

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 5

УДК 541.64:539.2:547.458.81

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСИ АЦЕТОБУТИРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

*Мамуня Е. П., Лебедев Е. В., Брюхнов Е. Н.,
Липатов Ю. С.*

Сопоставление изменений механических характеристик смесей ацетобутирата целлюлозы и полиоксиметилена в широком диапазоне концентраций компонент с электронно-микроскопическими характеристиками структуры смесей показало, что выделение добавки в самостоятельную фазу происходит уже при 1%-ном ее содержании. В области малых добавок той и другой компоненты смеси разрывная прочность остается постоянной, в то время как значение удельной ударной вязкости резко меняется, что связано с различным механизмом разрушения. Наличие включений добавки и образование граничного слоя сильно сказывается на хрупком разрушении, что и приводит к изменению удельной ударной вязкости.

В последнее время большое внимание уделяется изучению композиций на основе смесей полимеров, использование которых позволяет получать материалы с улучшенными свойствами. Имеется много данных [1–8], показывающих эффективное влияние полимерного модификатора на свойства полимеров, однако наибольший интерес вызывает поиск путей улучшения физико-механических характеристик композиций. Характерное для подавляющего большинства полимерных смесей отсутствие термодинамической совместимости компонент не является препятствием для создания материалов с высокими механическими показателями. При этом важными факторами являются, во-первых, структурообразующее влияние полимерной добавки и, во-вторых, образование переходного слоя на границе раздела компонент смеси. Структура и свойства переходного слоя могут служить одной из основных причин изменения механических свойств полимерной системы, поскольку условия деформации, распределения напряжений и роста трещин в области межфазной границы отличаются от таковых в объеме образца. Ряд работ [9–15] посвящен изучению морфологических особенностей полимерных смесей и структуры переходного слоя. Поскольку эти факторы оказывают определяющее влияние на механические свойства полимерной смеси, представляло интерес проследить изменения морфологических характеристик смеси, отражающие механические свойства системы, при варьировании соотношения компонент в смеси.

Смеси готовили из полиоксиметилена (ПОМ) – сополимера формальдегида с диксонаном – и ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) методом литья под давлением. Механическая смесь компонент поступала в литьевую машину, где находилась при 180–190° в течение ~30 сек. Давление при впрыскивании расплава в форму составляло 1200 кГ/см², температура формы 90°, время охлаждения формы 1–1,5 мин.

Механические испытания проводили по стандартной методике на разрывной машине ZMGI-250 при скорости растяжения образцов 50 мм/мин и на копре ПСВ-1,5 с массой маятника 2,0 кг и длиной плеча 380 мм.

Морфологические исследования выполняли на электронном микроскопе УЭМВ-100В с помощью метода углеродных реплик. Репликацию проводили с поверхности сколов образцов, предварительно охлажденных в жидким азотом. С целью контрастирования перед нанесением реплик образцы травили в плазме высокочастотного разряда [16].

В структуре исходного АБЦ можно выделить мелкие глобулярные элементы размером 0,05–0,1 мкм (рис. 1, а). При введении второй компоненты

