

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 12

УДК 541.64 : 539.37

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ СПЛАВОВ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

*B. B. Шилов, Л. И. Безрук, Т. Коомото,
T. Каваи, Ю. С. Липатов*

Излагаются результаты рентгенографического исследования полимерных смесей ПЭ низкого давления — ПОМ и ПЭ высокого давления — ПОМ, проведенного с целью получения характеристик микрогетерогенной структуры. Статистический анализ полученных данных в сопоставлении с результатами модельных расчетов показывает, что наиболее реальной является модель микрогетерогенной структуры, соответствующая толщине граничного слоя ПОМ, не превышающей 50–100 Å и размерам его включений порядка 0,2–0,4 мкм.

Известно, что свойства смесей термодинамически несовместимых полимеров связаны с взаимодействиями на границах компонентов дисперсностью частиц, наличием переходного слоя и его протяженностью [1, 2].

Изучение этих характеристик весьма существенно для объяснения особенностей поведения полимерных смесей. При электронно-микроскопическом исследовании сплавов ПЭ низкого давления (ПЭНД) и ПОМ было показано, что толщина переходного слоя между компонентами равна ~500–600 Å. При этом размеры включений ПОМ с понижением его концентрации уменьшаются, составляя при 3% величину, близкую к 1 мкм, а при концентрациях, меньших 3%, включений ПОМ не наблюдалось. На этом основании было высказано предположение о распределении ПОМ на микроуровне (т. е. при величинах включений порядка размеров кристаллитов) [3].

Цель данной работы — исследование сплавов ПЭ—ПОМ рентгеновским методом. Ее преимущества по сравнению с электронной микроскопией заключаются в возможности получения данных, усредненных по значительному объему образца, большем разрешении и получении информации в количественном виде.

Были изучены сплавы на основе ПЭНД и ПЭВД при малых добавках ПОМ (0, 5, 1, 2, 3, 5 и 10% ПОМ).

Образцы полимерных сплавов обеих систем были приготовлены на лабораторном экструдере по методике, описанной в [3]. Исходные материалы имели следующие характеристики: показатель текучести расплава ПЭНД — 3,5; ПЭВД — 4,0 г/10 мин; характеристическая вязкость ПОМ в ДМФ 1,06 г/дл.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на дифрактометре со сцинтилляционным детектором (на базе аппарата УРС-50 ИМ) и комплектом регистрирующей аппаратуры (ГДР). Во всех случаях использовались излучение медного анода и никелевый фильтр в дифрагированном пучке. Исследуемый образец размещали в вакуумной камере.

Для решения задачи, поставленной в настоящем исследовании, производили оценку величины интегральной интенсивности отражения (100) ПОМ. Однако этот рефлекс ($2\theta = 22^\circ 54'$) находится между интенсивными (в случае малых количеств ПОМ) отражениями ПЭ (110 и 200) и может маскироваться ими. Для уверененной регистрации отражения (100) при малом содержании ПОМ был использован искусственный прием его контрастирования. Последний был основан на том, что отражения ПОМ при вытяжке сплавов на 200–300% остаются практически изотропными, тогда как рефлексы ПЭ стягиваются в узкие экваториальные дуги (рис. 1). Следо-

вательно, при съемке дифрактограмм вдоль меридиана имеется возможность избавиться от маскирующего влияния отражений ПЭ.

Такие дифрактометрические кривые были получены при ступенчатом сканировании счетчика в соответствии со следующей процедурой.

1. Производили накопление импульсов в течение 3,5 мин. через каждые $0,5^\circ$ в интервале углов рассеяния $20^\circ - 22^\circ$ и $24^\circ - 26^\circ$, а также через $10'$ в интервале углов $22^\circ - 24^\circ$.

2. Производили измерение интенсивности рассеяния при фиксированном угле 20° перед началом сканирования, через каждые 10 шагов и после прохождения всего интервала углов. Эти измерения были использованы для учета медленных вариаций интенсивности первичного пучка.

3. Для учета поглощения рентгеновского излучения в образце и величины рассеивающего объема было найдено отношение I/I_0 . Для этого производили измерения интенсивности отражения (100) чистого ПОМ с исследуемым образцом в пучке перед счетчиком и без него (величины I и I_0 соответственно).

