

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:539.2

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### МЕТОД ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ ОДНОРОДНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Г. А. Ольшаник*

Предложен метод предельных зависимостей, позволяющий дать количественную характеристику структурной однородности полимерных композиций. Метод применен для характеристики смесей полиэтилена с различными каучуками и АБС-пластика с поликарбонатом.

Термодинамическое равновесие в двухкомпонентных полимерных смесях устанавливается чрезвычайно медленно вследствие их высокой вязкости. Поэтому структура полимерных композиций в основном определяется условиями смешения компонентов. Структурная однородность или структурная совместимость в двухкомпонентных полимерных системах характеризуется различием структуры и свойств реальной композиции и гипотетической смеси абсолютно невзаимодействующих компонентов (предельно неоднородной смеси). Качественная оценка термодинамической совместимости компонентов может основываться на результатах сравнительного исследования структурной однородности различных по составу смесей двух или нескольких полимеров, полученных в идентичных условиях смешения [2, 3]. Однако между понятиями термодинамической и структурной совместимости существуют принципиальные различия, что не всегда учитывалось при изучении структуры полимерных композиций (например, [4–9]).

Проблема количественной оценки структурной однородности смесей наиболее полно решается сопоставлением экспериментальных зависимостей свойство – состав или структура – состав для реальной композиции и предельных – для неоднородной и однородной (молекулярно-дисперсной) смесей [2, 3]. Тогда структурную совместимость компонентов можно количественно охарактеризовать величиной

$$\epsilon = \frac{A - A_1}{A_2 - A_1}, \quad (1)$$

где  $A$  – значение некоторого параметра структуры или какого-либо структурно-чувствительного свойства реальной композиции;  $A_1$  и  $A_2$  – теоретические значения этого параметра соответственно для предельных неоднородной и однородной смесей полимеров того же состава.

Для оценки гомогенности системы на надмолекулярном уровне можно ввести другую количественную характеристику структурной однородности каждого из компонентов композиции

$$\mu = 1/B, \quad (2)$$

где  $B$  – средний линейный размер микрогомогенных областей.

В данной работе рассмотрены принципы количественной оценки структурной совместимости полимеров по данным рентгеноструктурного и термомеханического анализов, оптической микроскопии и результатам изучения прочностных свойств смесей. Предлагаемый метод не рассматривает в деталях межфазного взаимодействия компонентов смеси, однако он не противоречит представлениям о «промежуточном слое», образованном взаимодиффузией сегментов макромолекул полимеров или другим взаимодействием.

**Определение структурной совместимости кристаллизующегося и аморфного компонентов.** Степень кристалличности предельно неоднородной смеси кристаллизующейся и аморфного компонентов  $\omega_1$ , определенная методом рентгеноструктурного анализа, пропорциональна весовой доле кристаллизующегося компонента  $w$

$$\omega_1 = \omega_w = w \quad (3)$$

Чем более однородна смесь, тем более затруднен процесс кристаллизации и тем меньшее значение  $\omega$ . Предположим, что механизм снижения степени кристалличности однородной композиции такой же, как механизм понижения степени кристалличности сополимера. Тогда степень кристалличности предельно однородной смеси можно рассчитать аналогично степени кристалличности статистического сополимера. Теория кристаллизации сополимеров, развитая в работах [10, 11], приводит к соотношению

$$\omega_2 = \beta(1-x)^2 x^\zeta \left\{ \frac{x}{(1-x)^2} - \frac{e^{-\theta}}{(1-e^{-\theta})^2} + \frac{\zeta}{1-x} - \frac{\zeta}{1-e^{-\theta}} \right\}, \quad (4)$$

где  $\beta$  – коэффициент, учитывающий кинетические ограничения кристаллизации,  $\beta \approx 0,6$ ;  $x$  – мольная доля «кристаллизующихся» звеньев.

$$\zeta = \left\{ \frac{2\sigma}{RT} - 2 \ln \frac{1-x}{1-e^{-\theta}} \right\} / (\theta + \ln x) \quad (5)$$

$$\theta = \frac{\Delta H_0}{R} (1-2,5 \sqrt{1-x}) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (6)$$

где  $\sigma$  – поверхностная свободная энергия, отнесенная к молю звеньев, расположенных на концах кристаллитов;  $\Delta H_0$  и  $T_0$  – мольная теплота плавления и температура плавления кристаллитов соответственно. Формула (4) справедлива при  $x > 0,95$ .

