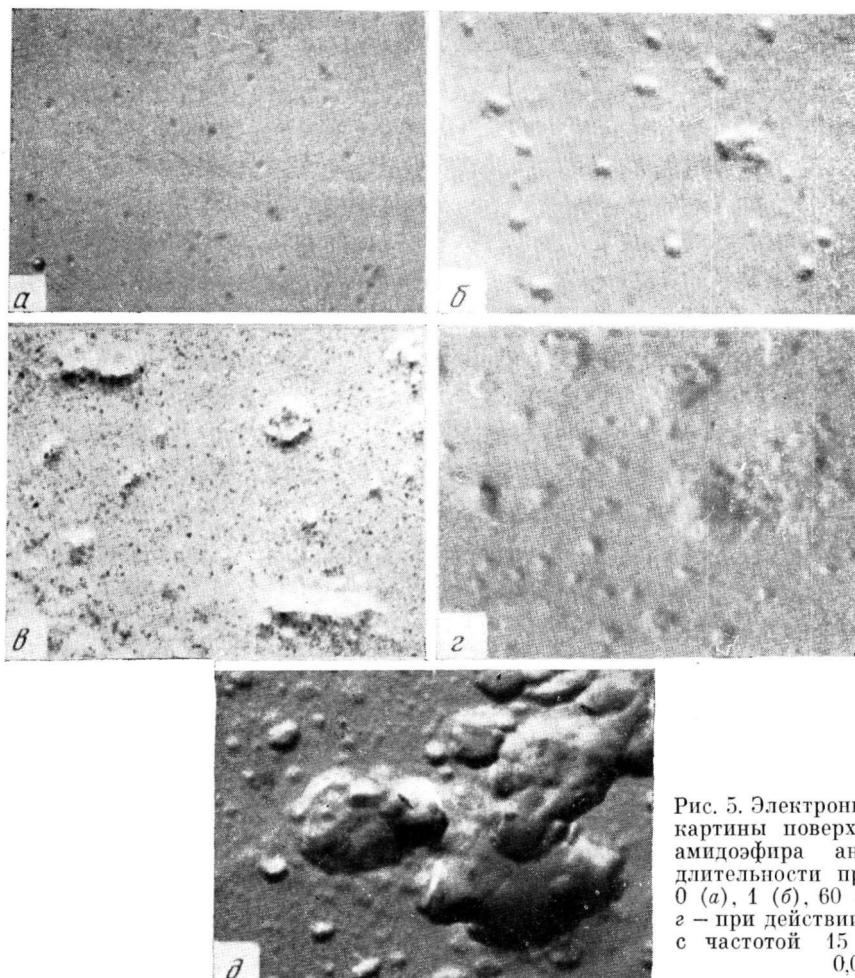


Рис. 5. Электронно-микроскопические картины поверхности пленок полиамидоэфира анилинфталеина при длительности прогревания при 200°C 0 (а), 1 (б), 60 (в) и 120 мин. (г, д), г — при действии звуковых вибраций с частотой 15 кгц и амплитудой 0,03 мкм

