ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVI 1984 № 11

УДК 541.64:542.952

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ IN SITU И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ

Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф.

Описан метод получения полимерных композиций на основе ПЭ высокой плотности и ПММА, ПС и полибутилметакрилата. В основе метода лежит растяжение ПЭ высокой плотности в соответствующих мономерах и их последующая полимеризация. Образующиеся полимерные композиции, один из компонентов которых обладает молекулярной ориентацией, имеют двойную фазовую непрерывность. Проведено электронно-микроскопическое исследование полученных композиций и обсуждается механизм их образования.

В последние годы происходит бурное развитие научных направлений, связанных с получением многокомпонентных многофазных полимерных систем. Основной трудностью, препятствующей прогрессу в этой области, является малая термодинамическая совместимость большинства полимеров друг с другом, связанная с малыми значениями энтропии смешения. В результате этого смешиваемые полимеры в той или иной степени распадаются на отдельные фазы, имеющие малую адгезию, что часто ухудшает свойства получаемых композиций. Одним из наиболее эффективных способов повышения взаимной диспергируемости несовместимых полимерных компонентов является метод полимеризации in situ, т. е. полимеризация мономера, находящегося в полимерной матрице. Этот прием лежит в основе получения взаимопроникающих полимерных сеток [1, 2]. В таких сетках несовместимые компоненты оказываются чрезвычайно тонко диспергированными друг в друге благодаря взаимопроникновению на молекулярном уровне [3]. Агрегативная устойчивость таких систем обеспечивается прочной системой зацеплений двух сшитых макромолекулярных сеток, так называемыми катенановыми соединениями. Полагают, что в определенных условиях таким путем можно достичь полного взаимопроникновения на молекулярном уровне для термодинамически несовместимых полимеров [4]. В данной работе сделана попытка получения композиционных материалов методом полимеризации in situ на основе ПЭВП и ряда полимеров, получаемых радикальной полимеризацией.

Получение полимерных композиций методом полимеризации in situ предусматривает способность так называемой первой полимерной сетки значительно набухать во втором мономере [1, 2]. Кристаллические эластомеры, такие как ПЭ или ПП, способны к ограниченному набуханию в органических жидкостях, имеющих к ним сродство [5]. Однако набухание такого рода как правило невелико и составляет несколько процентов. Это обусловлено тем, что низкомолекулярный компонент способен проникать только в аморфные области полимера и не затрагивает кристаллиты. Естественно поэтому, что высококристаллический полимер, например ПЭ высокой плотности (ПЭВП), не способен сорбировать значительные количества низкомолекулярной жидкости. Ситуация резко изменяется, если полимер подвергнуть деформации растяжения в совместимой с ним жидкости. Как было показано в работе [6], растяжение полимера в контакте с пластифицирующей жидкостью позволяет увеличить его набухаемость до 100 и более процентов от веса сухого полимера. Это обстоя-

тельство и было использовано в данной работе для получения ряда полимерных композиций на основе ПЭВП.

Использовали промышленные пленки экструдированного ПЭВП толщиной 50 мкм. Растяжение пленок в жидких мономерах осуществляли на специально сконструированной установке на 100, 200, 300 и 400%. После растяжения размеры образцов фиксировали в рамках из нержавеющей стали, образцы переносили в термостатируемый сосуд с инертной жидкостью, где проводили полимеризацию. Очистку мономеров осуществляли по стандартной методике [7]. Рентгенограммы в больших углах были получены на установке УРС-55, а в малых согласно методике [8].

Выбор экструдированного ПЭВП в качестве объекта исследования был обусловлен хорошо изученной морфологией пленок. Как известно [9], пленки ПЭВП построены из кристаллических ламелей, расположенных перпендикулярно оси экструзии. Вследствие этого не представляет значительных трудностей проследить и интерпретировать характер структурных перестроек полимера в процессе его деформации. Деформацию полимера в данной работе осуществляли во всех случаях вдоль оси экструзии, т. е. перпендикулярно осям ламелей.

