

висят от условий приготовления катализитического комплекса и проведения процесса полимеризации.

Подробное изучение строения кластерных структур, по-видимому, позволит глубже понять механизм образования различных полимеров в присутствии гетерогенных комплексных катализаторов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 VIII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Reich, A. Schindler, *Polymerization by organometallic compounds*, New York — London — Sydney, 1966.
2. M. A. Golub, *The chemistry of alkanes*, J. Zabicky ed., London — New York — Sydney — Toronto, 1970, p. 441.
3. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.
4. R. J. G. Graff, G. Kortleve, C. G. Vonk, J. Polymer Sci., B8, 735, 1970.
5. В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A15, 889, 1973.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям, Хельсинки, 1972.

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

А. Д. Яковлев, Н. З. Евстиюков, Г. Т. Ткаченко,
М. А. Мартынов, А. И. Марей

Одним из методов взаимной модификации двух полимеров является их смешение друг с другом. Этот способ благодаря простоте и эффективности в последнее время находит все более широкое распространение.

Несмотря на то, что подавляющее большинство полимеров термодинамически несовместимы, их смеси в ряде случаев обладают свойствами, отличными от свойств индивидуальных полимеров. Такое явление объясняют структурной совместимостью [1—3], связанной с диффузией одного полимера в другой на границе между надмолекулярными структурными элементами. В случае смешения кристаллического полимера с аморфным характер структурной совместимости проявляется во взаимодиффузии аморфных участков и во влиянии аморфного компонента на кристаллизацию кристаллизующегося полимера [4].

Взаимодиффузия полимеров в пограничных слоях приводит к образованию переходного слоя, структура и свойства которого отличаются от таковых в исходных полимерах [5].

В данной работе исследовано структурообразование в смесях двух разных по полярности и фазовому состоянию полимеров — поливинилбутираля (ПВБ) и полиэтилена (ПЭ) и влияние этого процесса на физико-механические свойства композиций.

Экспериментальная часть

Для исследования использовали порошкообразные ПВБ промышленной марки ПШ и ПЭ низкого давления с размером частиц 50—150 мкм. Полимеры смешивали в расплаве с помощью лабораторного экструдера при 190° в течение 15 мин. Смеси после экструдирования измельчали до размеров частиц 50—150 мкм на молотковой мельнице МИТХТ им. Ломоносова при глубоком охлаждении [6] *.

* Авторы выражают благодарность С. А. Вильнику за помощь в подготовке образцов.