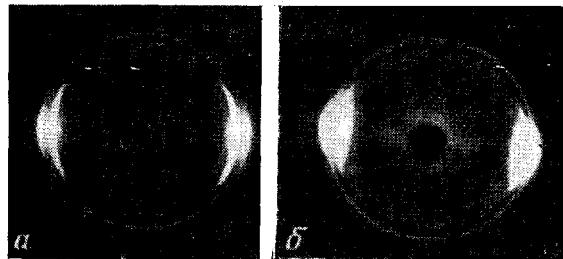


Рис. 1. Рентгенограммы экструдатов смесей ПЭНД – ПОМ (a) и ПЭВД – ПОМ (b) при содержании ПОМ 5% и степени вытяжки 200%

Экспериментальные данные обрабатывались на ЭВМ. Процесс обработки состоял из следующих этапов.

1. Приведение данных рассеяния для всех кривых к равной интенсивности первичного пучка. Для этой цели были использованы контрольные измерения интенсивности при 20° . Приведение производили посредством умножения значений интенсивности на поправочный множитель, учитывающий временные изменения интенсивности первичного пучка.

2. Нормировка данных к одинаковой толщине образца. Эта процедура заключалась в делении величин ординат кривых рассеяния на коэффициент, равный (I/I_0) $\ln(I_0/I)$ [4].

3. Для отделения рефлекса (100) ПОМ от аморфного гало ПЭ была использована аппроксимация данных для чистых образцов ПЭНД и ПЭВД полиномом третьей степени методом наименьших квадратов.

4. Вычисление интегральных интенсивностей отражения (100) ПОМ производили численным интегрированием разностей между экспериментальными кривыми и данными для чистых образцов в интервале углов $22^\circ - 24^\circ$. Таким образом, для каждого образца исследуемых смесей было получено по три значения интегральных интенсивностей (100) ПОМ.

5. Для нахождения зависимости интегральной интенсивности отражения (100) от концентрации ПОМ с использовали разложение экспериментальных данных по полиномам [5]

$$I = \sum_{k=0}^m a_k L_k(c),$$

где полиномы $L_k(c)$ определяли из соотношения

$$\sum_{i=1}^n L_k(c_i) \omega_i L_{k'}(c_i) = \delta_{kk'}$$

(ω_i – относительные веса измерения; n – число выборок). Коэффициенты a_k находили по формуле

$$a_k = \sum_{i=1}^n L_k(c_i) \omega_i I_i$$

Максимальную степень аппроксимирующего полинома определяли из условия

$$s_2^2(k) < a_k^2,$$

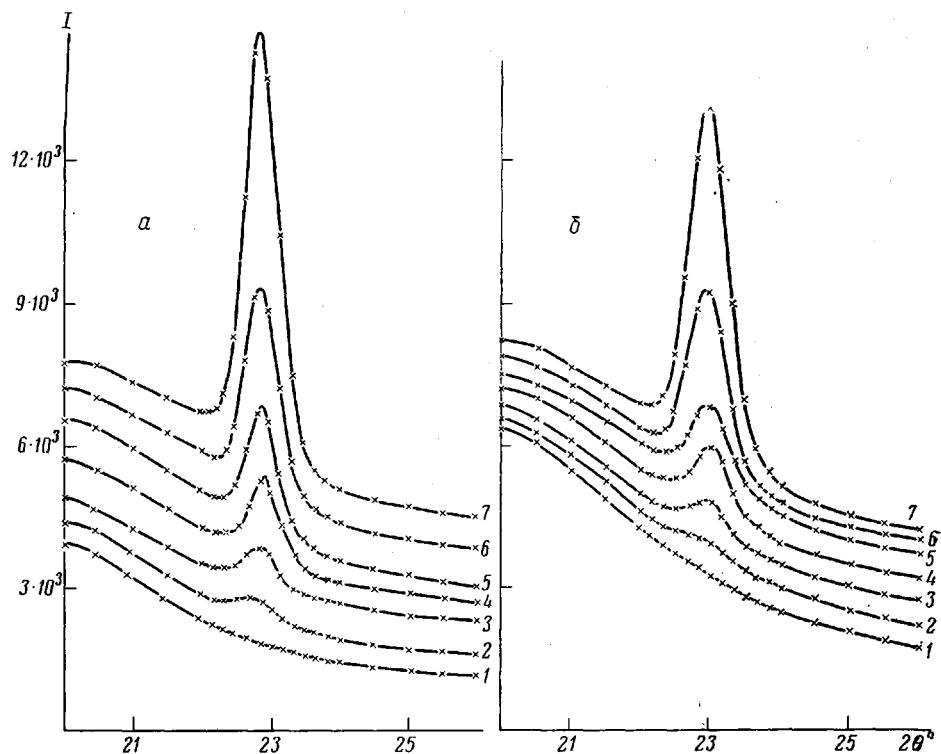


Рис. 2. Дифрактограммы смесей ПЭНД – ПОМ (а) и ПЭВД – ПОМ (б), содержащих 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5); 5 (6) и 10% ПОМ (7) (I , импульсы)