С целью получения полимерных композиций пленку экструдированного ПЭВП растягивали при комнатной температуре в мономерах, содержащих 0,3 вес.% инициатора – перекиси бензола и в некоторых случаях сшивающий агент. Были выбраны мономеры, хорошо совместимые с ПЭВП – метилметакрилат, стирол и *н*-бутилметакрилат. После деформации до необходимой степени удлинения размеры образца фиксировали в специальной рамке, выдерживали несколько часов в насыщенных парах для возможно полного стекания жидкого мономера с поверхности растянутой пленки, после чего образец переносили в термостатируемый сосуд, где проводили полимеризацию. Фиксация размеров образца была необходима, так как растянутый в пластифицирующей жидкости ПЭВП показывает практически полную усадку [10], что, естественно, сопровождается выделением большей части захваченного мономера в окружающее пространство [11]. Полимеризацию проводили при 80° в течение 10 ч в среде инертной жидкости, не способной смешиваться с мономером и вызывать набухание ПЭ. Такими средами для выбранных мономеров могут служить глицерин, этиленгликоль, насыщенные водные растворы солей (KCl, NaCl, $CaCl_2$ и др.). Необходимо отметить, что скорость полимеризации мономеров in situ заметно замедленна по сравнению с их полимеризацией в свободном состоянии. Хотя количественно изучать кинетику полимеризации в набухшем полимере было довольно затруднительно, визуальные наблюдения свидетельствуют о том, что возможно полное превращение мономера в полимер в рассматриваемом случае происходит в ~1,5–2 раза медленнее, чем в обычных условиях. После проведения полимеризации рамки с образцами извлекали из реакционного сосуда, отмывали водой и отжигали при 100° в течение 1 ч.

На рис. 1 представлены зависимости количества введенного полимера путем полимеризации соответствующего мономера от степени растяжения ПЭВП в жидком мономере. Хорошо видно, что описанным выше способом удается получить полимерные композиции на основе ПЭВП, содержащие до половины и более второго компонента, чего естественно невозможно было бы достичь при набухании недеформированного полимера в тех же мономерах. Количество вводимого второго полимера монотонно возрастает с увеличением степени растяжения полимера и начинает запределиваться с ~200–250% удлинения, точно так же как и количество пластифицирующей жидкости, в которой проводят деформацию [6]. Количество второго компонента, вводимого в ПЭВП, мало зависит от природы выбранных мономеров, и зависимость состава от степени предварительного растяжения ПЭВП во всех выбранных мономерах может быть приближенно описана одной кривой. Небольшие различия в количестве включенного в ПЭВП второго полимера обусловлены, видимо, разной степенью сродства соответствующих мономеров к ПЭ. Состав полученных композиций, представленный на рис. 1, определяли с помощью весового метода, а для композиций на основе ПС – с помощью ИК-спектроскопии по методике работ [12, 13]. В обоих случаях получили совпадающие результаты. Поскольку оба компонента смеси были линейными, в тех случаях, когда не добавляли сшивающего агента, существовала возможность проверки полученных данных методом селективной отмывки компонентов. Таким приемом часто пользуются для анализа состава и структуры полимерных композиций, в частности взаимопроникающих полимерных сеток [14, 15].

С этой целью композиции на основе ПЭВП – ПММА подвергали последовательной отмывке в хлороформе (для растворения ПММА) при 60°

в течение 6 ч и в *н*-декане (для растворения ПЭВП) при 120° в течение 2 ч. Независимыми экспериментами было установлено, что гомополимеры в этих же условиях полностью растворяются. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 2. Оказывается, что путем селективного растворения полностью разделить компоненты полученной композиции не удается. Во всех случаях после отмывки остается ~25—30 вес.% нерастворимого продукта. Видимо, в условиях полимеризации либо происходит химическая прививка цепей компонентов [2], либо их взаимопроникновение на молекулярном уровне (так как это наблюдается при получении большинства взаимопроникающих полимерных сеток [3]), либо одновре-

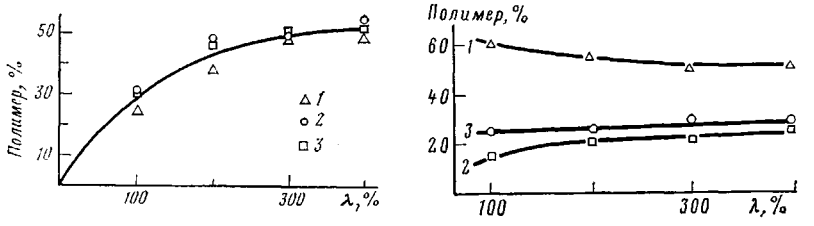

Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость процентного содержания ПММА (*1*), ПС (*2*) и ПБМА (*3*) в композиции от степени растяжения λ ПЭВП в соответствующем мономере

Рис. 2. Зависимость процентного содержания ПЭВП (*1*), ПММА (*2*) и нерастворимого в селективных растворителях остатка (*3*) в композициях ПЭВП – ПММА от степени растяжения λ ПЭВП в метилметакрилате

менное протекание этих процессов. В любом случае можно заключить, что получаемые композиции, несмотря на известную несовместимость компонентов, оказываются совмещены в большей степени, чем это имеет место при смешении расплавов полимеров [16, 17].

