

УДК 541.64:539.2

**МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ
НАДКРИСТАЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА**

***Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Н. К. Ивченко,
Е. В. Лебедев, Ю. П. Гомза***

В результате исследования морфологии смесей несовместимых полимеров показано, что однородность надмолекулярной структуры, наблюдаемая электронно-микроскопически, не является доказательством совместности на надмолекулярном уровне, а есть только результат слабого оптического контраста. Выявление отдельных морфологических структур в таких системах возможно путем их перевода в ориентированное состояние. Разделение на две четко выраженные фазы в этом случае определенно указывает на отсутствие совместимых надмолекулярных структур. При морфологической несовместимости на границах раздела возникает переходный слой, являющийся характерным признаком морфологически несовместимых полимеров.

Имеется ряд критерииов оценки совместимости полимеров в смесях [1—4], под которой обычно понимают однородность смесей в том или ином смысле. Молекулярная совместимость или взаимная растворимость полимеров чрезвычайно редка. Частным случаем такой растворимости может быть «структурная растворимость» (изоди- и изополиморфизм [3, 5]), т. е. образование общей кристаллографической системы.

В морфологическом же плане под совместимостью понимается отсутствие четких границ раздела между компонентами, т. е. образование совместных структур на том более грубом уровне, где элементами выступают не отдельные макромолекулы, а простейшие надмолекулярные образования — кристаллит (трехмерное образование макромолекул или их сегментов с реализацией дальнего порядка в расположении осей цепных молекул) и элементарная глобула (такое же трехмерное образование, но с реализацией только ближнего порядка); как правило, это элементы размером порядка 100 Å [6]. В свою очередь, более крупные морфологические формы — ламели, паракристаллы, макрофибриллы и макроглобулы — можно рассматривать в качестве образований, структура которых описывается взаиморасположением или взаимосвязью элементарных глобул и кристаллитов.

При смешении нерастворимых полимеров возникает микрогетерогенная система, в которой когезионное взаимодействие компонентов, локализованное по границам раздела и в переходных слоях, если таковые имеются, отличается по величине от энергии когезии для чистых компонентов. С этой точки зрения плодотворным является рассмотрение таких систем по аналогии с наполненными полимерами [7]. Один из компонентов смеси может рассматриваться как наполнитель, оказывающий влияние на свойства другого. При этом могут иметь место диффузионные процессы в пограничных слоях [8]. Если для случая наполнения полимеров минеральными наполнителями свойства системы во многом определяются долей полимера, находящегося в пограничном слое [9], то в случае наполнения полимера

К статье Ю. Л. Липатова и др., к стр. 1862

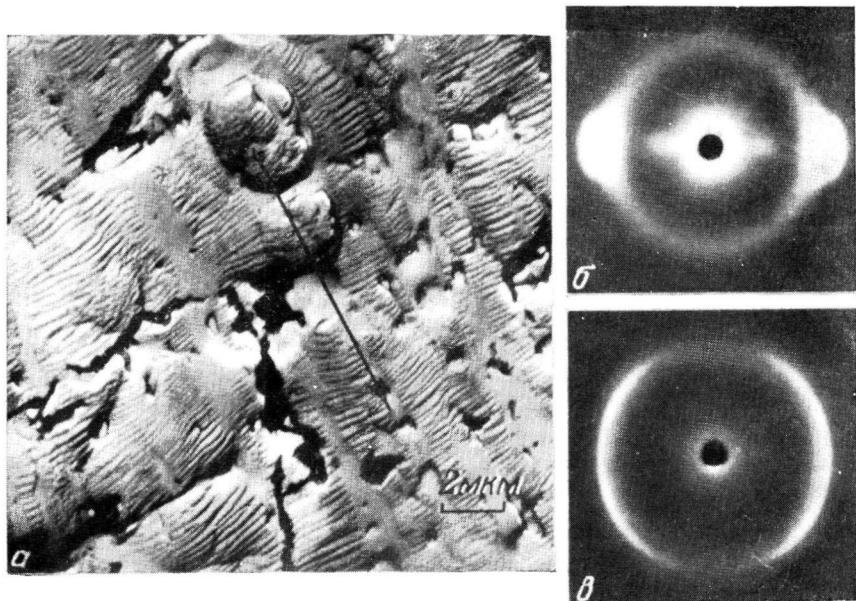


Рис. 3. Разориентация надкристаллитных образований по отношению к текстуре (а). Рентгенограммы приведены для напряженного (б) и отрелаксированного образцов (с)

полимерным наполнителем, следует учитывать особое поведение граничных слоев. В первом случае мы имеем одну переходную граничную область, во втором — две. Если один из компонентов системы кристаллизуется, то в зависимости от условий кристаллизации в расплаве полимера, служащего связующим, в граничных слоях будут возникать различные по характеру образования, отличающиеся от таковых в объеме компонентов, т. е. возникает дополнительная морфологическая неоднородность.

Цель данной работы — изучение морфологии двухкомпонентных смесей, полученных из расплава. При этом, исходя из изложенного выше, в качестве критерия оценки однородности было выбрано изменение четкости оптического контраста между структурными составляющими смесей.