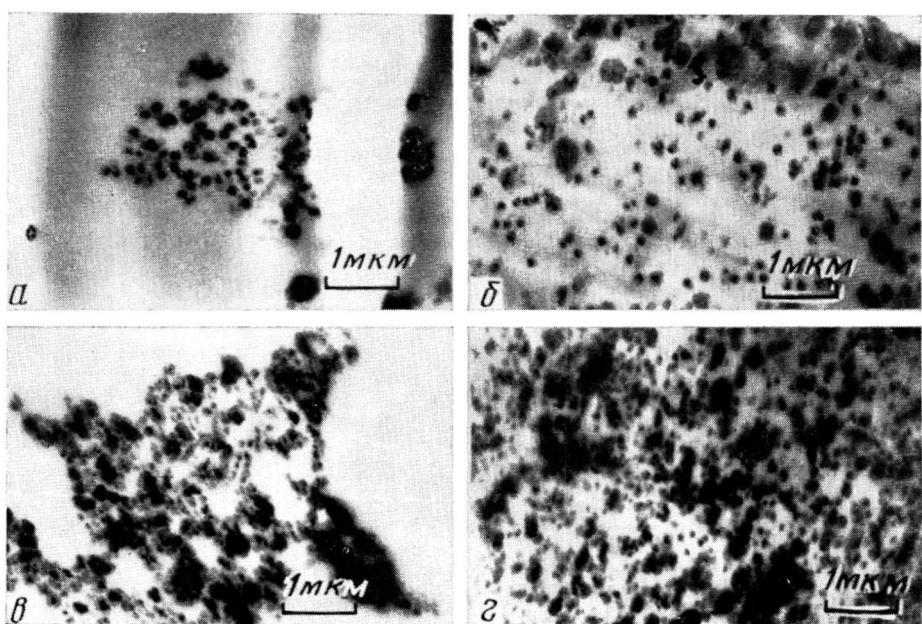


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ультратонких срезов блочного (а, в) и литых (б, г) образцов, содержащих 10 (а, б) и 20 вес.% сополимера МБС (в, г)

деляли объемный структурный состав и степень дисперсности смесей (см. вклейку к стр. 2437).

Как видно из таблицы, рассчитанные составы смесей значительно (в 2–2,5 раза) выше заданных. По-видимому, причину этого следует искать в изменении фазового состава в процессе приготовления смесей, так как ошибка метода не превышает 10% [6]. Таким образом, дисперсная фаза не является чистым МБС; она в значительной степени обогащена ПММА

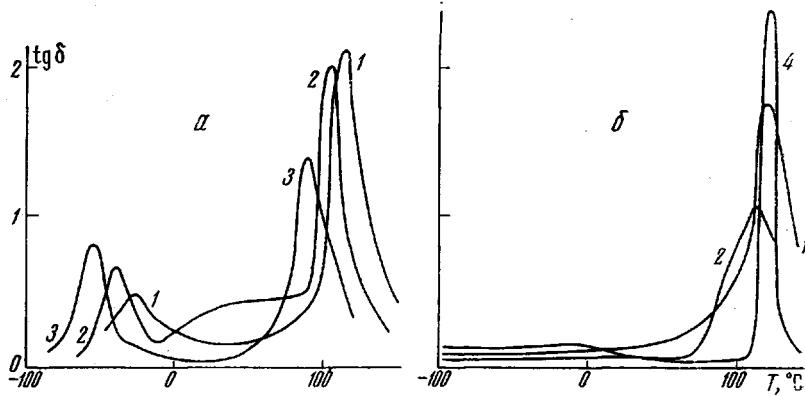


Рис. 3. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для блочных (α) и литых образцов (β), содержащих 10 (1), 20 (2) и 100 вес.% МБС (3) и 100 вес.% ПММА (4) при 0,0025 г

как вследствие предварительного набухания МБС в ММА, так, возможно, вследствие химической прививки ММА к цепям МБС и образования межфазного слоя [9, 10].

Измерения Σs и s_v для изученных систем (таблица) показали, что степень дисперсности как всей системы в целом (Σs), так и внутренней фазы (s_v) увеличивается в среднем на порядок у литых образцов по сравнению с блочными. Это не может не сказаться на свойствах образцов.

Характер кривых рис. 3 существенно различен для разных способов

Параметры фазовой морфологии и плотность смесей ПММА с сополимером МБС при различных способах получения

Образец	МБС, об. %	V , %	Σs , $\mu\text{м}^{-1}$	S_v , $\mu\text{м}^{-1}$	d , $\text{г}/\text{см}^3$	Образец	МБС, об. %	V , %	Σs , $\mu\text{м}^{-1}$	S_v , $\mu\text{м}^{-1}$	d , $\text{г}/\text{см}^3$
Блочный	10,9	27	2,5	9,2	1,457	Литой	10,9	23	17	74	1,167
	21,7	40	2,9	7,2	1,130		21,7	42	16	38	1,143

получения смесей. Так, для блочных образцов сохраняется низкотемпературный максимум потерь в области -30 – -40° (рис. 3, а), соответствующий низкотемпературному максимуму потерь МБС (-55°). Для литых образцов потери в этой области температур отсутствуют (рис. 3, б). Это ни в коей мере не свидетельствует о взаимной растворимости полимеров в последнем случае. Система остается двухфазной (рис. 2).