Тем не менее полученные композиции представляют собой двухфазные системы. На рис. 3, *а* представлена электронная микрофотография ПММА-каркаса, полученного после отмывки из композиции ПЭВП. Хорошо видно, что удаление ПЭВП приводит к образованию высокопористого ажурного каркаса с размерами структурных элементов от нескольких десятков ангстрем до нескольких десятых долей микрона. Похожая картина наблюдается и в том случае, если отмыть от композиции ПММА (рис. 3, *б*). Очевидно, что структуры, изображенные на рис. 3, *а* и *б*, являются комплементарными и должны дополнять друг друга в композиции. Двухфазность полученных систем подтверждают и данные калориметрии, согласно которым не происходит изменения температуры стеклования вводимого компонента или температуры и теплоты плавления ПЭВП.

В то же время оказывается, что полимерные композиции на основе ПЭВП, получаемые путем полимеризации in situ, заметно отличаются морфологически от аналогичных композиций, получаемых путем смешения расплавов полимеров, независимо от того, добавляется ли в такую смесь для улучшения совместимости привитой или блок-сополимер или нет. Как известно [18—20], например, в смесях на основе ПЭ – ПС любого состава появляются сферические образования с размерами 1—10 мкм в непрерывной матрице. Такая морфология возникает в расплаве под действием поверхностных сил вследствие практической несовместимости компонентов. В рассматриваемом случае совершенно не наблюдается сферических образований одного из компонентов и, как видно на рис 3, достигается значительно более высокий уровень дисперсности сосуществующих фаз. С морфологической точки зрения рассматриваемые системы стоят значительно ближе к взаимопроникающим полимерным сеткам. Это объясняется тем обстоятельством, что образование второй полимерной фазы происходит в межкристаллитных областях ПЭВП. В условиях поли-

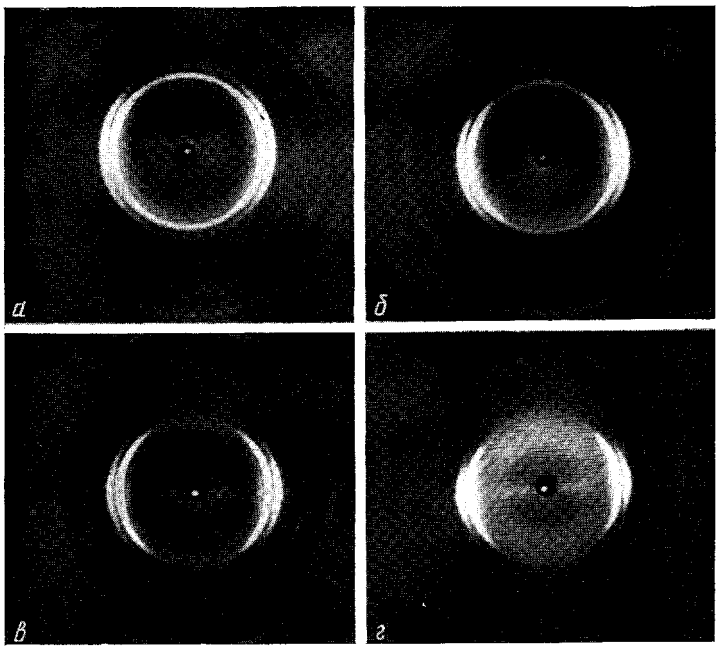

Рис. 4. Рентгенограммы ПЭВП, деформированного в гептане на 100 (*а*), 200 (*б*) и 400% (*в*), и композиций ПЭВП – ПММА, полученных растяжением ПЭВП в метилметакрилате на 400% (*г*). Здесь и далее ось растяжения полимера вертикальна

