

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1975

УДК 541.64:539.2

### МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ В СМЕСИ, ПОЛУЧЕННОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ

*E. B. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко*

Исследованы морфологические и термодинамические свойства смесей полиэтилена (ПЭ) и полиоксиметилена (ПОМ) во всем диапазоне состава. Показано, что данные полимеры термодинамически несовместимы и в области значительных (более 3% ПОМ в ПЭ и 2% ПЭ в ПОМ) концентраций их удается различить в виде дисперсной фазы и дисперсионной среды при наличии переходного слоя толщиной не более 500–600 Å. Обнаружено, что в области малых концентраций ПОМ и ПЭ возрастает плотность смеси при одновременном уменьшении структурной неоднородности. Добавка ПЭ в ПОМ вызывает уменьшение плотности смеси и снижает кристалличность ПОМ.

Известно [1–5], что совместимость компонентов является основным условием получения полимерных композиций с оптимальными свойствами. В то же время в ряде случаев совмещение термодинамически несовместимых полимеров позволяет получить вполне работоспособные композиционные материалы, обладающие «эксплуатационной» и «технологической» совместимостью [6, 7].

Существуют различные методы [8–12], позволяющие исследовать свойства совмещенных полимеров, с помощью которых получено много экспериментальных данных, характеризующих поведение смесей в различных условиях. Однако оценку различных свойств полимерных смесей было бы полезно сопоставить с морфологическими изменениями, имеющими место при наличии взаимного структурного влияния компонентов.

В настоящей работе исследованы морфологические и термодинамические свойства бинарных смесей на основе полиэтилена низкого давления (ПЭ) и полиоксиметилена (ПОМ). Изменение этих свойств в зависимости от состава сопоставлено с изменением скорости потери веса (деструкции) под воздействием плазмы безэлектродного высокочастотного разряда (БВР) кислорода. Необходимость такого сопоставления обусловлена тем, что ультраповерхностные слои полимера под действием плазмы деструктируют с различной скоростью в зависимости от их состава и структурной организации.

Исследовали образцы, приготовленные на лабораторном экструдере. В качестве объектов исследования использовали промышленные порошкообразные ПЭ и ПОМ. Плотность  $\rho$  при 20°, температура  $T_{пл}$  и теплота плавления  $\Delta H$  исходного ПЭ составляли 0,939  $g/cm^3$ , 130° и 45,5  $кал/г$  соответственно. Эти значения соответствовали степени кристалличности по плотности  $x_{\text{п}}=0,63$  (при расчете с использованием значений плотности ПЭ в кристаллическом  $\rho_k$  и аморфном  $\rho_a$  состояниях, равных 1,0 и 0,855  $g/cm^3$  соответственно [13]) и «энталпийной» степени кристалличности  $x_{\text{п}}=0,63$  (используя энталпию плавления кристаллического ПЭ 70  $кал/г$  [14]). Для исходного ПОМ  $T_{пл}$  составляла 168°,  $\rho=1,405 g/cm^3$  и  $\Delta H=39 \text{ кал/г}$ . Используя скорректированные значения [15]  $\rho_a=1,322$  и  $\rho_k=1,439 g/cm^3$  и  $\Delta H=76 \text{ кал/г}$  для ПОМ, получали  $x_{\text{п}}=0,52$  и  $x_{\text{п}}=0,51$ . Содержание каждого компонента в смеси составляло 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 90, 95, 97, 98, 99, 99,5 и 100 вес.%. Калориметрические исследования проводили по методике, использовавшейся в предыдущих работах [16]. Морфологическую оценку образцов осуществляли с помощью электронного микроскопа УЭМВ-

100В по методу реплик [17] с предварительной обработкой образцов в плазме БВР кислорода [18]. Скорость потери веса образцами при такой обработке отождествляли для одинаковых условий со скоростью деструкции и фиксировали на кварцевых весах с точностью до 0,01 мг при чувствительности весов 1 мг/мм.

В эксперименте принимала участие Г. И. Хмеленко, за что авторы выражают ей благодарность.