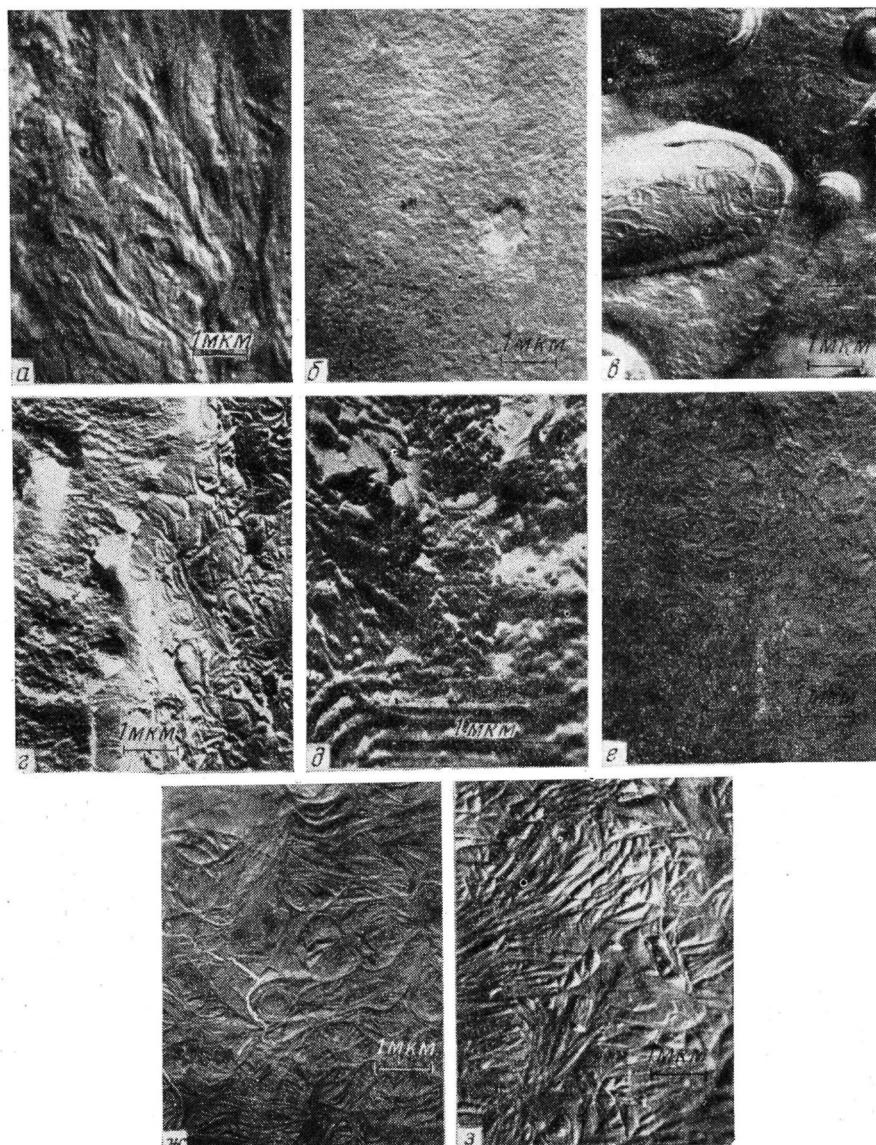


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поверхности сколов ПЭ, ПВБ и их смесей при соотношении ПВБ : ПЭ, вес. %:

a — ПЭ; *б* — ПВБ; *в* — 9,5 : 0,5; *г* — 9 : 1 ($\times 10\,000$); *д* — 9 : 1 ($\times 30\,000$); *е* — 8 : 2; *ж* — 5 : 5; *з* — 2 : 3

Морфологические исследования полимеров и их смесей проводили на электронном микроскопе ЛЕМ-6. Образцы препаратировали методом двухступенчатых реплик. В качестве первой ступени использовали 5%-ный раствор желатины, который наносили на поверхность сколов полимеров. Затем на контактировавшую с образцом поверхность желатиновой пленки напыляли хром под углом 15–20°, а перпендикулярно — уголь. После растворения желатины реплику просматривали в электронном микроскопе.

Образцы для рентгеноструктурного исследования готовили в виде таблеток толщиной 1 мм прессованием порошков при 190° и давлении 100 кГ/см². Рентгеновскую степень кристалличности определяли по дифракционным кривым полимеров, полученных на установке УРС-50ИМ на медном излучении, фильтрованном никелем. Использовали методику [7], при расчете кристалличности образцов смесей интенсивность аморфного гало ПВБ суммировали с интенсивностью аморфного гало ПЭ, определяя, таким образом, относительную кристалличность смесей. Абсолютная погрешность определения степени кристалличности не превышала 2%.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1 видно, что ПЭ имеет ярко выраженную фибрillярно-сферолитную (кристаллическую) структуру, ПВБ — глобулярную (аморфную). При добавлении к ПВБ небольших количеств ПЭ последний распределяется в аморфной матрице ПВБ в виде слегка деформированных частиц размером 1–5 мкм (рис. 1, *в*). При увеличении содержания ПЭ в смеси до 10 вес.% (рис. 1, *г, д*) происходит слияние частиц ПЭ и образование больших кристаллических областей. При содержании ПЭ в смеси 20 вес.% микрофибрillы ПЭ прорастают по всему объему образца, образуя непрерывный кристаллический каркас в матрице ПВБ (рис. 1, *е*), структура которого просматривается между кристаллическими фибрillами ПЭ. Такому равномерному прорастанию кристаллитов ПЭ, вероятно, способствует то, что ПЭ и ПВБ имеют одинаковый ближний порядок расположения макромолекул в аморфных фазах — на кривых рентгеновского рассеяния аморфное ядро ПЭ и ПВБ накладываются друг на друга (рис. 2).

Дальнейшее увеличение содержания ПЭ приводит к совершенствованию кристаллической структуры и приближению ее к структуре чистого ПЭ (рис. 1, *ж, з*).

Следует отметить, что в смесях, содержащих 5 и 10 вес.% ПЭ (рис. 1, *в, г*), четко проявляется переходная зона между полимерами, ширина ее колеблется от 0,2 до 0,6 мкм. Видно (рис. 1, *д*), что эта зона представляет смесь полимеров; она состоит из вытянутых фибрill ПЭ и расположенной между ними аморфной доли, представляющей ПВБ.

По положению максимума интенсивности рефлекса 200 на рентгеновских дифракционных кривых чистого ПЭ и смесей была рассчитана величина межплоскостного расстояния d_{200} кристаллической решетки ПЭ вдоль оси *a*, поскольку известно [8], что эта величина является наиболее чувствительной к объемным изменениям решетки ПЭ. Расчеты были выполнены с точностью 0,01 Å. Как следует из таблицы, эта величина изменяется при увеличении содержания ПВБ в смеси, что особенно заметно для смесей с содержанием ПВБ 80–90 вес.%. По-видимому, изменение решетки ПЭ в этом случае происходит за счет частичного внедрения молекул ПВБ в полиэтиленовые области, т. е. за счет существования переходных зон.