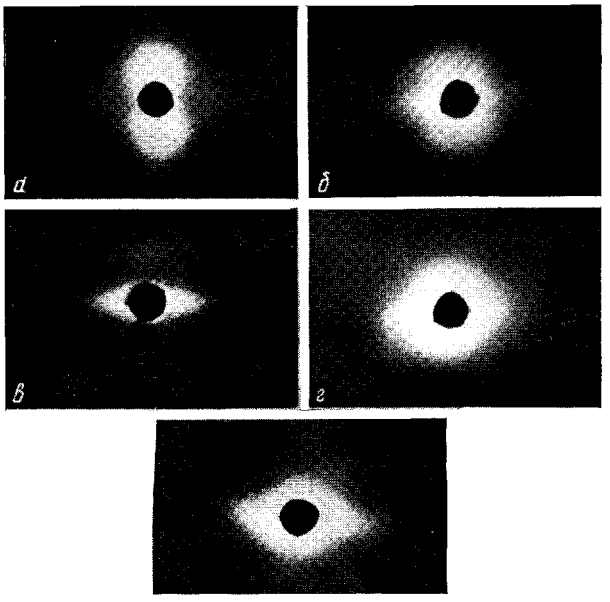

Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы образца ПЭВП, растянутого на 100% в мономере (*а*), композиций ПЭВП – ПММА, полученных растяжением ПЭВП в метилметакрилате на 100 (*б*) и 400% (*в*), а также ПММА каркасов (*г*, *д*), полученных путем селективной отмывки ПЭВП – ПММА композиций от ПЭВП в *н*-декане при 120°. Степень предварительного растяжения ПЭВП в метилметакрилате 100 (*г*) и 400% (*д*)

К ст. Волынского А. Л. и др.

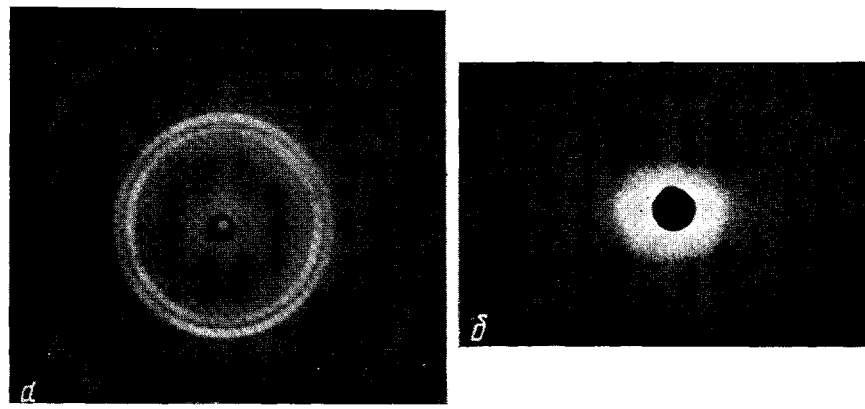

Рис. 6. Рентгенограммы, полученные в больших (*а*) и малых углах (*б*) образца композиции ПЭВП – ПММА (степень предварительного растяжения в мономере 300%), подвергнутого отжигу при 150° в течение 1 ч

К ст. Генина Я. В. и др., к стр. 2411

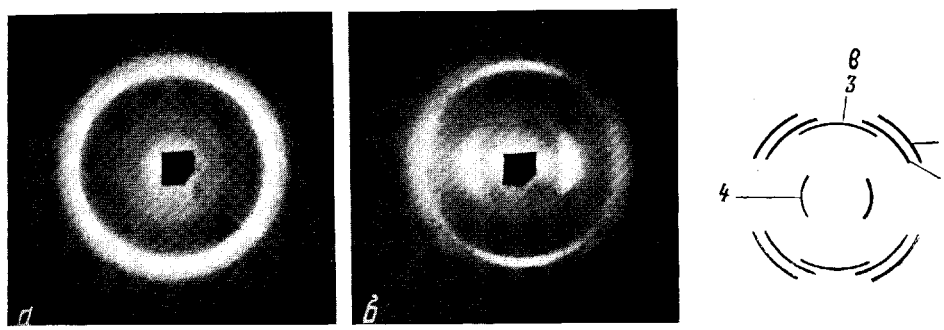

Рис. 5. Рентгенограммы пленок хитозана в щелочной форме из ДХУ: *а* – первичный пучок перпендикулярен плоскости пленки, *б* – параллелен, *в* – схема рентгенограммы рис. 5, *б* (d=3,55 (*1*); 4,00 (*2*); 4,50 (*3*) и 8,5 Å (*4*))