Учитывая то, что совмещаемые компоненты в нормальных условиях двухфазны (кристаллическая и аморфная), мы проводили предварительную оценку фазового состояния компонентов в смеси. Измерение теплоемкости в температурном интервале 30–180° показало, что при малых (до 3%) содержаниях каждого полимера в смеси на термограммах наблюдается лишь эндотермический пик, соответствующий плавлению основного компонента, в то время как при сравнимых количествах (1 : 1) обоих компонентов имеется два пика плавления, температуры которых примерно соответствуют исходным компонентам. Этот результат подтверждает термодинамическую несовместимость ПЭ и ПОМ. Из рис. 1 видно, что зависимости плотности и тепловых эффектов плавления от состава смеси являются немонотонными. В области малых содержаний ПОМ плотность смеси существенно превышает значение, полученное по правилу аддитивности; теплоты плавления ПЭ (т. е. степень кристалличности) также превышают соответствующее значение для исходного образца. Принимая во внимание, что температура максимальной скорости кристаллизации ПОМ лежит выше температуры кристаллизации ПЭ (по нашим данным на 35°), положительный инкремент плотности смеси в этой области можно предположительно объяснить возрастанием степени кристалличности ПЭ в результате зародышеобразующего действия ПОМ на расплав ПЭ. При дальнейшем увеличении содержания ПОМ плотность смесей оказывается меньшей аддитивного значения вплоть до содержания ПОМ 99,5% (кривая 1). Этот результат можно было бы объяснить уменьшением степени кристалличности ПОМ, кристаллизация которого протекает в присутствии расплавленного ПЭ (кривая 3, рис. 1). Однако значения плотности, рассчитанные исходя из экспериментально измеренных значений степени кристалличности и табулированных значений  $\rho_a$  и  $\rho_k$  для обоих компонентов [14, 15], в диапазоне концентраций ПОМ 97–99,5% оказались меньшими экспериментальных. Отсюда следует, что дефект плотности смесей связан не только с понижением степени кристалличности ПОМ, но и с появлением в смеси участков с рыхлой упаковкой макромолекул, которыми являются области ограниченной растворимости на межфазной границе ПЭ–ПОМ.

Для данного случая следует предположить, что совместная кристаллизация не будет осуществляться из-за того, что ПОМ кристаллизуется в гексагональной, а ПЭ в орторомбической [13] ячейке. Рентгеновским анализом под большими углами было установлено, что угловое положение характерных рефлексов неизменно при всех соотношениях смешиваемых компонентов, что подтверждает вышеуказанное предположение.

Учитывая двухфазность исходных компонентов (кристалличность) в морфологическом плане можно отметить следующее. Распределение одного компонента в другом может происходить по-разному.

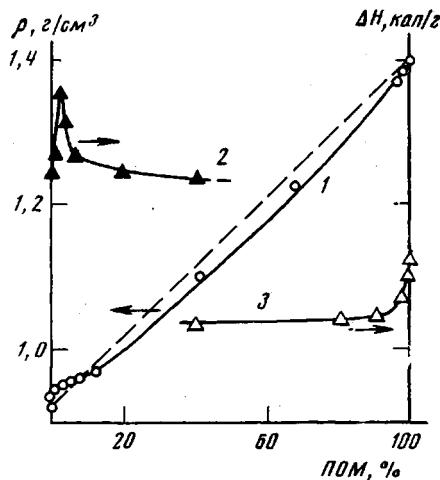


Рис. 1. Зависимость плотности (1) и теплоты плавления для ПЭ (2) и ПОМ (3)

Образование однофазной системы не может иметь места в силу кристалличности компонентов. Далее, при наличии ограниченной растворимости в области малых концентраций добавляемого компонента его местонахождение на уровне молекулярной дисперсии (т. е. истинного раствора) может быть в аморфной или кристаллической фазе основного компонента. Как было показано выше, сокристаллизация ПЭ и ПОМ отсутствует. Следовательно, тем гипотетическим местом, где возможна растворимость компонентов, является аморфная фаза. Разумеется нет оснований считать неизменными свойства кристаллических фаз обоих компонентов, хотя их индивидуальность в данном случае несомнена. Однако даже при отсутствии ограниченной растворимости гетерогенность, обусловленная добавляемым компонентом, при низких концентрациях может быть не обнаружена до тех пор, пока его включения не будут отличаться в масштабном плане от надмолекулярных образований, присущих основному компоненту. С этой точки зрения размер структурных элементов основного компонента может быть использован как лимитирующий критерий, ниже которого искать и выделять фазу (аморфную, кристаллическую или ту и другую вместе) добавляемого компонента затруднительно, а при современном уровне морфологических исследований полимеров практически невозможно. Как следствие, при фазовой оценке смеси полимеров вытекает возможность двух уровней распределения одного компонента в другом — когда включения меньше (микроуровень) и больше (макроуровень) структурных элементов основного компонента. Несмотря на условность, такое деление имеет смысл, поскольку можно установить критический размер включений, соизмеримый с размером кристаллита (или другого надмолекулярного образования) того или другого полимера, подразумевая его природную гетерогенность.

