6. *Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Л. М. Сергеева, Л. В. Карабанова, Т. Д. Игнатова,* Докл. АН СССР, *220*, 637, 1975.
7. *В. А. Вонсяцкий, Г. Я. Боярский,* В сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 169.
8. *М. С. Акутин, А. Н. Шабадаш, М. Л. Кербер, И. О. Стальнова, Е. Е. Алексеев,* Высокомолек. соед., *А16*, 659, 1974.

УДК 541.64:548.23

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ЕГО ДИФФУЗИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЕМ

А. Д. Яковлев, Н. З. Евтюков, М. А. Мартынов, Г. Т. Ткаченко, И. В. Баранец

Композиции из смесей полимеров находят все более широкое применение во многих областях, связанных с переработкой полимерных материалов. При этом нередко используются смеси кристаллических полимеров друг с другом или с аморфными, в которых заранее предполагается термодинамическая несовместимость. В таких случаях, как указывают в работах [1, 2], не исключается взаимодействием молекул аморфных участков, которое приводит к образованию диффузионного слоя на границе контакта полимеров. Впервые электронно-микроскопические исследования зоны контакта как совместимых, так и несовместимых полимеров были проведены Воюцким и Каменским [3, 4]. Авторы наблюдали диффузионно-размытую границу раздела между полимерами, глубина которой зависит от степени термодинамического сродства полимеров.

Такое взаимодействие было обнаружено в смесях аморфного полимера — поливинилбутираля (ПВБ) с кристаллическим ПЭ и показано, что образуется диффузионный слой за счет аморфных участков обоих компонентов [5].

Основываясь на вышеизложенном, можно предположить, что глубина диффузионного (переходного) слоя в смесях кристаллических полимеров с аморфными будет зависеть от соотношения кристаллической и аморфной фаз в кристаллизующемся полимере.

Цель настоящей работы — исследование влияния степени кристалличности X ПЭ на глубину протекания диффузионных процессов в его смесях с ПВБ.

В работе использовали порошки ПЭ высокого (ПЭВД), низкого (ПЭНД) и среднего давления (ПЭСД) со степенью кристалличности, равной 36, 48 и 82% соответственно, и ПВБ марки ПШ. При расчете X использовали методику [6].

О глубине диффузионных процессов судили по размытости зоны контакта полимеров в смесях под электронным микроскопом и косвенно по величине адгезии пленок (склеек).

Смеси ПЭ с ПВБ готовили «сухим» смешением порошков в шаровой мельнице. Пленки ПЭ, ПВБ и их смесей приготовляли сплавлением порошков при 220° в течение 5 мин. Адгезию ПЭ к ПВБ оценивали по усилию расслаивания склеек из пленок разнородных полимеров на разрывной машине РМИ-5 при скорости расслаивания 70 *мм/мин*. Склейки получали путем свободного наложения пленок друг на друга с последующей выдержкой при 220° в течение 5 мин.

Электронно-микроскопические снимки границы контакта полимеров в смесях были получены на микроскопе JEM-6A. Для исследования использовали двухступенчатые платино-угольные реплики со свежеприготовленных сколов.

Проведенные опыты по изучению адгезии ПВБ к ПЭ с различной X показали (рис. 1), что пленки ПВБ с ПЭСД склеек не образуют, в то время

