

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 11

УДК 541.64:539.3

СОВМЕСТНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ
С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин

Получены двойные ориентированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярного органического вещества. Образцы представляют собой смесь ориентированных кристаллов обоих компонентов, образующих две независимые текстуры с одной осью. Одна текстура состоит из кристаллитов полимера, другая — из кристаллов низкомолекулярного вещества. Полимерные кристаллы во всех случаях образовывали аксиальную текстуру. Кристаллы низкомолекулярного составляющего могли ориентироваться как в виде аксиальной, так и в плоскостной текстуре. Двойные текстуры получаются при определенном составе смеси и прессовании при T_p выше точки плавления полимера. Ориентированные системы получены для пар: ферроцен — ПЭ, антрацен — ПЭ, ферроцен — ПОЭ, ϵ -каапролактам — ПОЭ, нафтилин — ПОЭ, ферроцен — ПОМ и антрацен — ПП. Для смесей дициандиамид — ПЭ, пентаэритрит — ПЭ, мочевина — ПЭ, пентаэритрит — ПОЭ, мочевина — ПОЭ и гидрохинон — ПЭ не удалось добиться ориентации низкомолекулярного компонента одновременно с ориентацией полимера. Изучение температурного поведения компонентов в смеси показало, что совместная ориентация наблюдается в таких парах, где при прессовании низкомолекулярное вещество растворяется в расплаве полимера, а затем при охлаждении оба компонента кристаллизуются одновременно, хотя и независимо друг от друга.

Растяжение кристаллических полимеров приводит к ориентации кристаллитов и возникновению определенной кристаллической текстуры. Как известно, наиболее частым случаем является образование аксиальной текстуры кристаллов, которая характеризуется тем, что одна и та же ось всех кристаллов направлена вдоль оси текстуры. В поликристаллических низкомолекулярных веществах также возможно образование текстур. Чаще всего текстуры образуются при растяжении или прокатке металлических проволок или фольги.

В связи с изучением структуры и свойств композиционных материалов большой интерес представляет вопрос об ориентации различных компонентов при растяжении смесей, состоящих из полимеров и низкомолекулярных кристаллических веществ. Ряд рентгенограмм, характеризующих совместную ориентацию ПЭ и парафинов, приведены в работе [1].

В настоящей работе мы опишем эксперименты по совместной ориентации ряда кристаллических полимеров с органическими и элементоорганическими соединениями [2]. Как выяснилось в процессе работы, ориентация низкомолекулярных веществ тесно связана с другим явлением — предварительным растворением этих веществ в расплавах полимеров. Поэтому в работе приведены также некоторые данные, характеризующие растворение и кристаллизацию низкомолекулярных веществ в полимерах.

Смеси полимеров с низкомолекулярными веществами готовили следующим образом. Порошки обоих компонентов вначале тщательно перемешивали, а затем прессовали при давлении 100–150 ат и различных температурах T_p . Растяжение спрессованных образцов производили с небольшой скоростью $v=20$ мм/час также при различных температурах T_p . Состав всех смесей будем характеризовать числом весовых частей низкомолекулярного вещества на 100 вес. ч. полимера.

Рентгенограммы и дифрактограммы были получены на аппаратах УРС-55 и ДРОН-1. Дифрактограммы при повышенных температурах снимали с помощью температурной приставки ГПВТ-1500, установленной на дифрактометре ДРОН-1. Образцы в случае температурных съемок находились в запаянных капиллярах диаметром 1–1,5 мм. Конструкция держателя приставки ГПВТ-1500 была изменена, поскольку съемки капилляров со смесями производили способом «на просвет». При температурных съемках температуру образцов повышали медленно и перед съемкой выдерживали при данной температуре не менее чем в течение 30 мин. Точность определения температуры $\pm 2^\circ$.