Таким образом, на границе раздела между ПВБ и ПЭ происходит взаимопроникновение полимеров друг в друга, кристаллические фибрillы ПЭ как бы прорастают в аморфную матрицу ПВБ.

Образование переходной зоны значительной ширины приводит к снижению степени кристалличности ПЭ в смесях (рис. 3). Последняя оказывается меньше значений кристалличности, рассчитанных по правилу аддитивности, которое применимо к предельно неоднородным системам, где отсутствует какое-либо проявление взаимодействия между полимерами.

Изменение параметра d_{200} решетки ПЭ

| ПВБ : ПЭ, вес. % | Брэгговский угол, град | d_{200} , Å | ПВБ : ПЭ, вес. % | Брэгговский угол, град | d_{200} , Å |
|---------------------|---------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|---------------|
| 9:1 | 23,684 | 3,76 | 3:7 | 23,760 | 3,74 |
| 8:2 | | | 2:8 | | |
| 7:3 | 23,722 | 3,75 | 1:9 | 23,834 | 0:1 |
| 5:5 | | | 0:1 | | |

Полученные экспериментальные данные о характере изменения структуры смесей ПВБ – ПЭ позволяют объяснить зависимость физико-механических свойств от состава (рис. 4). Рост разрывной прочности σ_p до содержания ПЭ в смеси 5–10 вес.% связан с наличием кристаллических областей ПЭ, играющих роль упрочняющих узлов материала. Увеличение эластичности смесей в этих соотношениях, по-видимому, связано с большой гибкостью каркаса ПЭ вследствие того, что фибриллы при незначительном содержании ПЭ в смеси имеют низкую степень кристалличности, а кристаллиты в фибриллах играют роль скрепляющих узлов.

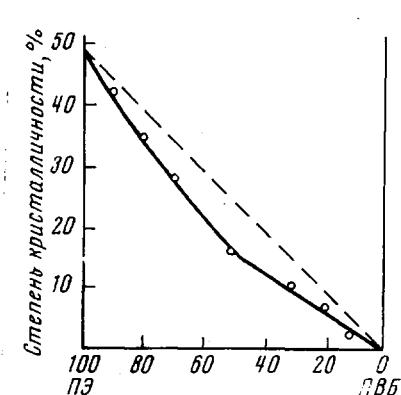


Рис. 3

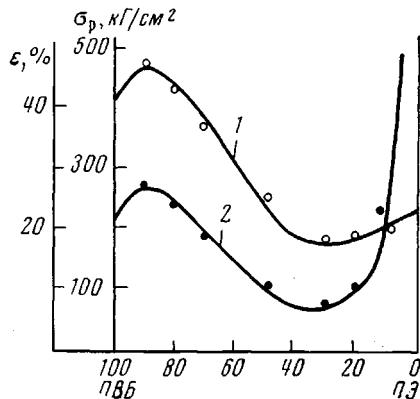


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности от состава смеси ПВБ–ПЭ (сплошная линия) и та же зависимость в предположении абсолютной несовместимости полимеров (пунктир)

Рис. 4. Зависимость предела прочности (1) и относительного удлинения (2) смесей от состава

Причем фибриллы могут содержать не только аморфные звенья молекул ПЭ, но и значительные участки молекул ПВБ, что обеспечивает высокую взаимосвязь кристаллического каркаса с аморфной матрицей ПВБ и увеличивает общую прочность материала. При дальнейшем увеличении содержания ПЭ происходит совершенствование кристаллических образований ПЭ (толщина их растет) (рис. 1) и звенья молекул аморфного ПВБ постепенно из фибрилл вытесняются. Это приводит к ожесточению кристаллического каркаса и уменьшению сил сцепления между кристаллическим каркасом и аморфной матрицей ПВБ (прочность и относительное удлинение ε смесей падает). При содержании ПЭ 60–70 вес.% дисперсионной средой (матрицей) становится кристаллический полимер: по мере уменьшения содержания в нем ПВБ упорядоченность структуры ПЭ все более возрастает, что приводит к росту прочности и относительного удлинения смесей.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., A13, 395, 1971.
2. Е. Л. Виноградов, И. В. Курбатова, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова, Пласт. массы, 1972, № 7, 24.
3. И. Г. Кокулин, Л. Г. Дорофеева, С. И. Ильин, Пласт. массы, 1972, № 4, 47.
4. М. А. Натов, Л. Б. Пеева, Высокомолек. соед., 8, 1847, 1966.
5. Jan Letz, J. Polymer Sci., 8, A-2, 1415, 1970.
6. С. А. Вильчиц, Ю. М. Вапна, В. И. Гомонов, Сб. Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе, ЛДНТП, 1973, стр. 63.
7. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 15.
8. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 57.