

видно, что их изменение носит циклический характер. По-видимому, это связано с изменением ориентации [6] поглощающих осцилляторов в поле излучения.

Сравнение спектров, приведенных на рис. 1, а и 2, показывает, что смещение полос в рассматриваемой области спектра при фотооблучении подобно смещению, возникающему при механическом нагружении и связываемому с искажением валентных углов и длии межатомных связей в поле механических сил. Следовательно, действие излучения на полимер приводит также к перенапряжению связей.

Для оценки величины возникающего при фотооблучении напряжения были использованы ИК-спектры ПКА при ступенчатом одноосном растяжении. Изменение величины смещения максимума полосы 930 см<sup>-1</sup> приведено на рис. 3. В области линейного роста величины  $\Delta v$  с увеличением нагрузки справедливо уравнение  $\Delta v = \alpha \sigma$ , где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности,  $\sigma$  — внешняя нагрузка. Коэффициент  $\alpha$  для полосы 930 см<sup>-1</sup>, определенный по данным рис. 3, составил 3,0 см<sup>-1</sup> · мм<sup>2</sup> / кГ. Тогда напряжение, возникающее при фотооблучении ПКА, на связях фрагмента CONH можно оценить по уравнению  $\sigma_{\phi,0} = \frac{1}{\alpha} \Delta v$ . Полученное значение

составляет величину порядка 1 кГ/мм<sup>2</sup>.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что взаимодействие фотоизлучения с твердым полимером проявляется в активации поворотной изомеризации, в процессе которой происходит перенапряжение ряда межатомных связей.

Научно-исследовательская часть  
производственного объединения «Узбыхимпласт»

Поступила в редакцию  
10 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Г. И. Заиков, Высокомолек. соед., А17, 2122, 1975.
2. А. Н. Мелкумов, В. П. Пруткин, Л. И. Тавшунская, С. С. Тетенева, Высокомолек. соед., Б20, 169, 1978.
3. Д. Сайдов, Х. Хабибулаев, В. И. Веттегрень, Высокомолек. соед., Б20, 135, 1978.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лицшиц. Статистическая физика, «Наука», 1964.
5. J. H. Adams, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1279, 1970.
6. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976.
7. В. Р. Регель, А. Н. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
8. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976.
9. И. И. Новак, Е. С. Цобкалло, П. М. Пахомов, В. Е. Корсуков, Высокомолек. соед., А20, 17, 1978.
10. М. В. Болькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959.

УДК 541.64:539.2

#### ГЕТЕРОГЕННАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА С ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П.

К настоящему времени установлено, что характеристики полимерных смесей определяются свойствами компонентов, степенью совместимости и характером их распределения в объеме смеси [1, 2].

Поскольку число термодинамических совместимых пар полимеров очень невелико [3], полимерные смеси чаще всего представляют коллоидно-химические системы с развитыми межкомпонентными границами. Поэтому характер контакта двух компонентов смеси играет важную роль в реализации ее физико-химических и эксплуатационных свойств.

О строении контактной зоны компонентов и ее протяженности единого мнения нет [4, 5]. Кажется естественным, что эти особенности полимерных смесей связаны с химической природой компонентов. Структурно-морфологические исследования смесей, различающихся по химической природе компонентов, таких, как полиэтилен и полиоксиметилен [6–10], позволили получить сведения об особенностях и степени их совмещения в гетерогенной системе и об интенсивности адгезионных взаимодействий.

Вышеупомянутые работы относятся к высококристаллическому состоянию обоих компонентов. Значительный интерес для установления особен-