Двойные ориентированные системы. Рассмотрим в качестве примера ориентацию ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ совместно с ПЭ и другими полимерами. Наиболее характерная ориентация ферроцена получается для смеси с ПЭ высокой плотности. Если приготовить смесь ПЭ с 20 вес. ч. ферроцена и обработать ее при условии $T_n=140^\circ$ и $T_p=100^\circ$, то получится двойная система, в которой оба компонента достаточно хорошо ориентированы. На рис. 1, а приведена рентгенограмма этой смеси после прессования до растяжения, затем рентгенограммы образцов с различной степенью деформации (рис. 1, б, в). На рис. 1, так же как и на других рисунках, для того чтобы лучше различить рефлексы, относящиеся к полимерам и к низкомолекулярным веществам, индексы полимерных рефлексов подчеркнуты снизу. Как видно из рис. 1, а, после прессования получается изотропная система, состоящая из смеси кристаллического ферроцена с ПЭ. На рентгенограмме (рис. 1, а) три внутренних кольца принадлежат ферроцену, два наружных, более сильных кольца, получены от ПЭ. В процессе растяжения происходит практически одновременная ориентация как ПЭ, так и ферроцена. Максимально ориентированный образец (рис. 1, в) представляет собой как бы двойную текстуру. Одна текстура состоит из кристаллитов ПЭ, а другая – из кристаллов ферроцена. Съемки рентгенограмм при различных поворотах ориентированного образца вокруг оси текстуры показали, что все рентгенограммы практически одинаковы. Отсюда следует, что кристаллы ферроцена, так же как и кристаллиты ПЭ, образуют аксиальную текстуру, ось которой параллельна направлению растяжений. Оба компонента смеси кристаллизуются независимо друг от друга. Это следует из того факта, что положения линий ПЭ и ферроцена на рентгенограммах ориентированной смеси мало отличаются от соответствующих величин, характерных для чистых компонентов. Межплоскостные расстояния и, соответственно, параметры элементарных ячеек ПЭ и ферроцена в смеси увеличиваются в среднем на 0,05 Å. Процесс совместной ориентации этой смеси может быть повторен неоднократно. При усадке или плавлении ориентированного образца исчезает ориентация обеих компонент, при повторном растяжении возникает та же двойная текстура.

Была проверена зависимость степени ориентации смеси от условий получения образца. Изменения T_n в пределах от 140° до 220° практически не изменили характера двойной текстуры. При $T_n < 140^\circ$ не удавалось получить монолитного образца; более существенно влияет T_p . Из рис. 1, в, г, на котором приведены рентгенограммы образцов при различных T_p , видно, что при $T_p=60^\circ$ ферроцен почти не ориентирован (рис. 1, г), и только при $T_p=100^\circ$ получается достаточно четкая текстура ферроцена (рис. 1, в) (см. вклейку стр. 2528).

Ориентация матрицы ПЭ в этих случаях достаточно хорошая. Аналогичный эффект наблюдался и в смесях ферроцена с полиоксиэтиленом (ПОЭ), растянутых при $T_p=20$ и 60° . ПОЭ на обеих рентгенограммах оказался хорошо ориентированным, а ферроцен при $T_p=20^\circ$ оставался полностью изотропным и ориентировался только при $T_p=60^\circ$.

Таким образом, из этих примеров следует, что изменение температуры растяжения в определенных пределах может влиять на ориентацию только низкомолекулярной компоненты, в то время как ориентация полимера остается без изменения.

Увеличение содержания ферроцена в смеси до 30 вес. ч. ничего не ме-

няет в характере двойной текстуры кроме того, что рефлексы ферроцена становятся более интенсивными по сравнению с рефлексами ПЭ. Смеси с содержанием ферроцена 50 вес. ч. и более не удается ориентировать из-за разрыва образцов.

На рис. 2, а приведена рентгенограмма ориентированной смеси ферроцена с полиоксиметиленом (ПОМ). Во всех случаях расположение рефлексов ферроцена на рентгенограммах двойных текстур одинаково, т. е. характер текстуры кристаллов ферроцена в данном случае не зависит от типа полимера (см. вклейку к стр. 2529).

Хорошо ориентируется ферроцен и в смеси с ПП. Достаточно четкая двойная текстура получается при условии, если $T_a=180^\circ$ и $T_p=150^\circ$.

Помимо ферроцена ориентированные двойные системы были получены для ряда полимеров с антраценом (рис. 2, б), нафталином, ϵ -капролактамом. Так же как и для ферроцена с ПЭ, хорошая ориентация низкомолекулярного вещества в основном определяется величиной T_p , хотя в случае антрацена с ПЭ прессование при $T_a=190^\circ$ дало заметно лучшую ориентацию, чем при $T_a=140^\circ$. Во всех случаях величины T_a были несколько выше температуры плавления полимера. Для каждой пары наблюдаются также максимальная концентрация низкомолекулярного компонента, выше которой смесь не удавалось ориентировать.