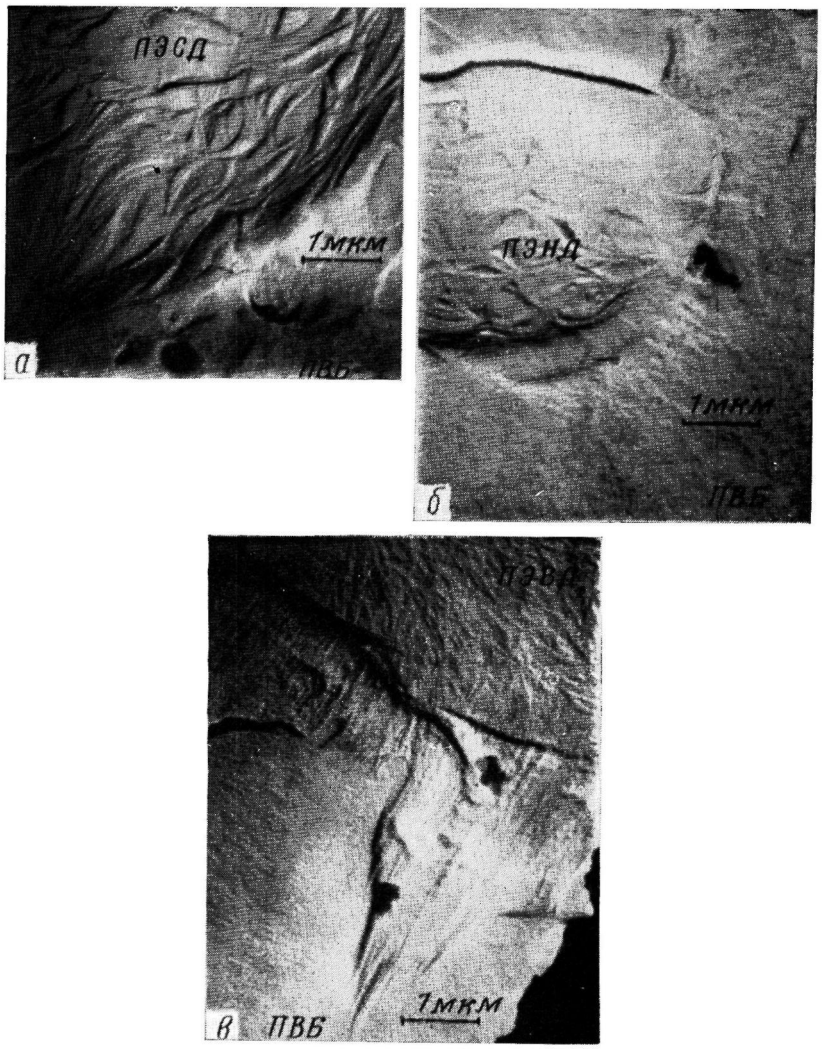


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки границы контакта в смесях ПВБ — ПЭСД (*а*), ПВБ — ПЭНД (*б*) и ПВБ — ПЭВД (*в*)

как пленки ПВБ с ПЭВД и ПЭНД образуют склейки с высокой адгезионной прочностью. Если предположить, что взаимодействие между кристаллическим полимером и аморфным протекает по аморфным участкам, то полученные результаты закономерны. Эта закономерность, однако, не проявляется в случае других ПЭ. Из рис. 1 видно, что усилия расслаивания склеек ПВБ — ПЭНД несколько выше, чем склеек ПВБ — ПЭВД, в то время как, исходя из вышеуказанного предположения, адгезия должна быть больше в системе ПВБ — ПЭВД. Такое несоответствие становится понятным, если учесть характер адгезионного разрушения склеек. Ранее [7] было показано, что при расслоении таких пленок происходит когезионное разрушение склеек по ПЭ.

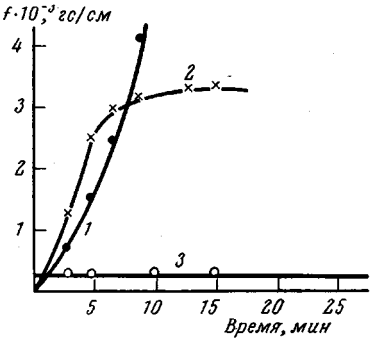


Рис. 1. Зависимость усилия расслаивания f от времени выдержки склеек для систем ПВБ — ПЭНД (*1*), ПВБ — ПЭВД (*2*) и ПВБ — ПЭСД (*3*)

Так как когезионная прочность ПЭНД выше, чем ПЭВД (в нашем случае 215 и 140 *кГ/см*^{2} соответственно), то этот показатель, по-видимому, и определяет работу расслаивания изученных пленок. Можно считать, что величина адгезионной прочности исследованных материалов (кристаллический полимер — аморфный) определяется двумя основными факторами: кристаллической упорядоченностью первого полимера и когезионной прочностью материала в пограничном слое.

Переходная, диффузионная зона, как отмечено в [8], образуется за счет взаиморастворения полимеров на границе раздела. Следовательно, для смесей кристаллического полимера с аморфным образование переходного слоя должно приводить к разупорядочению кристаллических областей кристаллизующегося полимера, которое должно быть тем выше, чем больше глубина диффузионного слоя.

С целью доказательства этого предположения были проведены рентгеноструктурные исследования смесей полимеров, взятых в соотношении 1 : 1. Опыты показали, что в этом случае наиболее заметное уменьшение X (по сравнению с аддитивными значениями) наблюдается в смеси ПВБ с ПЭВД и ПВБ с ПЭНД, а в случае ПЭСД присутствие ПВБ практически не сказывается на величине X (таблица).