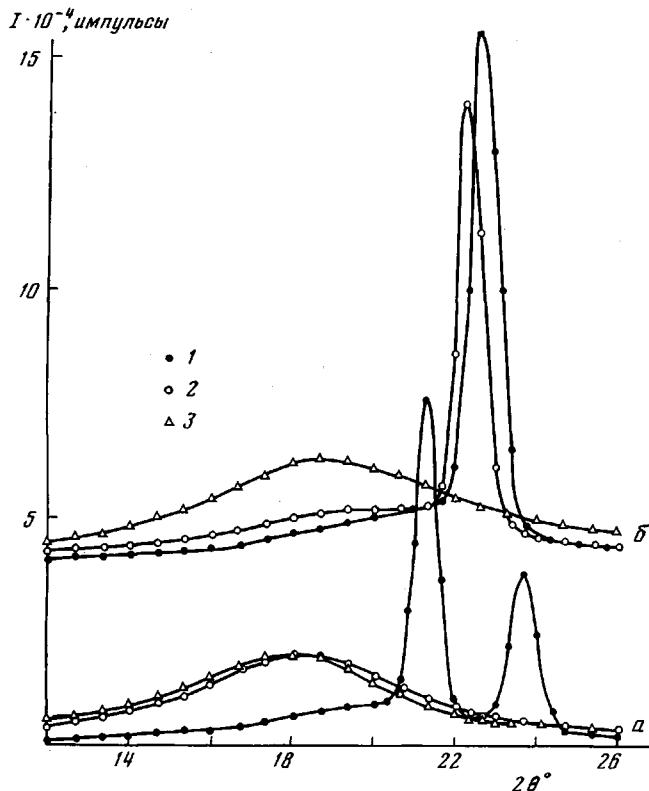


Рис. 1. Дифрактограммы ПЭВП (а) и ПОМ (б), полученные при комнатной температуре (1), 145 (2) и 180° (3)

ностей формирования гетерогенной структуры подобных полимерных смесей представляет изучение строения этих смесей в состоянии расплава одного из компонентов и обоих компонентов.

В данном сообщении излагаются результаты рентгенографического исследования смесей полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) с полиоксиметиленом (ПОМ) при повышенных температурах.

Исходными материалами для приготовления смесей являлись порошки ПЭВП (индекс расплава 4 г/10 мин) и ПОМ (характеристическая вязкость в ДМФ 1,06). Смеси в широком диапазоне составов (0; 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2; 5; 40; 80 и 100 вес.% ПОМ) готовили на лабораторном экструдере по ранее описанной методике [8].

Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре, разработанном для изучения структуры аморфных и жидкых полимерных материалов. Источник рентгеновского излучения — острофокусная трубка БСВ-11 с медным анодом ( $U=35$  кв,  $I=25$  ма), использован графитовый монохроматор в первичном пучке.

Дифрактометр функционировал в мониторном режиме. В качестве регистрирующей аппаратуры в основном и ведущем каналах использовали компоненты счетно-анализирующей аппаратуры «VAV-100» (ГДР). Детекторы излучения — сцинтилляционные счетчики.

Рентгеновская вакуумная камера для съемки «на просвет» была установлена на гониометре «ГУР-4». Исследуемые образцы толщиной 2,2 мм в бериллиевой кювете размером 6,5×3,5 мм<sup>2</sup> при толщине стенок 0,1 мм размещали внутри цилиндрического нагревателя в центре камеры. Система терморегулирования обеспечивала поддержание температуры в диапазоне 20–300° с точностью ±2°.

Съемку дифрактограмм проводили с интервалом 20'. В каждой точке набирали от 10 000 до 20 000 импульсов, а при съемке образцов, содержащих малые добавки ПОМ (0,1 и 0,3%), – от 50 000 до 100 000 импульсов. Время выдержки образцов при

145° (в состоянии расплава ПЭВП) 20 час., а при 180° (в состоянии расплава обоих компонентов) – 8 час. Экспериментальные кривые статистически обрабатывали и сглаживали по методу наименьших квадратов. Дифрактограммы, полученные при 145°, нормировали к кривой рас-