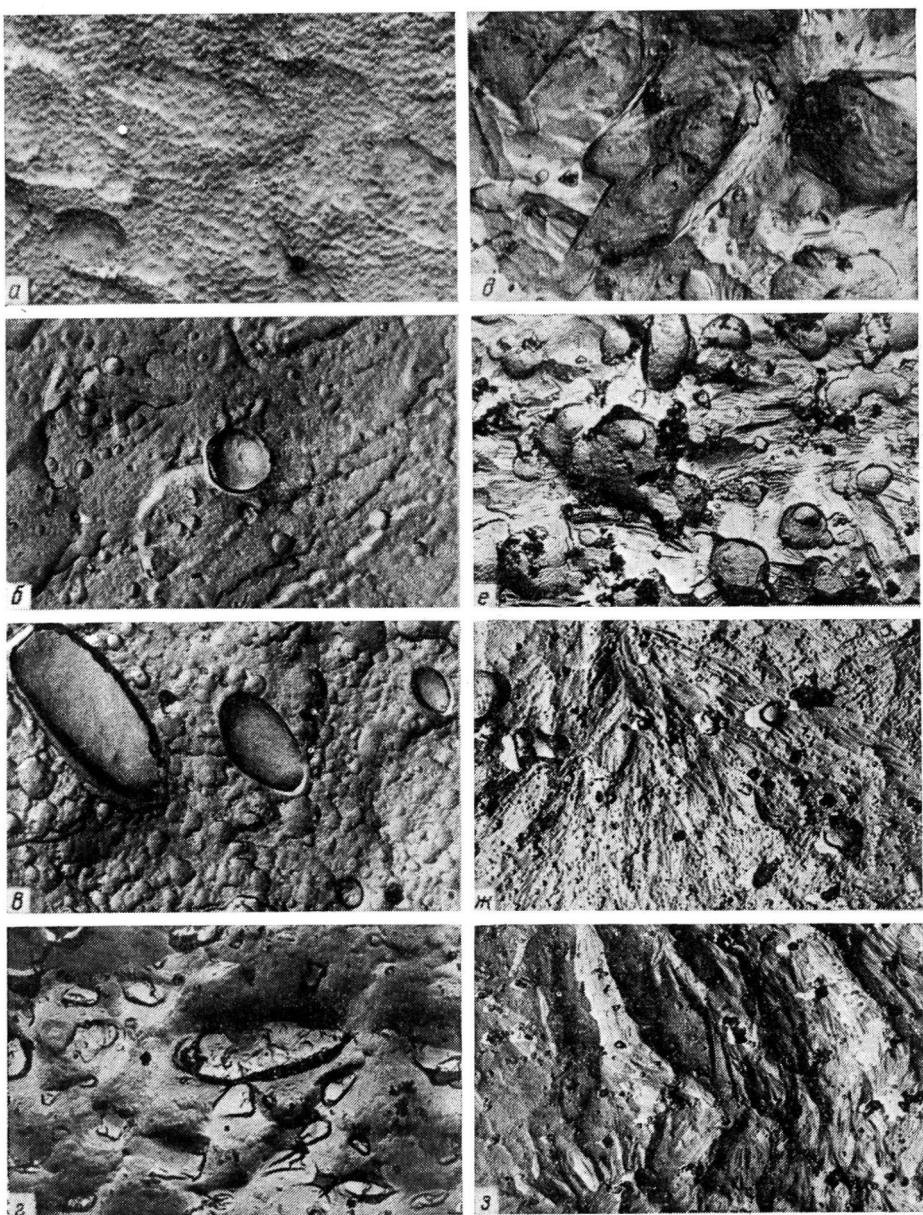


Рис. 1. Морфология системы ПОМ-АБЦ в зависимости от содержания АБЦ в смеси, вес.%: *a* – 100, *б* – 99, *в* – 95, *г* – 80, *д* – 50, *е* – 20, *ж* – 1, *з* – 0; \times в 9000 раз

смеси характер структуры АБЦ качественно не меняется, однако наблюдается появление крупных сфероподобных образований. Как видно из рис. 1, *в*, при содержании ПОМ в смеси 5% их размер составляет 0,3–0,8 мкм. Интересно, что даже в случае минимального содержания ПОМ (1%) эта компонента выделяется в самостоятельную фазу в виде каплеобразных включений диаметром ~1 мкм, хотя одновременно образуется довольно большое число более мелких включений размером 0,2–0,4 мкм (рис. 1, *б*). Вокруг крупных частиц ПОМ можно различить граничный слой АБЦ толщиной до 0,2 мкм. Увеличение количества ПОМ вплоть до 10% не изменяет этой картины, приводя лишь к росту числа крупных включений.

Однако дальнейший рост содержания ПОМ в АБЦ меняет морфологи-

ческие особенности как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды. Из рис. 1, г (АБЦ : ПОМ = 80 : 20) видно, что частицы ПОМ становятся неправильной формы, хотя и сохраняют свои размеры. По-видимому, это обусловлено следующим обстоятельством. Частицы ПОМ при охлаждении расплава формируются под действием сил поверхностного натяжения на границе раздела ПОМ – АБЦ. Действие этих сил изотропно и включения ПОМ приобретают либо сферическую форму, либо форму эллипсоида, что связано с одноосным действием сил по направлению движения расплава в форме. Увеличение концентрации ПОМ приводит к тому, что изотропное действие сил межфазного натяжения искажается влиянием соседних частиц из-за перекрывания «полей перенапряжений» [17], имеющих вблизи каждой из них, что меняет условия кристаллизации включений ПОМ. Действительно, при малой концентрации частиц ПОМ (рис. 1, б, в) кристаллизация подавлена – на поверхности включений отсутствуют признаки кристаллических образований, характерные для кристаллизующихся полимеров, каковым является ПОМ.

Кроме того, заметно ориентирующее влияние включений ПОМ (рис. 1, г) на структурные элементы АБЦ, причем эта ориентация распространяется на обширные перекрывающиеся области вокруг частиц ПОМ. Включения ПОМ, окруженные перекрывающимися ориентированными слоями АБЦ, могут образовать пространственный каркас, приводящий к упрочнению смеси [18].