где $s_2^2(k)$ — дисперсия экспериментальных средних относительно кривой регрессии k -й степени. Окончательный выбор степени полинома производили на основании критерия Φ^2 [6].

6. Кривые регрессии, полученные в результате статистической обработки данных для систем ПЭНД – ПОМ и ПЭВД – ПОМ, сравнивали с помощью локального критерия [6] для проверки гипотезы об их совпадении.

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые для обеих систем, а на рис. 3 — соответствующие кривые распределения интенсивности максимумов (100) ПОМ.

Анализ полученных результатов, проведенный в соответствии с описанной процедурой, показывает, что концентрационная зависимость интегральной интенсивности максимума (100) ПОМ описывается для системы ПЭНД – ПОМ выражением: $I = -0,2 \pm 0,1 (2890 \pm 170) c$, а в случае системы ПЭВД – ПОМ: $I = -4,2 \pm 0,3 (2920 \pm 190) c$ (рис. 4).

Сравнение кривых рис. 4 с помощью локального критерия показывает, что они являются оценками одной кривой.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим пред-

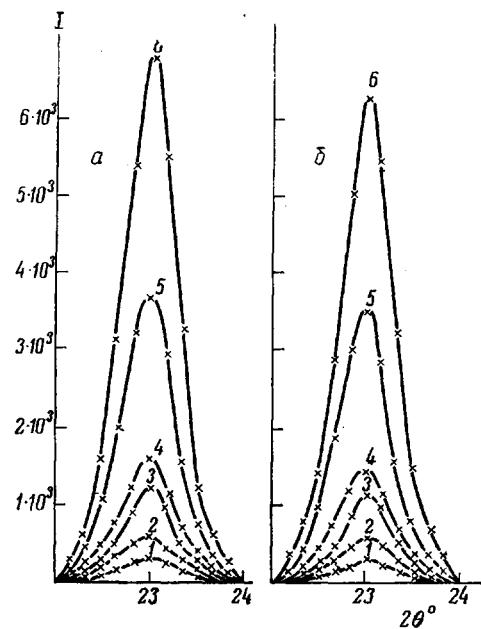


Рис. 3. Распределение интенсивности максимума (100) ПОМ для смесей ПЭНД – ПОМ (а) и ПЭВД – ПОМ (б), содержащих 0,5 (1); 1 (2); 2 (3); 3 (4); 5 (5) и 10% ПОМ (6) (I , импульсы)

полагаемую модель микрогетерогенной системы. Предположим, что в области малых добавок ПОМ его включения более или менее равномерно распределены в ПЭ-матрице. Эти включения имеют сферическую форму, не отличаются по своей структуре от чистого ПОМ [7] и окружены «шубой» из модифицированного граничного слоя, контактирующего с ПЭ.

Для такой модели можно рассмотреть зависимость количества ПОМ в объемной фазе от размеров включений и толщины граничного слоя. Интегральные интенсивности кристаллических рефлексов ПОМ для данной модели (при определенной величине степени кристалличности) пропорциональны концентрации ПОМ.

Если сферические включения немодифицированного ПОМ имеют радиус r , а толщина граничного слоя равна t , то отношение количества по-