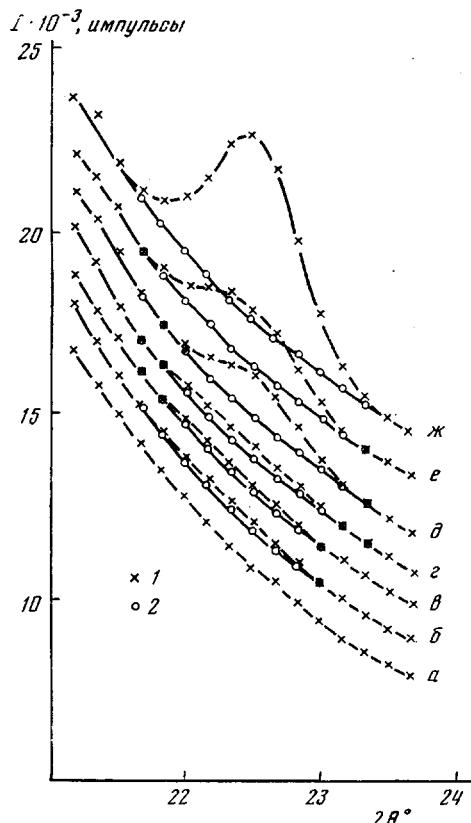


Рис. 2

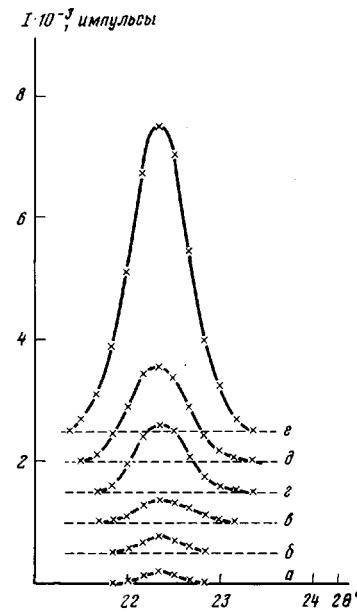


Рис. 3

Рис. 2. Дифрактограммы смесей с малыми добавками ПОМ, полученные при 145°: а – 100% ПЭВП; б – 0,1; в – 0,3; г – 0,5; д – 1; е – 2; ж – 5% ПОМ; 1 – экспериментальные значения, 2 – аппроксимация аморфного рассеяния

Рис. 3. Профили кристаллического максимума 100 ПОМ, полученные после вычитания из дифрактограмм рис. 2 фона аморфного рассеяния: а – 0,1; б – 0,3; в – 0,5; г – 1; д – 2; е – 5% ПОМ

сения чистым ПЭ при этой же температуре с учетом содержания компонентов, затем из них вычитали фон аморфного рассеяния. Ошибки в площадях максимумов под кристаллическими пиками определяли в соответствии с законом переноса ошибок [11] на основании стандартных отклонений для данных интенсивности.

Анализ кривых рассеяния полными расплавами смесей проводили путем сопоставления их с аддитивными кривыми для каждого из исследуемых составов. В качестве исходных данных для расчета аддитивных значений были использованы кривые рассеяния чистыми компонентами. Для каждой смеси находили содержание компонентов в объемных долях. Затем, используя табличные значения атомных факторов рассеяния [12] и интенсивностей некогерентного рассеяния [13] для входящих в исследуемые соединения атомов, экспериментальные кривые ПЭВП и ПОМ нормировали по методу Вайнштейна [14] к величине рассеяния одним кубическим ангстремом вещества. По этим результатам, учитывая содержание компонентов, рассчитывали аддитивные кривые для каждой смеси, которые сопоставляли с нормированными аналогичным образом экспериментальными кривыми этих же смесей. Все расчеты были выполнены на ЭВМ.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исходных компонентов, полученные при комнатной температуре, при  $145^\circ$  и при  $180^\circ$ . Как следует из рисунка, картина рассеяния ПЭВП при  $145^\circ$  характеризуется исчезновением кристаллических отражений. Дальнейшее повышение температуры обусловливает смещение широкого максимума аморфного гало в сторону меньших углов рассеяния. В отличие от ПЭВП на дифрактограмме ПОМ при  $145^\circ$  остаются кристаллические рефлексы, однако интенсивность аморфного максимума заметно повышается. При  $180^\circ$  кристаллические рефлексы ПОМ исчезают, а его картина рассеяния, как и в случае ПЭВП,

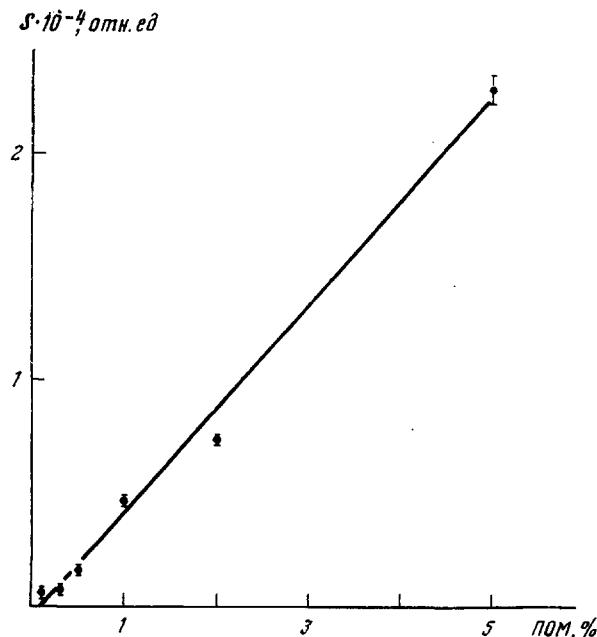


Рис. 4. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности максимума 100 ПОМ