Уже при содержании ПОМ 20% наблюдается образование кратных систем (крупные включения ПОМ содержат частицы АБЦ), что является начальным признаком инверсии фаз. Смесь АБЦ – ПОМ с соотношением 50 : 50 (рис. 1, д) характеризуется наличием крупных агрегатов как АБЦ, так и ПОМ размерами 1,5–4,0 $\mu\text{м}$ со структурой, характерной для индивидуальных компонент, причем в агрегатах присутствуют включения другой компоненты смеси. Морфологическая картина характерна для момента инверсии фаз, когда нельзя выделить доминирующего положения какой-либо компоненты смеси в качестве дисперсионной среды.

В смеси, содержащей 80% ПОМ и 20% АБЦ, непрерывной фазой является ПОМ, для которого характерна ламеллярная структура (рис. 1, е). Включения АБЦ имеют размер от 0,3 до 2,0 $\mu\text{м}$ и обладают глобулярной структурой. При дальнейшем уменьшении содержания АБЦ в смеси (до 1%) его включения состоят как из крупных частиц сферической формы размером 0,5–1,0 $\mu\text{м}$, так и из большого числа мелких частиц размером 0,05–0,1 $\mu\text{м}$ (рис. 1, ж). На рис. 1, з изображен чистый ПОМ с характерной четко выраженной ламеллярной структурой.

Таким образом, из данных электронной микроскопии следует, что выделение добавки в самостоятельную фазу происходит уже при минимальном ее содержании (1%). Обращение фаз происходит в широком диапазоне концентраций, причем первые признаки инверсии фаз наблюдаются уже при соотношении компонент смеси 20 : 80. При этой же концентрации возможно появление коагуляционной структуры, образованной частицами ПОМ с ориентированным слоем АБЦ.

Описанные изменения морфологической картины образцов смеси хорошо согласуются с данными механических испытаний. Из рис. 2 видно, что на зависимостях механических характеристик смеси от ее состава можно выделить три участка: области малых добавок – ПОМ к АБЦ до 10% (область I), АБЦ к ПОМ до 20% (область III) и промежуточные значения состава смеси (область II).

При малых добавках ПОМ к АБЦ и АБЦ к ПОМ разрывная прочность σ_r остается неизменной, в то время как величина удельной ударной вязкости A_v резко меняется, что связано с различным механизмом разрушения полимера при этих испытаниях. Отличия разрывной прочности и прочности при хрупком разрушении в зависимости от состава смеси отмечались также для смесей каучуков [19].

Измерение σ_p связано с развитием больших (предельных) деформаций в образце, что определяется возможностью перестройки структуры и ориентации макромолекул и структурных элементов в результате преодоления межмолекулярных связей. Деформирование может захватывать различные уровни структурной организации, приводя к глубоким изменениям структуры материала [20], в результате чего разрушается не исходный полимер, а материал иной структуры, ориентированый и обладающий иными свойствами [21]. При измерении удельной ударной вязкости происходит хрупкое разрушение полимера, что обусловлено высокой скоростью нагружения. Хрупкое разрушение определяется наличием неоднородностей и микродефектов [22] и связано преимущественно с разрывом межатомных связей [17]. Если скорость деформации достаточно велика, то образование трещин «серебра» не наблюдается, поскольку разрушение происходит раньше, чем успевают образоваться тяжи и процесс идет посредством роста трещин разрушения [21].

Из данных механических испытаний следует, что появление включений второй компоненты смеси и образование межфазной границы сильно сказывается на хрупком разрушении. Малые добавки ПОМ к АБЦ (область I) оказывают усиливающее действие, повышая ударопрочность смеси (рис. 2, кривая 3). Такой эффект связан с изменением характера роста трещин в образце — растущая микротрещина наталкивается на частицу добавки и ее дальнейшее развитие требует дополнительного увеличения напряжения. Аналогичным образом объясняется высокая ударопрочность ПС, содержащего частицы эластомера, на которых гасятся трещины вследствие повышенной скорости релаксации напряжения в эластомере [17]. В нашем случае смесь АБЦ — ПОМ в области I можно рассматривать как «жесткую» матрицу АБЦ, содержащую «мягкие» включения ПОМ. Действительно, температура стеклования АБЦ равна 50° , в то время как T_c аморфных областей ПОМ составляет -85° [23].