Исходными компонентами смесей были: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), капрон, переосажденный в муравьиной кислоте, блок-сополимер стирола с дивинил-каучуком, содержащий 30% связанного стирола (ДСТ-30), и эмульсионный полистирол.

Получение бинарных смесей ПЭНП с ДСТ-30 осуществляли на вальцах при 140–150° в течение 15 мин. Смеси капрона и ПЭНП с ПС получали в экструдере при 220–230° при соотношении компонентов 1 : 1.

Морфологию смесей изучали с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100В по известной методике [10]. Направление оттенения при репликации совпадало с направлением ориентационной вытяжки. Углы оттенения и толщина напыляемого углеродного слоя сохранялись одинаковыми.

Очень часто анализ морфологических картин неориентированных кристаллических и аморфных полимеров и их смесей затруднен отсутствием четких канонических структурных признаков (сферолиты, ламели и т. д.), поэтому для выяснения вопроса о том, существует ли в исследуемых смесях однородность на надмолекулярном уровне, мы применили метод, основанный на переводе смесей в ориентированное состояние. Если совместные надмолекулярные структуры образуются, то смесь при этом деформируется как одно целое, если же система двухфазна, то ориентация будет способствовать расслоению на фазы из-за различных свойств полимеров. Таким образом, перевод в ориентированное состояние может способствовать идентификации структур компонентов.

Исходная неориентированная смесь состоит из крупных макроглобулярных областей, располагающихся на фоне мелкоглобулярных (рис. 1). При вытяжке макроглобулярные образования постепенно вытягиваются в направлении ориентации и перестраиваются в макрофибриллы, тонкая структура которых представляется в виде ламелярных слоев (рис. 2, а—в), расположенных ортогонально направлению вытяжки.

Как видно из рис. 1, 2, имеется возможность разделения областей преимущественно кристаллического или аморфного компонентов смеси. Как и в случае смеси полиамида с ПС, по морфологическому снимку неориентированной смеси ПЭНП с ДСТ-30 (рис. 1, б) нельзя достаточно четко судить о распределении компонентов. При ориентационной вытяжке этой смеси становятся четко видны области преимущественно кристаллического или аморфного компонентов (рис. 2, в). Кроме того, как видно из рис. 2, в, введение аморфного полимера оказывает существенное влияние на ламелярную слоевую структуру, характерную для ориентированного состояния чистого полиэтилена (рис. 2, г). С увеличением процентного содержания аморфного компонента смеси происходит сглаживание оптического контраста, что, по нашему мнению, связано с заполнением аморфных прослоек кристаллического компонента вторым, аморфным компонентом, с образованием двухсторонних переходных слоев. Одновременно при увеличении концентрации аморфного компонента (ДСТ-30) разориентация надкристаллитных образований по отношению к текстуре (рис. 3, а) становится более заметной. Рентгенограммы напряженного (рис. 3, б) и отрелаксированного (рис. 3, в) образцов свидетельствуют о большей степени разориентации кристаллитов отрелаксированной смеси, что соответственно отразилось и