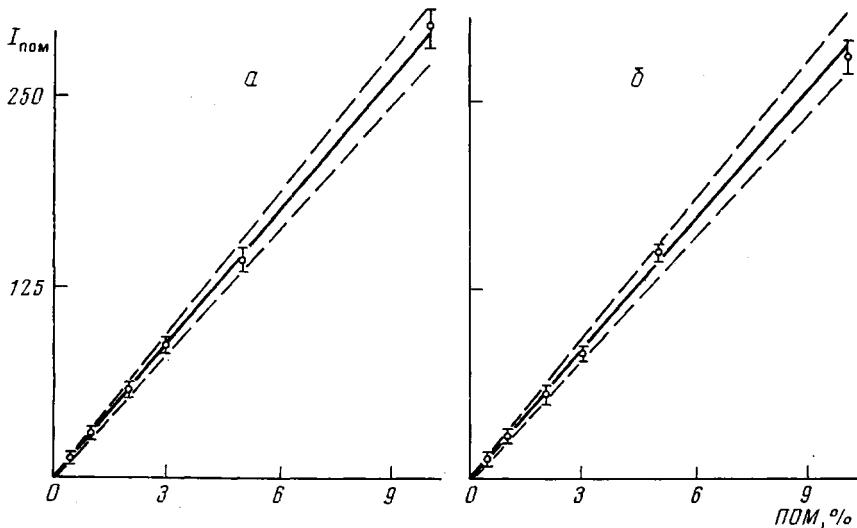


Рис. 4. Экспериментальные данные по концентрационной зависимости интегральной интенсивности максимума (100) ПОМ для системы ПЭНД – ПОМ (а) и ПЭВД – ПОМ (б); точки – усредненные экспериментальные данные и их доверительные интервалы; сплошные линии – кривые регрессии, штриховые – их доверительные коридоры (I , отн. ед.)

лимера в объемной фазе к общему количеству ПОМ в данной частице выражается величиной

$$k = r^3 / (r + t)^3$$

Естественно, что при отсутствии граничного слоя ($t=0$) концентрационная зависимость интенсивности рефлексов ПОМ должна описываться прямой линией с углом наклона α , зависящим от условий эксперимента. Наличие граничного слоя толщиной t при размере включений, определяемых радиусом r , приводит к величине тангенса угла наклона прямой, равной $k \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Нами произведены соответствующие расчеты концентрационных зависимостей интенсивности рефлекса ПОМ для моделей, характеризующихся различными величинами r и t .

На рис. 5, а штриховая линия, как и на последующих рисунках, соответствует нулевой толщине граничного слоя ПОМ; сплошные линии – $t=10 \text{ \AA}$ и диаметрам включений, равным $0,02$ и $0,4 \text{ мкм}$. Прямые для диаметров, больших $0,4 \text{ мкм}$, очень близки к штриховой линии и поэтому на рисунке не показаны.

На рис. 5, б приведены зависимости для $t=50 \text{ \AA}$ при вариации диаметров включений от $0,02$ до 2 мкм . Такое изменение охватывает весь диапазон включений от малых величин на уровне кристаллитов до частиц, наб-

людящихся при электронно-микроскопических исследованиях и концентрации 3% ПОМ и выше [3].

На рис. 5, в–д показаны аналогичные кривые для толщин граничного слоя, равных 100, 200 и 500 Å соответственно.

Рассмотрим, как будут сказываться на виде кривых рис. 5 некоторые отступления от идеальной модели, вызываемые изменением степени кристалличности ПОМ, взаимной растворимостью ПОМ и ПЭ анизодиаметричностью включений. Очевидно, с увеличением степени кристалличности при повышении концентрации прямые превратятся в вогнутые кривые, а с уменьшением – в выпуклые. При увеличении взаимной растворимости компонентов угол наклона прямых должен уменьшаться. При отклонении формы включений от сферической влияние «шубы» возрастает, вследствие чего также должен уменьшаться угол наклона прямых.

Однако наиболее существенным отклонением от модели может быть изменение размеров включений ПОМ с изменением концентрации, наблюдавшееся в сплавах системы ПЭНД – ПОМ [3]. В этом случае при одинаковых толщинах граничного слоя на рис. 5 должен происходить переход с нижних кривых на верхние (увеличением размеров частиц при увеличении концентрации), и точки, соответствующие различным концентрациям, будут располагаться на вогнутых кривых.

Следовательно, на основании измерений интенсивности кристаллических рефлексов ПОМ и их доверительных интервалов при различных концентрациях можно произвести оценку предельных (минимальных) размеров включений ПОМ и толщины граничного слоя.

Сопоставим экспериментальные данные, представленные на рис. 4, и результаты модельных расчетов (рис. 5). Как отмечалось, штриховые прямые рис. 5 соответствуют расчетным величинам, полученным для случая нулевой толщины граничного слоя ПОМ. К этим прямым стремятся все остальные при уменьшении толщины граничного слоя и увеличении размеров частиц.