Исчезновение низкотемпературного максимума потерь при литье связано, по-видимому, с увеличением степени дисперсности аналогично тому, как это имело место в системе ПММА – ПВХ [11]. Надо полагать, что

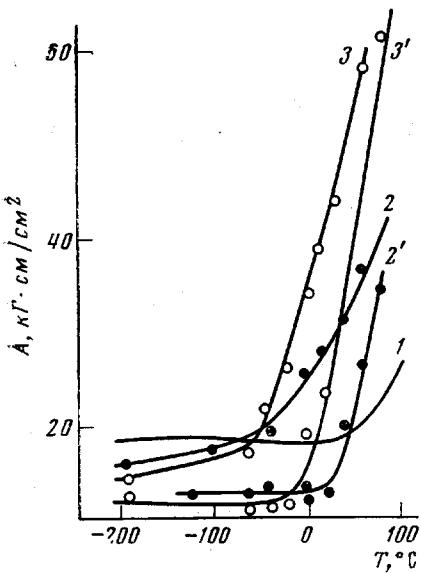


Рис. 4. Температурная зависимость ударной вязкости (A) чистого ПММА (1), блочных (2, 3) и литых образцов (2', 3'), содержащих 10 (2, 2') и 20 вес. % МБС (3, 3')

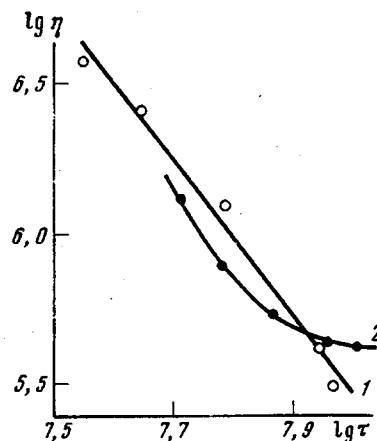


Рис. 6. Зависимость вязкости от напряжений сдвига τ для блочного (1) и литого (2) образцов смесей ПММА с 10 вес. % МБС при 180°

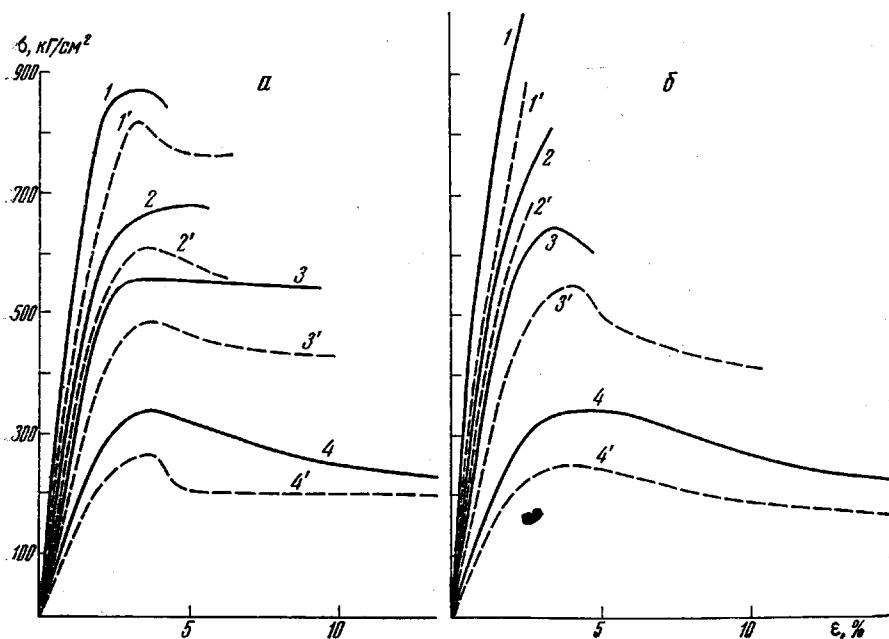


Рис. 5. Кривые растяжения смесей блочных (а) и литых образцов (б), содержащих 10 (1-4) и 20 вес. % МБС (1'-4') при -30 (1, 1'); 0 (2, 2'); 20 (3, 3') и 60° (4, 4')

для каждой системы существует критическая величина степени дисперсности, выше которой она ведет себя при механических испытаниях как однофазная.

Результаты динамико-механических испытаний следует сопоставить с температурной зависимостью ударной вязкости (рис. 4). Резкий рост

ударной вязкости для блочных образцов начинается приблизительно в той же температурной области, в которой обнаруживается низкотемпературный максимум механических потерь ($-40 - -50^\circ$). Рост ударной вязкости для литых образцов обнаруживается ближе к комнатной температуре и связан, по-видимому, с общим размягчением матрицы ПММА. На кривой $\operatorname{tg} \delta - T$ (рис. 3) низкотемпературный максимум потерь для такого рода смесей отсутствует.