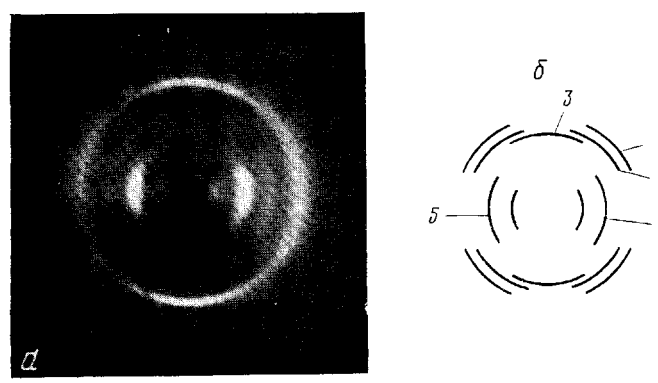

Рис. 7. Рентгенограмма пленки хитозана в щелочной форме из УК (*а*) и схема рентгенограммы (*б*). *а* – первичный пучок параллелен плоскости пленки, *б* – d=3,55 (*1*); 4,00 (*2*); 4,50 (*3*), 5,7 (*4*) и 8,5 Å (*5*)

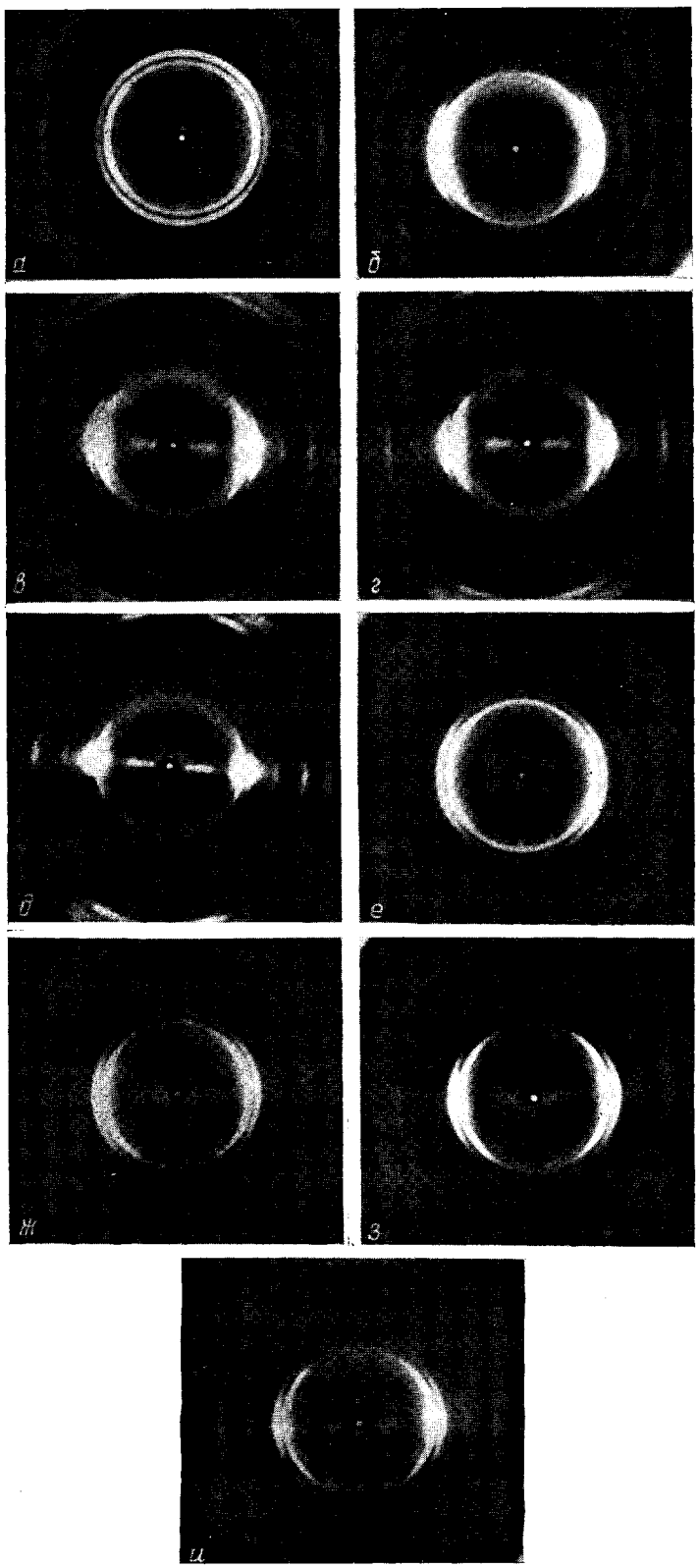

Рис. 1. Рентгенограммы исходного образца ПЭВП (*а*) и деформированного на воздухе на 100 (*б*), 200 (*в*), 300 (*г*) и 400% (*д*), а также образцов ПЭВП, деформированных в гептане на 100 (*е*), 200 (*ж*), 300 (*з*) и 400% (*и*). Здесь и на рис. 2 и 3 ось растяжения полимера вертикальна

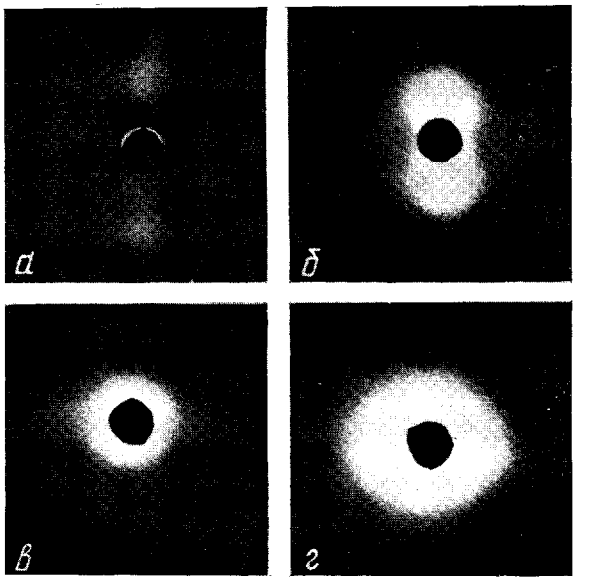

Рис. 2. Малоугловые рентгенограммы исходного образца экструдированного ПЭВП (*а*), растянутого на 100% в гептане (*б*), а также образца (*б*) после замещения гептана на муравьиную кислоту (*в*), и после удаления жидкости из структуры полимера (*г*)