Электронно-микроскопические данные позволяют отметить наличие сравнительно больших включений ПОМ при концентрациях порядка 10% [3]. Для этого случая влияние переходного слоя при рассматриваемых толщинах незначительно. Следовательно, экспериментальные результаты рис. 4 при данных концентрациях должны укладываться в доверительный коридор, верхней границей которого можно считать штриховую прямую рис. 5. При этом можно рассматривать как соответствующими реальности те расчетные кривые, которые не выходят из соответствующего доверительного коридора. На рис. 5 доверительный коридор нанесен точками. В результате имеем, что при толщине граничного слоя, равной 10 Å, расчеты для всех диаметров частиц, начиная с 0,02 мкм и выше, дают прямые, входящие в доверительный коридор.

Для толщины слоя, равной 50 Å, экспериментальным данным удовлетворяют результаты расчетов, полученные для минимальных размеров включений, находящихся между 0,02 и 0,4 мкм (рис. 5, б).

При $t=100$ Å соответствующий диаметр должен приближаться к 1 мкм (рис. 5, в) а при $t=200$ Å не может быть меньшим этой величины (рис. 5, г). При толщине граничного слоя, равной 500 Å, размеры включений должны быть не менее 2 мкм (рис. 5, д).

Рассматривая полученные результаты в свете представлений о структурном состоянии ПОМ в области очень малых добавок, следует отметить наличие кристаллических рефлексов этого материала при 0,5, 1 и 2%, что позволяет говорить о сохранении его индивидуальности вплоть до очень малых концентраций. Очевидно, растворимость ПОМ в ПЭНД и ПЭВД не превышает доли процента. Оценка полуширины максимума (100) ПОМ при различных концентрациях показывает постоянство этой величины, следовательно, изменений величины кристаллитов при различных концентрациях ПОМ не отмечается, и включения этого полимера имеют при всех

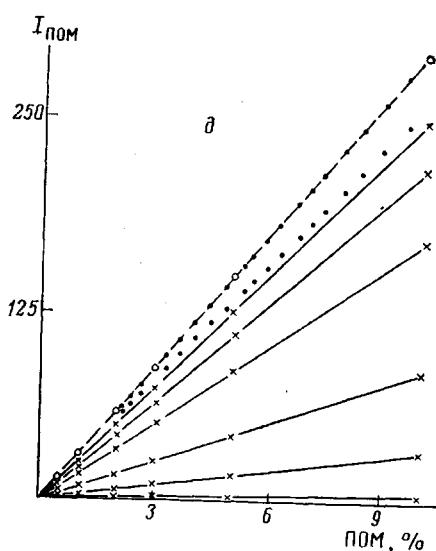
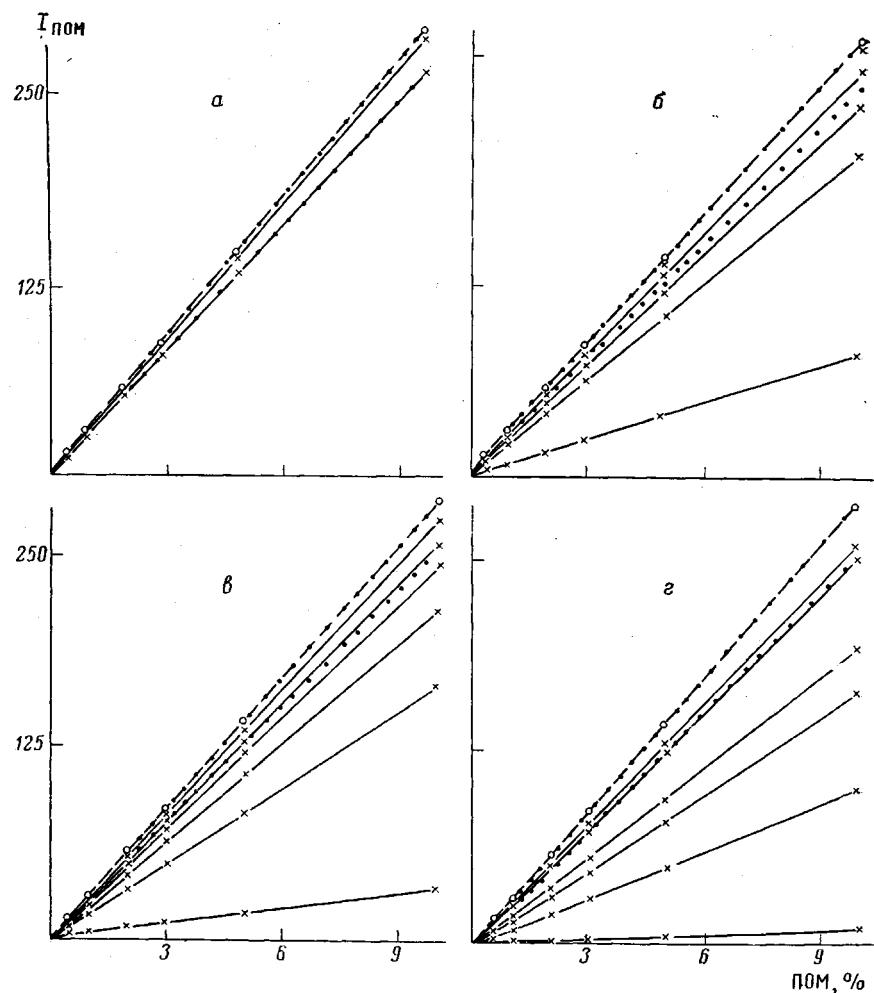