Зависимости  $\omega = \omega(\omega)$ , выражаемые формулами (3) и (4), являются предельными. Экспериментальную зависимость  $\omega = \omega(\omega)$  можно определить по данным рентгеноструктурного анализа [2, 3]. Степень структурной совместимости компонентов для значений  $x > 0,95$  рассчитывается по формуле (1) при сопоставлении экспериментальных данных с предельными зависимостями (3) и (4).

Такой расчёт дает для смесей ПЭ с различными каучуками при  $\omega = 0,952$  и  $20^\circ$  [2, 3]  $\varepsilon = 0,6$  (смесь ПЭ – СКД),  $\varepsilon = 0,7$  (смесь ПЭ – СКБ),  $\varepsilon = 0,8$  (смесь ПЭ – СКБ-30),  $\varepsilon = 0,1$  (смесь ПЭ – бутилкаучук). Последняя композиция, таким образом, по сравнению с тремя другими оказывается менее структурно однородной.

Уровень структурной совместимости, характеризуемый значением  $\mu$  (см. формулу (2)), для тех же смесей можно определить по данным рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии. Средние размеры кристаллитов ПЭ при добавлении каучуков остаются прежними ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), в то время как более крупные элементы структуры – сферолиты – претерпевают изменения в пределах единиц – десятков микрон [4, 9]. Следовательно, величина уровня структурной совместимости находится в интервале [ $\text{cm}^{-1}$ ]  $10^4 < \mu_{\text{ПЭ}} < 10^6$ .

**Определение степени структурной совместимости аморфных стеклообразных компонентов.** В молекулярной теории прочности аморфных стеклообразных полимеров, развитой в работах [12, 13], разрушение рассматривается как результат накопления в нагруженном образце элементарных разрушений – разрывов макромолекулярных цепей. Если использовать эти теоретические представления для описания закономерностей, наблюдавшихся при испытаниях полимерных образцов на разрывных машинах, можно получить следующие выражения для предела вынужденной высокоэластичности предельно неоднородной  $\sigma_1$  и предельно однородной  $\sigma_2$  смесей:

$$\sigma_1 = \frac{1}{a} \sigma_1^0 v^{2/3} - \frac{2}{3a} \frac{N_1^0 v^{2/3} \left( \frac{\sigma_1^0}{N_1^0} - \frac{\sigma_2^0}{N_2^0} \right)}{\ln N_2^0 / N_1^0} \ln v \quad (\text{при } v < v_u) \quad (7)$$

$$\sigma_1 = \frac{1}{a} \sigma_2^0 (1-v)^{2/3} - \frac{2}{3a} \frac{N_2^0 (1-v)^{2/3} \left( \frac{\sigma_1^0}{N_1^0} - \frac{\sigma_2^0}{N_2^0} \right)}{\ln N_2^0 / N_1^0} \ln (1-v) \quad (\text{при } v > v_u) \quad (8)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1^0}{N_1^0} (N_1 + N_2) - \frac{(N_1 + N_2) \left( \frac{\sigma_1^0}{N_1^0} - \frac{\sigma_2^0}{N_2^0} \right)}{\ln N_2^0 / N_1^0} \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1^0}, \quad (9)$$

где  $\sigma_i^0$  – предел вынужденной высокоэластичности  $i$ -го компонента;  $N_i^0$  – число связей, приходящихся на единицу площади сечения образца, приготовленного из  $i$ -го компонента;  $N_i$  – число связей  $i$ -го компонента, приходящихся на единицу площади сечения образца, приготовленного из смеси;  $v$  – объемная доля первого компонента смеси;  $v_u$  – объемная доля первого компонента, соответствующая точке ин-

версии фаз;  $a \approx 1,5$  – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние первичных дефектов на предел вынужденной высокомодульности.