В обоих случаях следует ожидать появления еще одного состояния макромолекул, которое характерно для переходной области на фазовой границе [20, 21]. Следует отметить, что при распределении компонента на уровне кристаллитов, вероятно, такие фазовые границы будут мало отличаться от существующих в чистом полимере, обусловленных наличием аморфной и кристаллических фаз.

Первый тип распределения может сопровождаться общими структурными изменениями [22]. Действительно, изменения такого характера видны на микрофотографиях (рис. 2, а, б), где средний размер «паракристаллических» образований ПЭ уменьшается от 0,8 до 0,3 мкм. Существенно, что при увеличении содержания ПОМ от 0,5 до 1% происходит уменьшение рельефной гетерогенности, о чем можно судить по уменьшению теней, отбрасываемых выступающими участками поверхности (угол оттенения одинаков для всех объектов).

Из рис. 2, б видно, что на изменившемся общем фоне имеется область (показана стрелкой), отличающаяся в морфологическом плане от остальной поверхности, хотя и не имеющая четко сформированной границы. Если исходить из предположения, что идет распределение ПОМ на микроуровне, то это, вероятно, область с повышенным содержанием ПОМ. Лишь при введении 3% ПОМ появляются его включения (рис. 2, в) с четко сформированной границей фазового раздела (показана стрелкой). О составе этой частицы судить трудно. Либо это чистый ПОМ, либо его паракристаллическое образование с локально совмещенным ПЭ [23]. С уверенностью можно констатировать лишь то, что произошел качественный скачок, и появились включения на микроуровне. При дальнейшем увеличении содержания ПОМ происходит постепенное увеличение областей без четких границ и с таковыми, причем ПОМ находится в состоянии дисперсной фазы вплоть до 70%. Это вполне объяснимо, поскольку полимер с более высокой величиной удельной энергии когезии имеет тенденцию к переходу в дисперсную фазу даже при превышении 70% [24, 25].