Рис. 5. Расчетные кривые для модели при толщинах граничного слоя 10 (а), 50 (б), 100 (в), 200 (г) и 500 Å (д). Сплошные кривые проведены по расчетным значениям для различных величин диаметров включений (кресты), а штриховые – по значениям, соответствующим нулевым толщинам граничного слоя (круги), точки определяют доверительные коридоры экспериментальных данных (I , отн. ед)

изученных концентрациях размеры, значительно превышающие величину кристаллита.

Обратимся к интерпретации концентрационной зависимости интегральной интенсивности максимума (100) ПОМ на основе изложенных модельных представлений. Как следует из рис. 5, δ, сравнительно большие толщины граничного слоя (500 Å) требуют сохранения во всей области концентраций включений ПОМ, в среднем превышающих 2 мкм. Однако при электронно-микроскопическом исследовании [3] зафиксированы более мелкие включения (при 3% ПОМ — меньшие 1 мкм). Наличие таких частичек ПОМ скорее сопоставимо с толщиной граничного слоя, меньшей 500 Å.

Как уже отмечалось, модельные расчеты были выполнены для сферических частиц без учета возможных изменений кристалличности ПОМ с изменением концентрации и ограниченной растворимости. Эти факторы, равно как и анизодиаметричность включений, способствуют уменьшению интенсивности рефлексов ПОМ, что на рис. 5 соответствует уменьшению угла наклона прямых. В результате расчетные данные для $t=200$ Å должны выйти из доверительного коридора экспериментальных данных.

Учитывая эти факторы, в качестве наиболее реальной можно представить модель микрогетерогенной структуры исследованных сплавов со следующими ограничениями: 1) толщина граничного слоя включений не более 50–100 Å; 2) размеры включений не менее 0,2–0,4 мкм для всех исследованных концентраций обеих систем.

Естественно, что «особые» свойства полимерных сплавов, связанные с отклонениями от аддитивных характеристик компонентов, определяются как размерами включений, так и толщиной граничного слоя. Последняя зависит от основных физико-химических свойств контактирующих полимеров и является поэтому характерной величиной для определенной полимерной композиции. Оценки, произведенные по результатам последних исследований, приводят к величинам протяженности граничных слоев, равным нескольким десяткам ангстрем [2]. Полученные нами результаты дают такой же порядок величины для толщины граничного слоя ПОМ в системах ПЭНД–ПОМ и ПЭВД–ПОМ. Это подтверждает развивающиеся в настоящее время представления о формировании адгезионного контакта [1] и позволяет отметить, что многие свойства полимерных композиций обусловлены изменением упаковки молекул в незначительных по протяженности (не больших 100 Å) граничных слоях.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР
Токийский технологический
институт, Япония

Поступила в редакцию
11 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 75.
2. В. Н. Кулезнев, Сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
3. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A17, 148, 1975.
4. A. Hermans, P. S. Weidinger, Makromolek. Chem., 44—46, 24, 1961.
5. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1967, стр. 242.
6. Н. П. Клепиков, С. Н. Соколов, Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия, «Наука», 1964, стр. 183.
7. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 37, 481, 1975.