меризации ПЭВП находится ниже температуры плавления и в значительной степени способен противостоять действию поверхностных сил, определяющих фазовое разделение, и стабилизировать возникающую структуру. Другими словами, сетка кристаллитов ПЭВП ограничивает возможность образования протяженной фазы второго компонента и определяет дисперсность системы. Ситуация аналогична случаю, наблюдающемуся при синтезе взаимопроникающих полимерных сеток, когда увеличение густоты сшивок первой сетки увеличивает фазовую дисперсность возни-

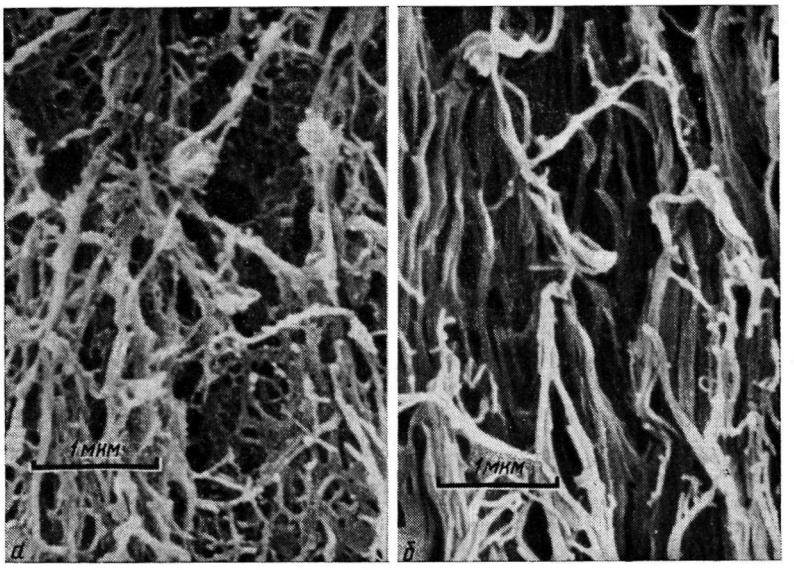

Рис. 3. Электронные микрофотографии композиции ПЭВП – ПММА (степень растяжения в мономере 200%) после селективной отмывки ПЭВП (*а*) и ПММА (*б*)

кающей второй сетки [21]. В рассматриваемом случае роль сшивок в первой сетке играет кристаллическая структура ПЭВП.