Однако следует учесть, что важным фактором, влияющим на усиление, является структура граничного слоя. В таком слое полимера вокруг частицы добавки (рис. 1, б) происходят определенные изменения в характере расположения и упаковки макромолекул, что приводит к перераспределению напряжений вблизи частицы добавки и, следовательно, изменяются условия развития трещин. Кроме того, изменение молекулярной подвижности в граничном слое вследствие адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз ведет к изменению спектра времен релаксации полимера в граничном слое, что изменяет весь спектр времен релаксации смеси [18]. Наблюдавшееся нами снижение T_g при введении в ПЭ небольших добавок ПОМ [24] указывает на увеличение сегментальной подвижности макромолекул ПЭ и является следствием ускорения релаксационных про-

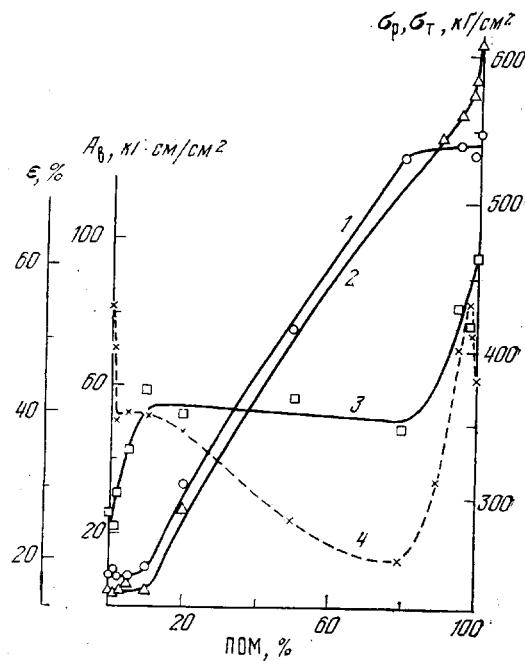


Рис. 2. Зависимость механических характеристик смеси ПОМ—АБЦ от ее состава

1 — Предел прочности при растяжении, 2 — предел текучести при растяжении, 3 — удельная ударная вязкость, 4 — относительное удлинение

цессов в смеси. В ряде работ [25, 26] такое ускорение, способствующее снижению локальных напряжений в системе, связывается с улучшением механических характеристик композиций.

В области III наблюдается противоположное явление — увеличивается хрупкость исследуемой смеси при введении добавки. При этом следует иметь в виду, что появление включений второй компоненты смеси приводит к двойному эффекту. С одной стороны, наличие граничного слоя может способствовать рассасыванию локальных напряжений. С другой стороны, межфазная граница является местом, где может существовать повышенная концентрация перенапряжений из-за различия модулей включений и дисперсионной среды. Какой из этих эффектов будет играть главную роль при разрушении полимера — зависит от структуры образующегося граничного слоя. В области малых добавок АБЦ к ПОМ структура граничного слоя может быть качественно иной, чем в области I, так как этот слой формируется в условиях, когда при охлаждении из расплава происходит вначале отверждение матрицы, а затем уже включение дисперсной фазы в противоположность случаю добавок ПОМ к АБЦ, поскольку температура текучести АБЦ ($\sim 160^\circ$) ниже температуры плавления ПОМ (181°) [23]. Таким образом, межфазная граница может служить местом зарождения трещин.

Существенная роль, которую играет в хрупком разрушении смеси наличие межфазной поверхности и образование граничного слоя, указывает на то, что изменение межфазной поверхности должно сказываться на A_v . В области инверсии фаз (область II) количество межфазной поверхности не меняется, а происходит лишь обращение фаз, что и приводит к постоянству значений ударной вязкости.

Неизменность значений σ_p в областях I и III связана с тем, что введение добавки существенно не меняет структуру непрерывной фазы, которая определяет предельные прочностные характеристики смеси в области малых добавок. Выделение добавки в самостоятельную фазу с довольно крупным размером частиц приводит к тому, что межфазная поверхность невелика и образование граничного слоя и изменение релаксационных свойств дисперсионной среды перекрываются глубокими изменениями структуры полимера в процессе предельной деформации. При ориентации структурных элементов, обусловленной вытяжкой, небольшой процент включений добавки в малой степени ограничивает перестройку структуры полимера и нагрузку воспринимают в основном ориентированные макромолекулы дисперсионной среды, что и определяет величину σ_p . Таким образом, разрывная прочность оказывается в данном случае мало чувствительной к наличию дефектов и неоднородностей, так как возникающие на микродефектах перенапряжения приводят не к хрупкому разрушению, а к вынужденно-эластической деформации материала.