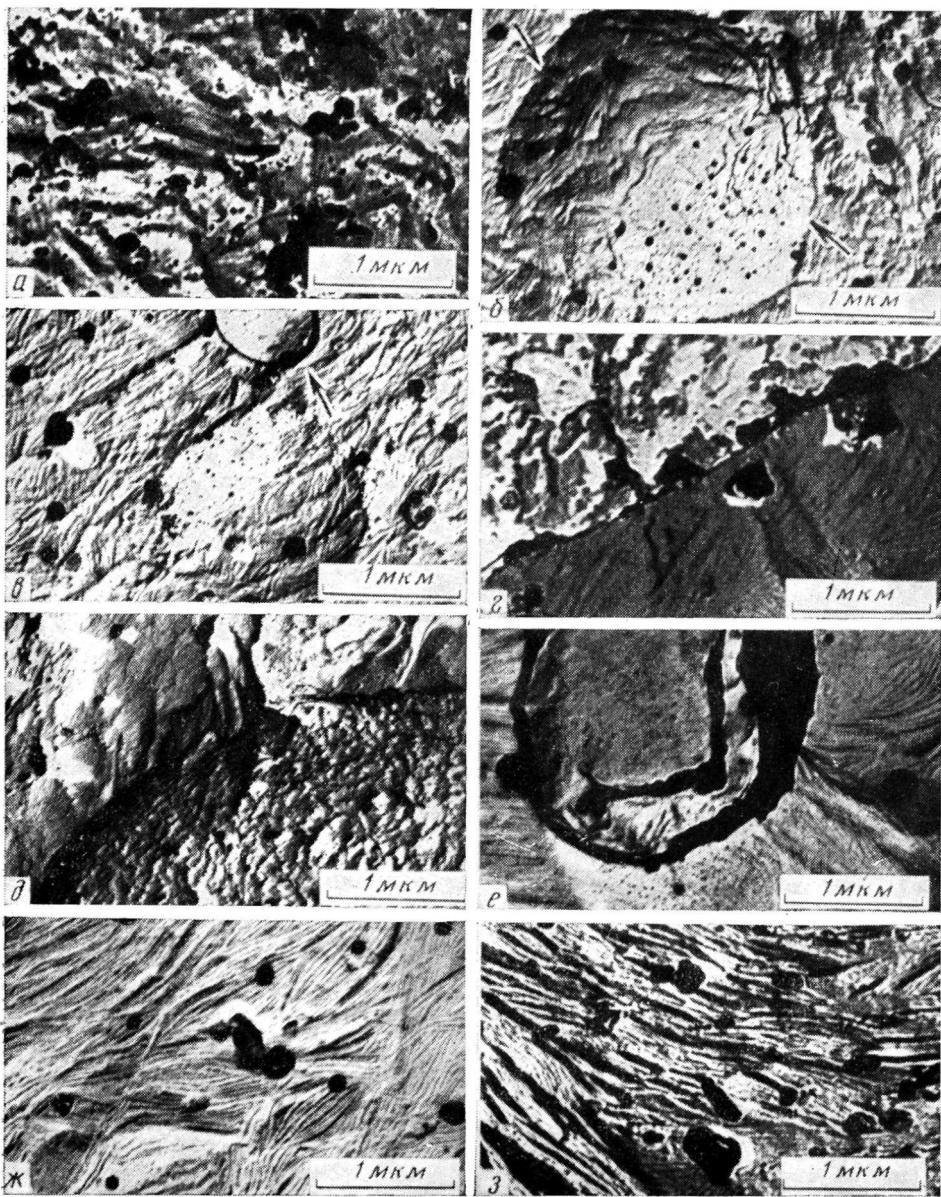


Рис. 2. Микрофотографии платиново-углеродных реплик с поверхности смесей ПЭ — ПОМ, содержащих 100 (а), 98 (б), 97 (в), 20 (г, д); 2 (е); 0,5 (ж) и 0% ПЭ (з)

Дальнейшее увеличение содержания ПОМ приводит к конверсии фаз (рис. 2, г, д). На микрофотографии (рис. 2, г) видна достаточно четкая линия фазового раздела, толщину которой можно оценить в 500–600 Å, хотя это не является однозначным доказательством размеров переходного слоя. Окончательное выделение ПЭ в дисперсную фазу наступает при 15% его содержания в смеси. Как правило, его включения имеют неправильную форму в отличие от ПОМ, для которого характерна сферическая форма включений. Это можно объяснить тем, что включения ПОМ кристаллизуются в расплаве ПЭ, в то время как частицы ПЭ формируются в твердой матрице ПОМ и принимают форму полости, которая к тому

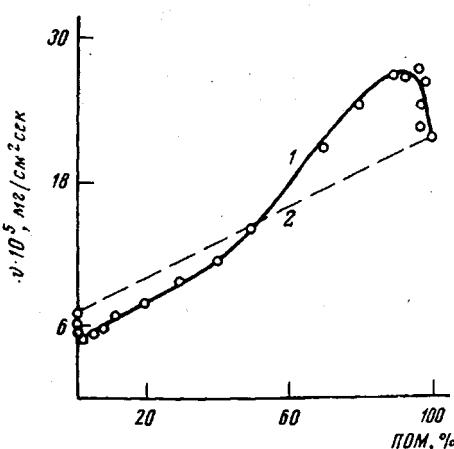


Рис. 3. Зависимость скорости деструкции  $v$  смесей ПЭ — ПОМ в плазме высокочастотного безэлектродного разряда от их состава: 1 — экспериментальная; 2 — расчетная кривые

от химической природы, но и от структурной организации полимера. Поэтому мы сделали попытку использовать эту зависимость в качестве критерия, фиксирующего структурные изменения, имеющие место при смешении полимеров. Иначе говоря, при наличии таких изменений следует ожидать, что скорость деструкции будет отклоняться от аддитивного значения. Действительно, такое отклонение имеет место (рис. 3). В области незначительных добавок ПОМ в ПЭ наблюдается отклонение в меньшую сторону; увеличение содержания ПОМ приводит к исчезновению этой разницы (в области 50%), и последующие образцы композиций имеют все увеличивающееся отклонение в большую сторону. Максимальное значение положительной разницы лежит в области 97% ПОМ, после чего наблюдается резкое падение отклонения.

Если предположить, что наиболее уязвимыми местами для атаки частиц плазмы являются наименее упорядоченные области проходных молекул и разрыхленные [27] граничные слои фазовых разделов, то следует отметить, что введение ПОМ в ПЭ в незначительных количествах приводит к образованию более совершенной (по отношению к чистому ПЭ) надмолекулярной организации. А в области незначительных добавок ПЭ в ПОМ наблюдается обратный эффект, который, вероятно, можно связать с «разрыхляющим» действием ПЭ. Такое объяснение может быть разумным, если учесть, что кристаллизация ПОМ начинается значительно раньше и при формировании надмолекулярной структуры смеси распределенные макромолекулы ПЭ могут затруднить рост структурных элементов ПОМ. Кроме этого, наличие переходных граничных слоев с дефектной организацией макромолекул тоже должно приводить к увеличению скорости деструкции. Процесс деструкции при используемых параметрах плазмы БВР (концентрация электронов  $8 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ , давление  $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ тор}$ , геометрическая скорость прокачки рабочего газа  $100 \text{ л/сек}$ ) локализован в ультраповерхностном слое и проходит без разрушения общей структурной системы ниже удалаемого слоя [28]. При этом возникают превращения, реализация которых зависит от перечисленных ниже факторов.