Новый тип текстуры был получен в ориентированной системе антрацен — ПП и нафталин — ПОЭ. Из рентгенограммы нафталин — ПОЭ (рис. 2, в) видно, что из рефлексов нафталина ориентированным оказался лишь один рефлекс 002, находящийся на экваторе рентгенограммы. Все остальные рефлексы практически не ориентированы. Это означает, что ориентированы лишь плоскости 002, которые во всех кристаллах нафталина расположены параллельно оси текстуры полимера. Повороты же этих плоскостей вокруг нормалей к ним и, соответственно, повороты кристаллов нафталина, связанных с этими плоскостями, совершенно произвольны, что и приводит к дезориентации остальных рефлексов на рентгенограмме. Такого рода плоскостная текстура особенно характерна для ориентации веществ с пластинчатым строением кристаллов, таких, как графит или дисульфид молибдена. Для сравнения на рис. 2, г приведена рентгенограмма ориентированной смеси ПЭ с MoS_2 . Из всех рефлексов MoS_2 ориентирован только один — 002, находящийся также на экваторе текстур-рентгенограммы (рис. 2, г). Это означает ориентацию плоскостей 002, по которым кристаллы MoS_2 легко раскалываются вдоль оси текстуры и одновременно производится произвольный поворот этих плоскостей вокруг оси текстуры и вокруг нормалей к плоскостям.

Плоскостную текстуру нафталина и антрацена, так же как и дисульфида молибдена в смесях с ориентированными полимерами, можно представить себе как результат расположения векторов [002] в плоскости, перпендикулярной оси текстуры. Все остальные кристаллографические векторы остаются неориентированными. Такая текстура представляет собой менее совершенную ориентацию кристаллов, чем аксиальная текстура. Одно и то же низкомолекулярное вещество может давать различные текстуры с разными полимерами. Так, в смеси антрацен — ПЭ образуется аксиальная текстура антрацена (рис. 2, б), а в растянутых образцах антрацен — ПП имеется лишь плоскостная текстура. То же самое относится и к нафталину, который с ПЭ образует аксиальную текстуру, а с ПОЭ — плоскостную.

В некоторых случаях наблюдаются и промежуточные типы ориентаций кристаллов, которые трудно отнести к тому или иному типу текстуры.

Остановимся теперь на тех случаях, когда не удалось добиться совместной ориентации полимера с низкомолекулярным веществом. Несмотря на вариацию в широких пределах условий приготовления и состава смеси, не получилась двойная текстура у таких пар, как пентаэритрит — ПЭ,

пентаэритрит — ПОЭ, гидрохинон — ПЭ и мочевина — ПЭ, дициандиамид — ПЭ (рис. 2, δ). На рентгенограммах отпрессованных и растянутых образцов этих смесей, помимо рефлексов, относящихся к текстуре полимера, имеются рефлексы или в виде дебаевских колец или в виде крупных одиночных пятен, аналогичных тем, которые получаются на лаузограммах рис. 2, δ . Лаузские пятна появляются в случае дифракции на более крупных кристаллах, которые, очевидно, образовались в результате

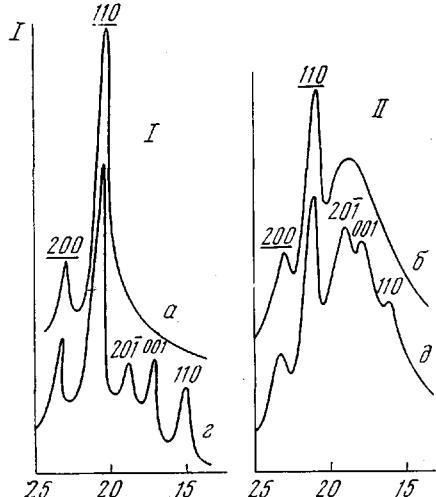


Рис. 3

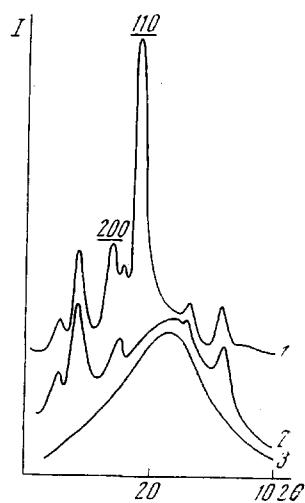


Рис. 4

Рис. 3. Дифрактограммы ПЭ (a - e) и смеси ферроцен — ПЭ с содержанием 20 вес. ч. феррацена (e - e) при 20(I), 120(II) и 140°(III); указаны индексы рефлексов ПЭ (a, b) и ферроцена (e, d)