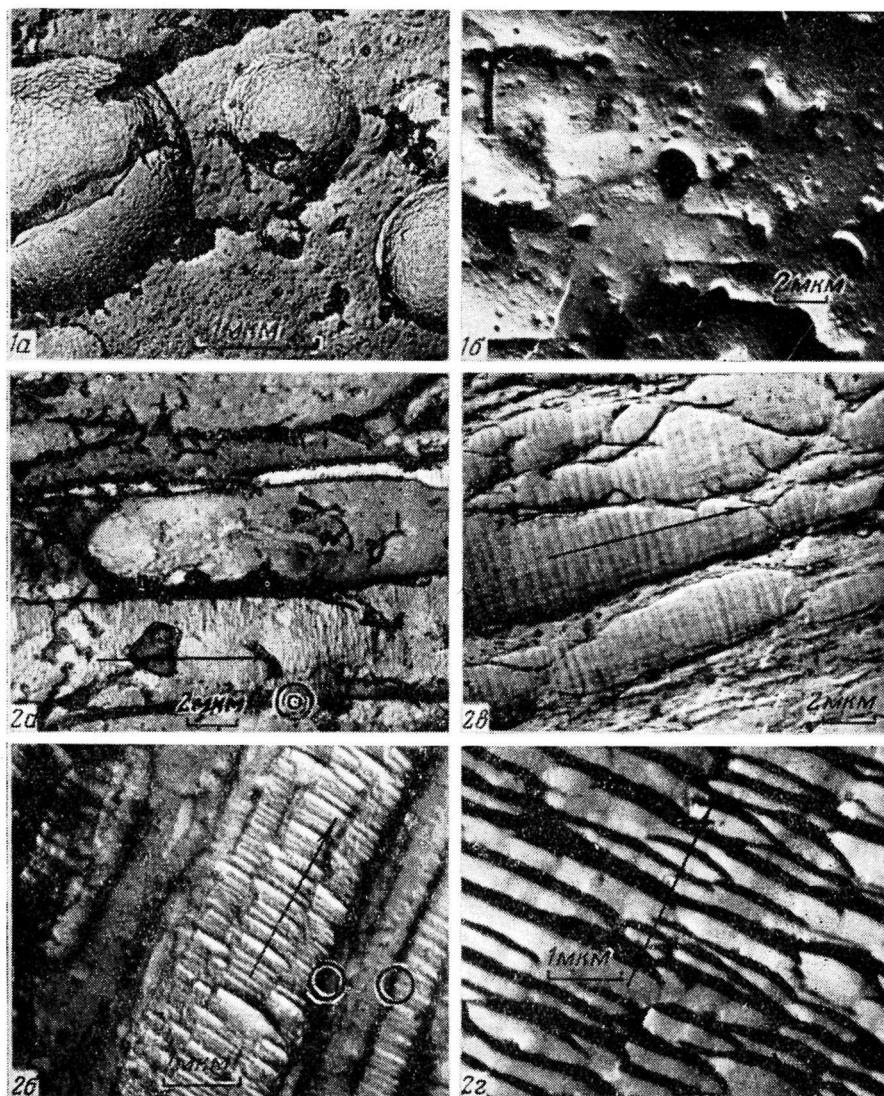


Рис. 1. Исходное состояние смеси капрона с ПС (а) и ПЭ с ДСТ-30 (б)

Рис. 2. Изменение морфологии при деформации смеси капрона с ПС на 400 (а) и 500% (б); смеси ПЭ с ДСТ-30 на 300 (в) и полиэтилена на 300% (г)

на морфологической картине: только часть макрофибрилл ориентирована параллельно текстуре (показано стрелками, см. вклейку к стр. 1803).

На приведенных морфологических картинах мы видим, что, хотя грубое разделение областей с преимущественным присутствием того или иного компонента очевидно, имеются переходные области между макрофибриллами кристаллического компонента смеси и аморфными участками другого компонента (рис. 2, а, б, отмечено кружком), где ламелярная организация первого компонента постепенно переходит в глобулярную второго. Кроме того, сглаживание (уменьшение) оптического контраста внутри фибрилл (ср. рис. 2, в и г) является очевидным результатом того, что в самих фибрилах межмолекулярное когезионное взаимодействие по плоскостям [00L] осуществляется посредством межламелярных аморфных прослоек с участием второго компонента.

Следует допустить непосредственное когезионное взаимодействие и между кристаллитами ламелей и макромолекулами аморфной составляющей смеси. В области проходных молекул доля свободного объема больше, чем в области кристаллических образований. Полагаем, что возможно заполнение этих областей молекулами аморфной составляющей (т. е. молекулами второго компонента смеси), что приводит к сглаживанию оптического контраста. Это подтверждается тем, что усиления оптического контраста в подобной ситуации можно достигнуть селективным (растворитель не должен воздействовать на первый компонент) вымыванием аморфного (второго) компонента из областей проходных молекул первого компонента.

В рассматриваемых выше случаях, вероятно, осуществляется взаимное влияние границ раздела на процессы структурообразования в каждом из компонентов смеси. Как и в случае наполнения минеральным наполнителем, подвижность молекул аморфного компонента в пограничном слое вблизи поверхности кристаллического полимерного наполнителя будет в значительной степени подавлена [11], что приведет к появлению более рыхлых образований вблизи его поверхности. В свою очередь кристаллический компонент также может претерпевать изменения в результате перехода в пограничные слои все большего количества макромолекул. Свойство полимерной композиции будет определяться, по-видимому, соотношением количеств соответствующих компонентов в пограничных слоях и в объеме, как это наблюдалось и для минеральных наполнителей [12].

Таким образом, морфологическая однородность, наблюдаемая электронно-микроскопически, не является доказательством появления совместных надмолекулярных образований, а есть только результат слабого оптического контраста, обусловленного наличием переходного слоя на границе раздела компонентов.

Четкое проявление отдельных компонентов и их морфологических элементов в таких системах возможно путем их перевода в ориентированное состояние. Разделение на две четко выраженные фазы в этом случае определенно указывает на отсутствие совместных надмолекулярных структур.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
13 VI 1973:

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
2. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953, p. 410.
3. G. Natta, G. Allegra, J. W. Bassi, D. Stanesi, G. Caporiccio, E. Torti, J. Polymer Sci., A8, 4263, 1965.
4. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 310.
5. Е. Л. Гальперин, Р. А. Бычков, Высокомолек. соед., Б14, 905, 1972.
6. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1974, стр. 95.
7. Ю. С. Липатов, Тезисы доклада на Всесоюзной научно-технической конференции «Композиционные полимерные материалы и их применение», Гомель, 1972.
8. С. С. Войцкий, В. Г. Раевский, С. М. Яннатинская, Докл. АН СССР, 150, 1296, 1963.
9. Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А14, 1643, 1972.
10. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А13, 1905, 1971.
11. Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, В. И. Ватаманюк, З. Л. Новицкий, Докл. АН СССР, 212, 925, 1973.
12. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Высокомолек. соед., А12, 1340, 1970.