Скорость разрушения макромолекул, определяемая химической природой полимерных цепей (величиной энергии диссоциации межатомных связей), колеблется в зависимости от физического состояния, т. е. на процесс влияют и силы межмолекулярного взаимодействия. Образование

времени уже сформировалась закончившими свой рост структурными элементами ПОМ.

При уменьшении содержания ПЭ до 1% на микрофотографиях отсутствуют видимые включения (рис. 2, ж). Вероятно, при таких концентрациях его диспергирование идет без образования дисперсной фазы на микроволновом уровне. Как и в случае малых добавок ПОМ в ПЭ, здесь наблюдаются общие структурные изменения. Если чистый ПОМ имеет ламеллярную морфологию (рис. 2, з) с очень резкими «сбросами» (большие тени), то введение до 1% ПЭ заметно меняет картину в сторону сглаживания рельефной неоднородности (рис. 2, ж).

Ранее в работе [26] было показано, что скорость разрушения ультраповерхностных слоев полимера в плазме БВР кислорода зависит не только

прочных межмолекулярных связей возможно лишь при благоприятном расположении взаимодействующих участков макромолекул. Стабилизация разрыва главной цепи часто зависит от способности радикалов разорванных концов к рекомбинации; естественно, что для расположенных в поверхностных и граничных слоях макромолекул имеется меньшая вероятность рекомбинации за счет дополнительных условий, налагаемых силами поверхностного натяжения и возможности выхода из зоны действия когезионных сил. Такую ограниченную вероятность можно перенести и на области паракристаллических нарушений. С точки зрения кинетической теории прочности такие места, обладая внутренними напряжениями, способствуют накоплению флюктуирующей энергии и в значительной мере ослаблены [29].

Таким образом, становится понятным резкое увеличение скорости деструкции в плазме БВР кислорода образцами ПОМ при введении незначительных добавок ПЭ. С одной стороны, нарушается совершенство упаковки макромолекул (снижается кристалличность), с другой — выделение ПЭ в дисперсную fazу приводит к образованию переходных граничных слоев с иным состоянием макромолекул и их агрегатов. По этой же причине эффект понижения скорости деструкции при незначительных добавках ПОМ в ПЭ постепенно теряет силу при увеличении содержания ПОМ.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
АН УССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954.
2. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 159, 1364, 1964.
3. А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., A11, 394, 1969.
4. С. С. Воюцкий, Сб. Гетерогенные полимерные материалы, «Наукова думка», 1973, стр. 3.
5. А. Г. Шварц, В. Н. Динабург, Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами, «Химия», 1972.
6. Г. Н. Буйко, А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1959, № 8, 21.
7. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнов, Докл. АН СССР, 160, 154, 1965.
8. А. Н. Каменский, В. Ф. Мальцев, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., B12, 574, 1970.
9. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злачен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
10. Г. М. Бартенев, Р. С. Конгаров, Высокомолек. соед., 2, 69, 1960.
11. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 44, 1968.
12. Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, 176, 1100, 1967.
13. Ф. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, «Химия», 1968, стр. 452.
14. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
15. H. Wilski, Kolloid.-Z. und Z. für Polymere, 248, 867, 1970; H. Wilski, Makromolek. Chem., 135, 203, 1971.
16. А. Т. Капустинский, Ю. П. Барский, Труды первого совещания по термографии, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 62.
17. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972.
18. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 1905, 1971.
19. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Высокомолек. соед., 4, 1958, 1962.
20. Митэмо Хироси, Токами Хироаки, Кабуси Когану, Chem. High. Polymers Japan, 27, 134, 1970.
21. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 170, 1967.
22. С. И. Слепакова, Р. Н. Хоменко, М. Ш. Танров, Э. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Химич. волокна, 1966, № 6, 6.
23. С. С. Воюцкий, В. А. Вакула, Механика полимеров, 1969, 455.
24. D. Berek, B. Böhmer, D. Laht, Plaste und Kautschuk, 7, 170, 1954.
25. Э. Сираки, Г. Секимото, J. Chem. Soc. Japan, 65, 440, 1962.
26. Е. В. Лебедев, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, № 14, стр. 90.
27. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., A12 1340, 1970.
28. Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев, Высокомолек. соед., A15, 1674, 1973.
29. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, 106, 193, 1972.