Рис. 4. Дифрактограммы смеси дициандиамид — ПЭ, снятые при 20(1), 140(2) и 210°(3). Приведены индексы рефлексов ПЭ, остальные рефлексы принадлежат дициандиамиду

рекристаллизации низкомолекулярного вещества, происходящей внутри полимерной матрицы. В обоих случаях в растянутом образце смеси имеется лишь одна текстура из полимерных кристаллов. Кристаллы низкомолекулярного вещества остаются неориентированными.

Плавление и растворение. Тот факт, что одни двойные системы легко ориентируются при растяжении, а другие не удается ориентировать, а также зависимость степени ориентации от параметров обработки показывают, что процессы кристаллизации и ориентации, происходящие в изученных двойных системах, должны зависеть от характера взаимодействия между компонентами. Для получения характеристик этого взаимодействия был проведен ряд опытов по изучению процессов плавления и кристаллизации различных двойных смесей. Исследования проводили методом температурной рентгеновской дифрактометрии, с помощью которой хорошо фиксируются все изменения, происходящие в структуре обеих кристаллических компонентов смеси — полимера и низкомолекулярного вещества.

Рассмотрим вначале дифрактограммы, снятые при разных температурах с образцов системы ферроцен — ПЭ (рис. 3). Для сравнения на рис. 3, a—e приведены дифрактограммы, характеризующие температурные изменения в структуре чистого ПЭ. При повышении температуры от комнатной до 100° дифракционная картина и, следовательно, структура ПЭ остаются без изменения. Начиная со 120° (рис. 3, б), происходит постепенное уменьшение интенсивности кристаллических рефлексов 110 и

200 и одновременное увеличение интенсивности аморфного гало с центром при $2\theta=18,5^\circ$. Эти изменения явно указывают на начавшуюся аморфизацию или плавление ПЭ. При 140° исчезают последние остатки кристаллических рефлексов, и ПЭ полностью плавится (рис. 3, e).

Из сравнения дифрактограмм на рис. 3, g—e с серией, относящейся к чистому ПЭ (рис. 3, a—c), видно, что и в составе смеси процесс плавления ПЭ начинается примерно со 120° и заканчивается при 140° . В данном диапазоне интенсивность кристаллических рефлексов и, соответственно, степень кристалличности ПЭ постепенно уменьшаются, т. е. в составе смеси ПЭ ведет себя так же, как и чистый ПЭ.

Рассмотрим теперь структурные изменения ферроцена в смеси с ПЭ. На дифрактограммах смеси (рис. 3, g—e) рефлексы ферроцена, начиная с $T=120^\circ$, так же как и в ПЭ, начинают постепенно уменьшаться по интенсивности и полностью исчезают при 140° (рис. 3, e). Исчезновение кристаллов ферроцена в смеси, где отсутствуют химические процессы, может быть результатом плавления или растворения. Поскольку температура плавления ферроцена (173°) значительно выше 140° , ослабление кристаллических рефлексов на рис. 3, d, e можно интерпретировать только как следствие постепенного растворения ферроцена в аморфном, расплавленном ПЭ. Процесс растворения ферроцена в ПЭ усиливается по мере возрастания температуры и увеличения количества аморфного ПЭ в котором он растворяется ферроцен. При температурах выше 140° образец представляет собой уже аморфный однородный раствор ферроцена в расплавленном ПЭ. При понижении температуры происходят обратные процессы. При температурах порядка 120° практически одновременно и независимо протекает кристаллизация и ПЭ, и ферроцен. После охлаждения при комнатной температуре дифрактограмма смеси аналогична исходной (рис. 3, g), которая характеризует смесь двух кристаллических компонент — ПЭ и ферроцена.