представляет аморфное гало. Положения диффузных максимумов ПЭВП и ПОМ при этой температуре несколько различаются: ПЭВП –  $18^\circ 15'$ ; ПОМ –  $19^\circ$ .

Дифрактограммы смесей с малыми добавками ПОМ, полученные при  $145^\circ$ , показаны на рис. 2. На рис. 3 приведены соответствующие профили кристаллического максимума (100) полиоксиметилена, полученные после вычитания из экспериментальных дифрактограмм фона аморфного рассеяния. Из этого рисунка хорошо видно, что данный кристаллический максимум ПОМ проявляется вплоть до минимальных количеств этого компонента в смеси. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности этого максимума представлена на рис. 4. Прямая линия проведена по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов и, как видно из рисунка, удовлетворительно описывает эту концентрационную зависимость.

На рис. 5 представлены дифракционные кривые, полученные для смесей с широким диапазоном составов при  $180^\circ$ , а также дифрактограммы, рассчитанные для смесей этих же составов по дифрактограммам исходных компонентов в предположении сохранения в смесях аддитивности их вклада в общую картину рассеяния. Из рис. 5 видно, что во всей области составов экспериментальные кривые практически совпадают с аддитивными.

Из дифрактограмм исходных компонентов следует, что при  $145^\circ$  один из них (ПЭВП) находится в состоянии расплава, в то время как другой (ПОМ) сохраняет кристаллическую структуру. В смесях всех составов компоненты ведут себя аналогично. Назовем такое состояние полурасплавом. Повышение температуры до  $180^\circ$  приводит к полному исчезновению следов кристаллической фазы обоих компонентов.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2 и 3, показывают, что при  $145^\circ$  исследуемые системы представляют взвесь кристаллических образований ПОМ в среде жидкого ПЭВП. Положение максимума кристаллического рефлекса 100 полиоксиметилена и его полуширина сохраняются постоянными в диапазоне концентраций 0,1–5 % ПОМ. Следовательно, в окружении жидкого ПЭВП как кристаллическая структура, так и размеры кристаллитов ПОМ с уменьшением его концентрации вплоть до минимальных значений не изменяются. При этом кристаллические включения ПОМ имеют размеры, значительно превышающие величину кристаллитов. Учитывая, что компоненты исследуемой системы характеризуются близкими величинами поверхностной энергии [15] и вследствие этого способны к самопроизвольному диспергированию при малых концентрациях [16], такое явление следует признать не совсем обычным с точки зрения колloidно-химических представлений. Можно предположить, что это связано с особенностями полимерных расплавов, характеризующихся высокой вязкостью.

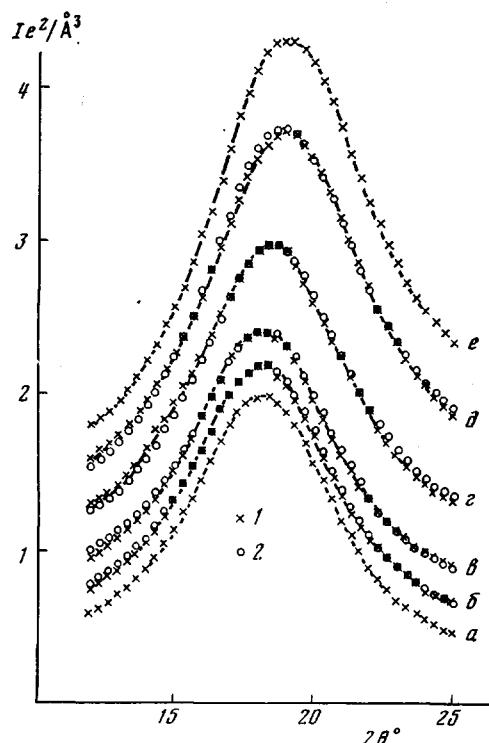


Рис. 5. Дифрактограммы исследуемых смесей, полученные при  $180^\circ$ :