Связь ударной прочности с наличием дополнительных потерь в механическом поле в области минусовых температур не является неожиданной. Известно, что увеличение ударной прочности двухфазного полимерного материала связано в конечном счете с созданием в нем дополнительного механизма рассеяния энергии, препятствующего нарушению сплошности материала [12]. Необходимость достаточно быстрой релаксации нагружающего напряжения при ударном воздействии ведет к тому, что диспергированная фаза, обеспечивающая этот дополнительный механизм рассеяния энергии, должна находиться в высокоэластическом состоянии и проявляться в виде дополнительного максимума механических потерь ниже температуры стеклования.

Интересно, что значения плотности также зависят от способа получения системы, т. е. от степени ее дисперсности. Так, значения плотности блочных образцов оказались ниже переработанных (таблица).

Кривые растяжения изучаемых смесей при различных температурах (рис. 5) типичны для растяжения полимеров в стеклообразном состоянии. Обращает на себя внимание тот факт, что вынужденно-эластическая деформация, которая проявляется в виде максимума на кривых растяжения, реализуется у блочных образцов во всем измеренном интервале температур ($-30 - 60^\circ$) при 10 и 20% содержания МБС, а на литых образцах отчетливый максимум появляется, начиная с 20° . Следовательно, в зависимости от способа получения смесей, т. е. от степени их дисперсности, характер разрушения материалов может быть хрупким или вынужденно-эластическим [13].

Таким образом, увеличение степени дисперсности внутренней фазы от 7,2–9,2 до 38 мкм^{-1} и выше, т. е. увеличение степени однородности смесей ПММА и МБС, приводит к более плотной упаковке материала. Последний становится более хрупким и менее ударопрочным при температурах ниже 20° (таблица).

Увеличение степени дисперсности смесей при их переработке методом литья под давлением связано с разрушением агрегатов МБС, состоящих из глобул, под влиянием больших сдвиговых усилий. Это подтвердилось при изучении реологических свойств системы.

Как видно из рис. 6, в области измеренных напряжений сдвига наблюдается уменьшение вязкости с ростом сдвиговых усилий. Такой вид аномалий связан с разрушением структуры деформированного материала в процессе течения. Завершенность перестройки структуры при этом характеризуется выходом процесса на режим установившегося течения с наименьшей ньютоновской вязкостью [14]. Однако если в измеряемом интервале напряжений сдвига при данной температуре у литых образцов процесс разрушения структуры успевает реализоваться и кривая течения выходит на насыщение, то у блочных образцов имеет место резкое уменьшение вязкости без каких-либо следов установившегося течения. Следовательно, у блочных образцов под влиянием сдвиговых усилий идут более интенсивные процессы разрушения структур, чем у литых образцов. По-видимому, последние прошли подобную стадию разрушения структур в процессе литья под давлением. Увеличение степени дисперсности системы на порядок является результатом подобного разрушения структуры внутренней фазы.

Поступила в редакцию
28 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнеев, В. Е. Гуль, Ю. В. Евреинов, Сб. Механизм процессов пленкообразования и полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 177.
2. S. G. Turley, Appl. Polymer Symp., 1968, № 7, 237.
3. G. Cigna, J. Appl. Polymer Sci., 14, 1781, 1970.
4. M. Baer, J. Appl. Polymer Sci., 16, 1109, 1972.
5. С. А. Салтыков, Стереометрическая металлография, «Металлургия», 1970.
6. И. Н. Разинская, Л. И. Батуева, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 36, 291, 1974.
7. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айвазов, Заводск. лаб., 34, 750, 1968.
8. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
9. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 159, 1364, 1964.
10. В. Н. Кулезнеев, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 35, 40, 1973.
11. И. Н. Разинская, Л. И. Видяйкина-Батуева, Т. И. Радбиль, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., А14, 968, 1972.
12. С. Дж. Брагау, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, под ред. Р. Ф. Голда, «Химия», 1974, стр. 141.
13. А. А. Аскадский, Деформация полимеров. «Химия», 1973.
14. А. Я. Малкин, Вязкости аномалия. Энциклопедия полимеров, т. I, 1972.