При исследовании таким же способом температурной дифрактометрии всех двойных систем, описанных в предыдущем разделе, было выяснено, что процессы растворения низкомолекулярного вещества в расплаве полимера и последующая совместная кристаллизация компонентов при понижении температуры в той или иной степени наблюдались для тех пар, где удавалось получать двойную текстуру.

Изучение систем пентазирит — ПЭ, дициандиамид — ПЭ, пентаэритрит — ПОЭ, мочевина — ПЭ, мочевина — ПОЭ, в которых не удалось получить ориентацию низкомолекулярного компонента, показало, что в них отсутствует какое бы то ни было взаимодействие между полимером и низкомолекулярным веществом.

Так, из серии дифрактограмм на рис. 4, полученных при нагревании смеси дициандиамид — ПЭ, видно, что исчезновение кристаллических линий, принадлежащих полимеру и, соответственно, плавление ПЭ при 140° не выявило никаких изменений в структуре дициандиамида, поскольку все его кристаллические рефлексы почти не изменились по положению и по интенсивности. Кристаллические линии при 210° исчезли и, следовательно, дициандиамид расплавился независимо от присутствия полимера вблизи своей точки плавления (208°). После охлаждения восстанавливается первоначальная дифрактограмма (рис. 4).

Таким образом, в системах без двойной ориентации компоненты смеси ведут себя полностью независимо. Каждый из них плавится и кристаллизуется в своей температурной области, и присутствие в смеси другого вещества не оказывает на него никакого влияния.

Получение ориентированных композиций, состоящих из полимеров и низкомолекулярных органических веществ, непосредственно связано с физико-химическими взаимодействиями компонентов и представляет собой достаточно сложный процесс, многие детали которого сейчас остаются еще невыясненными.

Первым этапом получения образцов с двойной текстурой является прессование смеси при температурах выше точки плавления полимера. Результаты по изучению растворения и кристаллизации компонентов смеси показывают, что необходимым условием получения двойной текстуры является предварительное растворение низкомолекулярного вещества в расплаве полимера и затем их совместная кристаллизация при охлаждении под давлением. Именно этот процесс и происходит при прессовании смеси (ферроцен — ПЭ, ферроцен — ПОЭ, ферроцен — ПОМ, антрацен — ПЭ, антрацен — ПП). $T_{\text{п}}$ не влияет на ориентацию в том случае, когда она достаточно высока, чтобы низкомолекулярное вещество полностью растворилось в расплаве полимера.

В случае пары антрацен — ПЭ повышение $T_{\text{п}}$ до 190°, вероятно, необходимо, чтобы весь антрацен растворился в ПЭ. При такой температуре прессования, как уже отмечалось, ориентация антрацена значительно лучше. Совместная и независимая кристаллизация после охлаждения раствора низкомолекулярного вещества в полимере очень похожа на кристаллизацию эвтектических двойных систем [3]. Можно предположить, что в результате совместной кристаллизации после прессования образуются достаточно мелкие и однородные по форме кристаллы низкомолекулярного вещества в виде иголок или пластинок, как это обычно происходит при кристаллизации эвтектики. Процессы, проходящие на втором этапе при растяжении отпрессованных образцов, пока трудно описать достаточно подробно. Возможно, что при растяжении и ориентации полимерной матрицы готовые кристаллы низкомолекулярного компонента, имеющие определенную форму, просто ориентируются как бы в потоке полимера. В этом случае аксиальная текстура, скорее всего, образуется из кристаллов игольчатой формы, а плоскостная текстура — из кристаллов в форме пластинок. Именно такая ориентация в потоке движущегося полимера является, вероятно, причиной ориентации пластинчатых кристаллов MoS₂, образующих плоскостную текстуру внутри аксиальной текстуры растянутого полимера.

Возможно, однако, что при растяжении, как на первом этапе при прессовании, также происходит рекристаллизация низкомолекулярного органического вещества. Это может происходить, например, за счет локального повышения температуры, вызванного перестройкой изотропной полимерной структуры в ориентированную.