*a* — 100% ПЭВП; *b* — 0,5%; *c* — 5%; *d* — 40%; *e* — 80%;  
*e* — 100% ПОМ; *f* — экспериментальные и *z* —  
аддитивные значения

лионоксиметилена в состоянии полурасплава смесей, находящихся в высокоориентированном кристаллическом состоянии, в интервале концентраций 0,5–10% ПОМ [9]. Это позволяет сделать аналогичные выводы о минимальной величине включений ПОМ ( $0,2$ – $0,4$  мкм) и предельной толщине их модифицированного слоя ( $50$ – $100$  Å). Однако в данном случае в отличие от вышеупомянутой работы представляют особый интерес два новых факта: минимальная концентрация ПОМ, равная 0,1%, и температура смеси, равная  $145^\circ$ . Первый из них расширяет концентрационный диапазон устойчивости включений ПОМ при получении смесей, а второй свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь заметной взаимодиффузии компонентов даже в особенно благоприятных условиях — в среде жидкого ПЭВП.

Аддитивность кривых рассеяния исследуемых смесей при  $180^\circ$  показывает прежде всего, что структурная индивидуальность компонентов системы в жидком состоянии сохраняется. Можно сделать заключение, что расплавы смесей ПЭВП с ПОМ — это жидкие эмульсии. Далее, принимая

во внимание аддитивность дифракционных данных, следует отметить устойчивость зоны контакта компонентов не только в полурастворе, но и в состоянии полного расплава. Как известно, на начальной стадии приготовления образцы представляли собой механическую смесь компонентов. Поэтому все процессы смешения (если таковые возможны) должны начинаться на межкомпонентных границах. В настоящем эксперименте производилась длительная выдержка смесей при 145 и 180°, что способствовало протеканию процессов взаимодиффузии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в расплавах смесей диффузия макромолекул на границах фаз компонентов представляется маловероятной.

Результаты дифракционных экспериментов позволяют рассматривать смеси ПЭВП с ПОМ во всем температурном интервале их существования как гетерогенные системы, в которых отсутствуют явные признаки смешения на межкомпонентных границах.

При формировании полимерных смесей из гетерогенного расплава в области контакта двух жидкых компонентов происходит ограничение конформационного набора макромолекул и в результате этого в обоих компонентах возникают граничные слои с модифицированной структурой [1]. При кристаллизации ПОМ его включения оказываются в окружении адсорбированного слоя молекул ПЭВП. Кристаллизация обоих компонентов приводит к образованию дисперсной структуры, в которой каждый компонент характеризуется своей аморфной и кристаллической фазой и граничным слоем с модифицированной структурой. Изучение протяженности граничных слоев компонентов и распределения плотности материала по их сечению представляет одну из наиболее важных задач в данной области полимерной науки. Исследования в этом направлении проводятся нами в настоящее время.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 214.
2. Ю. С. Липатов, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 75.
3. В. И. Кулезнев, В сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 10.
4. Ю. С. Липатов, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 4.
5. В. И. Кулезнев, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
6. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А17, 148, 1975.
7. Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, Л. И. Безрук, В сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 3.
8. Ю. С. Липатов, В. В. Шилов, Н. Н. Миненко, Ю. П. Гомза, Л. И. Безрук, Т. Коомото, Е. В. Лебедев, Т. И. Крат, В сб. Физико-химические свойства и структура полимеров, «Наукова думка», 1977, стр. 11.
9. В. В. Шилов, Л. И. Безрук, Т. Коомото, Т. Каваи, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А18, 2793, 1976.
10. В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б19, 209, 1977.
11. Д. Худсон, Статистика для физиков, «Мир», 1967, стр. 200.
12. D. T. Cromer, J. B. Mann, Los Alamos Scientific Laboratory, Report LA-3816, Los Alamos, 1967.
13. Л. И. Миркин, Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, «Физматгиз», 1961, стр. 805.
14. Б. К. Вайнштейн, Кристаллография, 2, 29, 1957.
15. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 62.
16. С. С. Воюцкий, Курс колloidной химии, «Химия», 1975, стр. 236.