Значения  $N_i^0$  и  $(N_1 + N_2)$  рассчитываются по формулам:

$$N_i^0 = \left( \frac{\rho_i N_A c_i}{3M_i} \right)^{2/3} \quad (10)$$

$$N_1 + N_2 = \left[ \frac{\rho_1 N_A c_1 v}{3M_1} + \frac{\rho_2 N_A c_2 (1-v)}{3M_2} \right]^{2/3}, \quad (11)$$

где  $\rho_i$  и  $M_i$  – плотность и молекулярная масса мономерного звена  $i$ -го компонента соответственно;  $c_i$  – число связей в мономерном звене  $i$ -го компонента, входящих в основную цепь;  $N_A$  – число Авогadro.

Зависимости  $v=v(v)$  (7) – (9) являются предельными; сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными зависимостями позволяет определить степень структурной совместимости компонентов смеси.

Значение  $v$  можно определить также по температуре стеклования смеси  $T_c$ . Для предельно неоднородной композиции должны наблюдаться две температуры стеклования, совпадающие с температурами стеклования отдельных компонентов  $T_{c_1}^0$  и  $T_{c_2}^0$ . Температуру стеклования предельно однородной смеси  $T_{c_2}$  можно рассчитать, исходя из предположения об аддитивности удельного объема.

Допустим, что удельный объем стеклообразного полимера линейно возрастает с температурой

$$V = V_0(1 + \alpha_c T), \quad (12)$$

а зависимость  $V=V(T)$  для каучукоподобного полимера имеет вид:

$$V = V_c [1 + \alpha_f (T - T_c)], \quad (13)$$

где  $\alpha_c$  и  $\alpha_f$  – термические коэффициенты объемного расширения стеклообразного и каучукоподобного полимера соответственно;  $V_0$  – удельный занятый объем;  $V_c$  – удельный объем при температуре стеклования. По Ферри [14]

$$V_c = \frac{V_0}{1 - f_c} \approx V_0(1 + f_c), \quad (14)$$

где  $f_c$  – критическая доля свободного объема, обычно принимаемая равной 0,025.

Пусть в однородной смеси весовая доля компонента с меньшей температурой стеклования  $T_{c_1}^0$  равна  $w$ . Тогда при условии аддитивности удельного объема

$$\begin{aligned} & [V_{01}^0 w + V_{02}^0 (1-w)](1+f_c) = \\ & = w V_{01}^0 (1+f_c) [1 + \alpha_{f_1}^0 (T_{c_2} - T_{c_1}^0)] + (1-w) V_{02}^0 (1 + \alpha_{c_2} T_{c_2}) \end{aligned} \quad (15)$$

Отсюда следует, что

$$T_{c_2} = \frac{w(T_{c_1}^0 - kT_{c_2}^0) + kT_{c_1}^0}{w(1-k) + k}, \quad (16)$$

где

$$k = \frac{V_{02}^0 \alpha_{c_2}^0}{V_{01}^0 \alpha_{f_1}^0} \approx 0,5 \quad (17)$$

(Если принять  $V_{02}^0 \approx V_{01}^0$  и  $\alpha_c$  в среднем в 2 раза больше, чем  $\alpha_f$  по данным [15].)

Зависимость  $T_{c_2}=f(w)$  (16) совпадает с эмпирической зависимостью для статистических сополимеров [15]. Поскольку структура предельно однородной смеси близка к структуре статистического сополимера (с точки зрения расположения мономерных звеньев в пространстве), можно считать экспериментально доказанной справедливость выражения (16).

В соответствии с формулой (1) степень структурной совместимости равна

$$\varepsilon = \frac{T_c - T_{c_1}^0}{T_{c_2} - T_{c_1}^0} \quad (\text{при } w < w_u) \quad (18)$$

$$\varepsilon = \frac{T_c - T_{c_2}^0}{T_{c_2} - T_{c_1}^0} \quad (\text{при } w > w_u), \quad (19)$$

где  $w_u$  – весовая доля первого компонента, соответствующая точке инверсии фаз;  $T_{c_2}$  – рассчитывается по формулам (16) и (17). Значения температур стеклования поликарбоната (ПК), АБС-пластика, содержащего вес.%: стирола 11,  $\alpha$ -метилстирола 54, акрилонитрила 23, бутадиена 12 (СТАН) и их смесей, приготовленных при 190° в течение 5 мин., были определены термомеханическим методом [2, 3]. Полученные ре-

зультаты (табл. 1) показывают, что с уменьшением содержания ПК структурная однородность смесей резко падает (от  $\varepsilon=1$  при  $w=0,6$ , до  $\varepsilon=0$  при  $w=0,8$ ). При весовом содержании СТАН в смеси  $w=0,7$  степень структурной совместимости компонентов  $\varepsilon=0,6$ .