Если же низкомолекулярное вещество не растворяется в полимере и его температура кристаллизации выше $T_{\text{пп}}$ полимера, то при прессовании, вероятно, происходит рекристаллизация низкомолекулярного компонента и образуются достаточно крупные кристаллы, которые никак не ориентируются при растяжении полимерной матрицы. В некоторых случаях, когда температура кристаллизации низкомолекулярного компонента ниже $T_{\text{пп}}$ полимера, не удалось обнаружить взаимного растворения компонентов (нафталин — ПЭ), хотя и для этой пары двойная текстура образовалась с весьма высокой степенью ориентации. Можно предположить, что в любом случае для совместной ориентации полимера с низкомолекулярным веществом, имеющим вначале кристаллы произвольной формы, необходимо чтобы в процессе приготовления образца происходила рекристаллизация и образование кристаллов определенной формы — игольчатой или пластинчатой, которые могут образовывать определенную текстуру при вытягивании полимерной матрицы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт химии нефти
и природных солей АН КазССР

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Tordella, P. E. Dunion, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 81, 1970.
2. А. Ш. Чердабаев, Д. Я. Цванкин, Высокомолек. соед., Б18, 76, 1976.
3. Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкун, Н. С. Фастов, С. С. Горелик, Физическое металловедение, Металлургиздат, 1955.

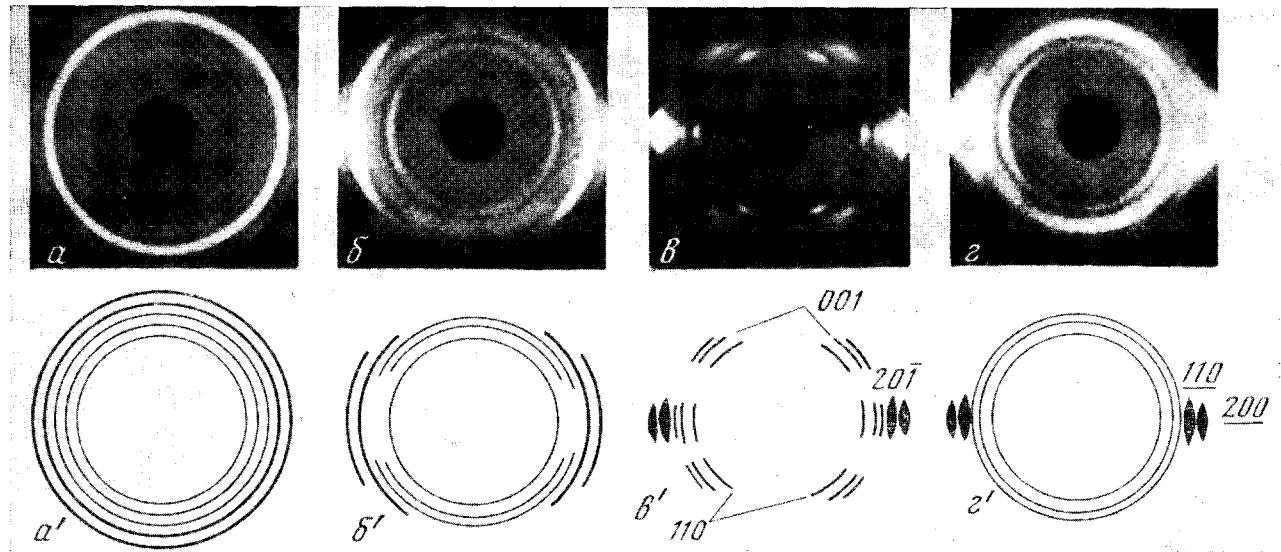


Рис. 1. Фоторентгенограммы ($\alpha - \varepsilon$) и их схематическое изображение ($\alpha' - \varepsilon'$) для смеси ферроцен--ПЭ с содержанием 20 вес. ч. ферроцена, $T_u=140^\circ$:

α, α' —смесь после прессования до растяжения; β, β' —промежуточная степень ориентации, $T_p=100^\circ$; γ, γ' —максимальная ориентация, $T_p=60^\circ$. На рис. 1, ε отмечены рефлексы ферроцена, а на рис. 1, ε —рефлексы ПЭ