Степень кристалличности исследованных пленок

Смеси полимеров	Степень кристалличности X, %	
	Расчетные значения (в предположении аддитивности)	Экспериментальные значения
ПВБ – ПЭВД	18	9
ПВБ – ПЭНД	22	15
ПВБ – ПЭСД	43	41

Прямым доказательством влияния степени кристалличности ПЭ на его диффузионное взаимодействие с ПВБ явились данные электронномикроскопических исследований (рис. 2). На микрофотографии (рис. 2, *а*) показана граница контакта ПВБ с ПЭСД, из которой видно, что взаимной диффузии полимеров не наблюдается. В смеси ПВБ с ПЭНД (рис. 2, *б*) заметно прорастание фибриллярной структуры ПЭ в аморфный ПВБ (толщина диффузионного слоя составляет 0,4—0,6 *мкм*). Наиболее отчет-

ливо переходная зона шириной от 1 до 3 *мкм* проявляется в смеси ПВБ с ПЭВД (рис. 2, *в*), т. е. с ПЭ, имеющими наименьшую степень кристалличности (см. вклейку).

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию 6 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

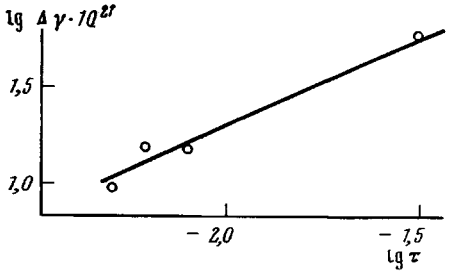
1. *R. E. Robertson, D. K. Paul*, J. Appl. Polymer Sci., *17*, 2579, 1973.
2. *Э. Н. Нагуманова, Х. Г. Миндияров, В. С. Ионкин*, Химия и химич. технология, *16*, 1568, 1973.
3. *А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Воюцкий*, Докл. АН СССР, *156*, 1364, 1964.
4. *С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, Н. М. Фодиман*, Механика полимеров, 1966, 446.
5. *А. Д. Яковлев, Н. З. Евтюков, Г. Т. Ткаченко, М. А. Мартынов, А. И. Марей*, Высокомолек. соед., *Б16*, 878, 1974.
6. *М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина*, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 15.
7. *Н. З. Евтюков*, Диссертация, 1974.
8. *В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев*, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 295.

УДК 532.77:541.64:539.2

К ВОПРОСУ О ФОРМЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

В. П. Будтов, Н. А. Домничева, А. Я. Сорокин

В литературе имеется достаточно большое число работ, посвященных изучению структурообразования в растворах полимеров, в частности в растворах ПВС, однако до настоящего времени вопрос о форме частиц надмолекулярного порядка не решен. Так, например, в работах [1, 2] высказывается предположение, что надмолекулярные структуры в системе ПВС — вода имеют сферическую форму. На основании исследования зависимости величины двойного лучепреломления в потоке (ДЛП) от градиента скорости g установлено, что в водном растворе ПВС образуются анизодиаметрические частицы [3, 4].



Зависимость $\Delta\gamma$ (*см*³) от τ (сек.) для растворов ПВС в смеси вода — этиловый спирт. Данные приведены для интервала времени 1—17 суток

Теоретический анализ временны́х зависимостей величины оптической анизотропии надмолекулярных структур $\Delta\gamma$ и времени релаксации τ показывает, что имеется прямая возможность определения формы частицы *). Действительно, если рост частиц контролируется процессом на поверхности частица — раствор, то для вытянутых эллипсоидов ($p>10$, где $p=L/a$; L — максимальная ось эллипсоида, a — его поперечник) $\tau\sim t^3$ и $\Delta\gamma\sim t$ и для сплюснутых эллипсоидов ($p<0{,}1$) $\tau\sim t^3$ и $\Delta\gamma\sim t^2$. Для диффузионно-контролируемого роста частиц имеем: для вытянутых эллипсоидов $\tau\sim t^{1,5}$ и $\Delta\gamma\sim t^{0,5}$ и для сплюснутых $\tau\sim^{1,5}$ и $\Delta\gamma\sim t$. Анализируя совместно временны́е зависимости $\Delta\gamma(t)$ и $\tau(t)$, получаем для удлиненных эллипсоидов $\Delta\gamma\sim\tau^{1/3}$ и для сплюснутых

---

* Величины $\Delta\gamma$ и τ надмолекулярных структур в растворе могут быть определены с помощью двойного лучепреломления в поле сдвиговых напряжений [5].