Как видно из рис. 2 (кривая 2), в области III добавки малых количеств АБЦ быстро снижают величину предела текучести σ_t до значения, равного σ_p (в чистом ПОМ $\sigma_t > \sigma_p$). Можно предположить, что наряду с выделением АБЦ в самостоятельную фазу уже при минимальных добавках небольшое количество АБЦ растворяется в межкристаллических областях ПОМ, что увеличивает подвижность структурных элементов, ускоряя релаксацию напряжений (внутренних и возникающих на начальном этапе деформирования [27]), что и снижает значение σ_t .

В области средних концентраций, когда система имеет ярко выраженный гетерогенный характер, изменение разрывной прочности носит аддитивный характер вследствие того, что большие количества второй компоненты, сохраняющие особенности своей первоначальной структуры, вносят пропорциональный вклад в прочностные характеристики в условиях больших деформаций.

В областях I и III происходит уменьшение относительного удлинения ϵ (за исключением малых добавок АБЦ к ПОМ (до 2%) в области III,

где ϵ растет). К такому эффекту может привести ограничение способности к ориентации части макромолекул дисперсионной среды, вовлеченных в граничный слой. Некоторое увеличение ϵ при малых добавках АБЦ к ПОМ можно объяснить причинами, обусловливающими падение σ_t в этом же интервале концентраций добавки.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
24 I 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A17, 2358, 1975.
2. Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святченко, В. Ф. Бабич, Докл. АН УССР, 1976, серия Б, № 8, 713.
3. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
4. Ю. С. Липатов, Е. П. Мамуня, Г. Я. Боярский, В. А. Вонсяцкий, Е. В. Лебедев, Высокомолек. соед., B18, 754, 1976.
5. Ю. С. Липатов, В. Ф. Росовицкий, В. Ф. Бабич, Высокомолек. соед., A18, 2075, 1976.
6. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, Н. А. Занемонец, Г. А. Занина, Высокомолек. соед., A14, 291, 1972.
7. В. Н. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
8. В. В. Коновалов, М. С. Акугин, М. Л. Кербер, В. А. Талыков, А. А. Щербаченко, Е. Ф. Зинин, Высокомолек. соед., B18, 247, 1976.
9. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаэлян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 823, 1964.
10. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Е. В. Лебедев, Коллоидн. ж., 37, 481, 1975.
11. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., A17, 148, 1975.
12. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Н. К. Ивченко, Е. В. Лебедев, Ю. П. Гомза, Высокомолек. соед., A17, 1862, 1975.
13. Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, Докл. АН СССР, 230, 1380, 1976.
14. G. Akovani, M. Niinomi, J. Diamant, M. Chen, Polymer Preprints, 17, 560, 1976.
15. W. M. Barentsen, D. Heikens, Polymer, 14, 579, 1973.
16. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, В сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
17. Ю. М. Малинский, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 83.
18. Ю. С. Липатов, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 75.
19. Ю. С. Зуев, М. А. Ревазова, М. Ф. Бухина, А. М. Буканов, А. Ф. Булгакова, М. П. Фармаковская, Высокомолек. соед., B18, 127, 1976.
20. Г. П. Андрианова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974, стр. 163.
21. Г. М. Бартенев, Ю. С. Зуев, Прочность и разрушение высокоэластических материалов, «Химия», 1964, стр. 90.
22. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, «Химия», 1964, стр. 95.
23. Ю. С. Липатов, А. Е. Несторов, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971, стр. 226.
24. Ю. С. Липатов, В. А. Вонсяцкий, Е. П. Мамуня, Г. Я. Боярский, Высокомолек. соед., B16, 838, 1974.
25. Т. И. Соголова, М. С. Акугин, Д. Я. Цванкин, М. Л. Кербер, Б. Г. Муджири, А. Ш. Чердабаев, Высокомолек. соед., A17, 2505, 1975.
26. Е. М. Готлиб, Р. С. Киселева, Ю. А. Соколова, Ю. В. Зеленев, А. Д. Николаева, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., B18, 535, 1976.
27. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 139.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE MIXTURE
OF CELLULOSE ACETATE BUTYRATE AND POLYOXYMETHYLENE
Мамуня Е. Р., Lebedev E. V., Brukhnov E. N., Lipatov Yu. S.

Summary

A comparison of mechanical characteristics of the mixtures of cellulose acetate butyrate and polyoxymethylene performed in the wide range of component concentrations with the electron microscopic characteristics of the structure of mixtures has shown that the extraction of addition into an independent phase occurs even at its 1% content. In the region of small additions of one and the other mixture component the fracture strength remains constant, as soon as the value of specific impact viscosity sharply varies that is related to different fracture mechanism. The presence of addition insertions and the formation of boundary layer have an essential influence on a brittle fracture that also results in a variation of the specific impact viscosity.