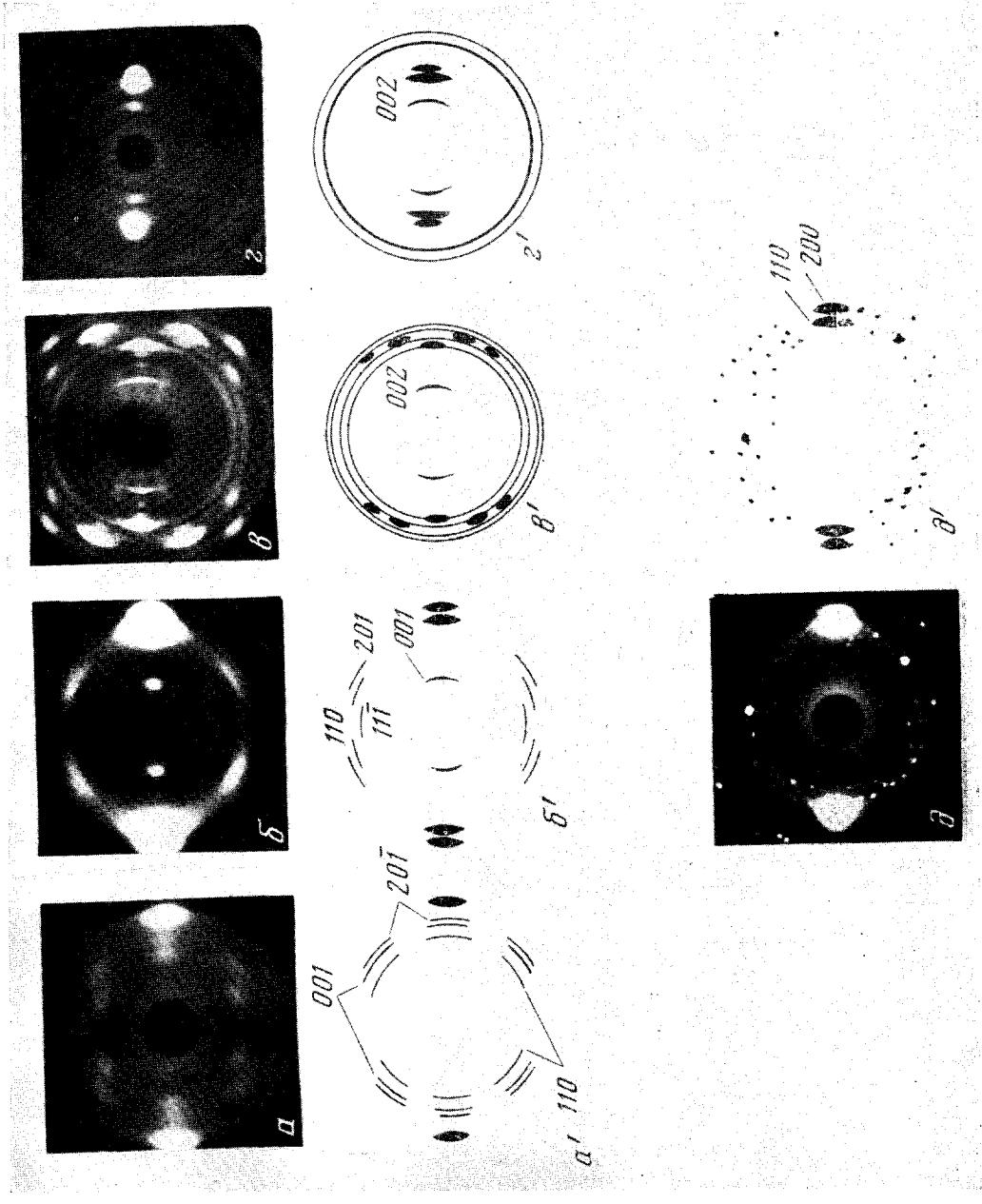


Рис. 2. Фоторентгенограммы (*a* — ∂) и их схематическое изображение (*a'* — ∂'):
a, *a'* — ориентированные смеси фериден — ПОМ; *b*, *b'* — то же, антигалин — ПОМ; *c*, *c'* — смесь нафтилена — ПОМ; *d*, *d'* — смесь MoS_2 — ПЭ; *a*, *a'* — смесь гентакетрипт — ПЭ; указаны индексы фрикционная (*a'*), антигалина (*b'*), нафтилена (*c'*), MoS_2 (*c'*) и ПЭ (*d'*)