Структурная однородность композиций СТАН+ПК определялась также по результатам измерения предела вынужденной высокозластичности СТАН, ПК и их смесей. Измерения были выполнены на разрывной машине (фирма «Zwick») при скорости пе-

Таблица 1

Температуры стеклования композиций СТАН и ПК

Образец	$w$	$T_c, \pm 1^\circ\text{C}$	$T_{c_2}$	$\varepsilon$
СТАН	1,00	116	—	—
СТАН+ПК	0,95	116	117	0
»	0,90	116	119	0
»	0,80	116	121	0
»	0,70	121	124	0,6
»	0,60	127	127	1,0
»	0,40	136	134	1,0
»	0,20	145	143	1,0
ПК	0	154	—	—

Таблица 2

Предел вынужденной высокозластичности композиций СТАН и ПК

Образец	$w$	Предел вынужденной высокозластичности, $\text{kG}/\text{cm}^2$			$\varepsilon$
		$\sigma \pm 10$	$\sigma_2$	$\sigma_1$	
СТАН	1,0	400	—	—	—
СТАН+ +ПК	0,9	390	430	260	0,8
»	0,8	410	455	250	0,8
»	0,7	460	475	241	0,9
»	0,6	500	498	—	1,0
»	0,4	520	530	—	1,0
ПК	0	580	—	—	—

ремещения подвижного зажима 5 мм/мин. Использовались образцы в виде лопаток с длиной рабочей части 20 мм, толщиной 0,25–0,40 мм, шириной 4,65 мм. Экспериментальные данные и значения  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , рассчитанные по формулам (7) и (9), представлены в табл. 2, они коррелируют с данными табл. 1. Более низкие значения величины  $\varepsilon$ , полученные методом измерения температур стеклования, объясняются, очевидно, повышенной чувствительностью термомеханического метода к неоднородностям малого размера. Термомеханический метод применен для изучения структурной совместимости при размерах микрогомогенных областей порядка 100 Å. Таким образом, при  $w < 0,6 \mu_{\text{стан}} > 10^6 \text{ см}^{-1}$ , при  $w > 0,8 \mu_{\text{стан}} = 10^6 \text{ см}^{-1}$ .

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластиполимер»

Поступила в редакцию  
21 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., A13, 395, 1971.
2. Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова, И. В. Курбатова, Высокомолек. соед., A14, 1652, 1972.
3. Е. Л. Виноградов, И. В. Курбатова, М. А. Мартынов, Н. А. Сибирякова, Пласт. массы, 1972, № 7, 24.
4. М. А. Мартынов, В. М. Южин, А. И. Малушин, Г. Ф. Ткаченко, Пласт. массы, 1965, № 10, 6.
5. В. М. Южин, И. С. Шишкова, М. А. Мартынов, Р. И. Белова, Пласт. массы, 1967, № 4, 10.
6. В. И. Герасимов, И. Н. Кабалинский, Г. Н. Торопцева, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., A10, 2465, 1968.
7. М. П. Зверев, Р. А. Бычков, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., B11, 438, 1969.
8. Р. А. Бычков, Е. Л. Гальперин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., A13, 1156, 1971.
9. Л. Ф. Бенькова, А. Д. Шуляк, М. А. Мартынов, Г. А. Живулин, Г. А. Патрикеев, Пласт. массы, 1972, № 7, 27.
10. J. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 51, 848, 1955.
11. Е. Л. Виноградов, М. А. Мартынов, Т. Н. Сарминская, Е. А. Леоско, Высокомолек. соед., A16, 1599, 1974.
12. F. Bueche, J. Appl. Phys., 28, 784, 1957.
13. F. Bueche, J. Appl. Phys., 29, 1231, 1958.
14. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 261.
15. L. Wood, J. Polymer Sci., 28, 319, 1958.