На основании полученных данных можно заключить, что при синтезе описываемых композиций происходит образование структуры, имеющей двойную фазовую непрерывность, так как селективная отмывка каждого из компонентов приводит к образованию непрерывного пористого каркаса, а не к распаду образца на части.

Рентгеноструктурное исследование позволяет понять многие особенности, происходящие при растяжении полимера в жидком мономере и последующей полимеризации. На рис. 4 представлены рентгенограммы, полученные в больших углах, образцов ПЭВП, деформированных в пластифицирующей жидкости — гептане с последующим высушиванием и отжигом, и ряда композиций[1] ПЭВП – ПММА при той же степени растяжения. Хорошо видно, что присутствие второго компонента не отражается ни на кристаллической структуре ПЭ, ни на степени ее ориентации. Полученный результат свидетельствует о том, что при растяжении ПЭВП в жидких мономерах происходят те же структурные перестройки, что и при растяжении в других пластифицирующих жидкостях, т. е. жидкий мономер заполняет межкристаллитные пространства, растворяясь в аморфных областях. При последующей полимеризации в этих аморфных областях происходит фазовое разделение с образованием высокодисперсной структуры, представленной на рис. 3. Этот процесс хорошо выявляется с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (см. вклейку).

На рис. 5 представлены малоугловые рентгенограммы образца ПЭВП, растянутого в гептане, а также ряда композиций ПЭВП – ПММА. Хоро-

[1] Полностью аналогичные результаты рентгеноструктурных исследований были получены и для систем ПЭВП – ПС и ПЭВП – ПММА.

шо видно, что деформация экструдированного ПЭВП в пластифицирующей жидкости приводит к размыванию и стягиванию к центру малоуглового меридионального рефлекса, характеризующего ламелярную структуру исходного полимера. Причины этого явления, подробно рассмотренные ранее [22], связывают с разобщением и нерегулярным удалением друг от друга кристаллических ламелей. В процессе полимеризации (рис. 5, *б—д*) происходит микрофазовое разделение в межкристаллитных областях, в результате чего на экваторе рентгенограммы появляется отчетливый диффузный рефлекс. Форма этого рефлекса подобна форме рефлекса, наблюдаемого на экваторе рентгенограмм, получаемых от аморфных стеклообразных полимеров, деформированных в адсорбционно-активных средах, и обусловленного фибриллярной структурой микротрещин [23]. Рентгенограммы (рис. 5, *г, д*) подтверждают, что это рассеяние действительно связано с фазой ПММА. Эти рентгенограммы получены для ПММА-каркасов после селективной отмывки ПЭ из композиций. Хорошо видно, что в то время как меридиональное рассеяние от кристаллитов ПЭ исчезает, экваториальное рассеяние от фазы ПММА полностью сохраняет свои размеры и форму (см. вклейку).

Необходимо отметить, что увеличение степени вытяжки ПЭВП в жидком мономере не только приводит к увеличению количества второго компонента в композиции. Во-первых, согласно данным, представленным на рис. 4, в процессе растяжения происходит заметная ориентация ПЭВП. Во-вторых, существенно изменяется морфология вводимой в ПЭВП второй фазы. Согласно рис. 5, *б*, экваториальный рефлекс по мере увеличения степени вытяжки все более утоньшается и вытягивается вдоль экватора рентгенограммы. Такое изменение картины диффузного рентгеновского рассеяния соответствует утоньшению структурных элементов вводимого в ПЭ полимера и лучшей ориентации его доменов относительно оси растяжения полимера. Необходимо отметить, что такая фазовая, надмолекулярная ориентация вводимого компонента не сопровождается его молекулярной ориентацией. Этот вывод прямо следует из ИК-спектроскопических данных. В то время как при растяжении ПЭВП непрерывно увеличивается ИК-дихроизм характерных для него полос поглощения, не наблюдается заметного ИК-дихроизма полос поглощения вводимого полимера.

Как мы уже отмечали, высокая степень дисперсности компонентов в полученных композициях обусловлена особенностями их синтеза, в процессе которого тонкая двухфазная структура ПЭВП препятствует эффективному фазовому разделению. В то же время очевидно, что компоненты смеси несовместимы в термодинамическом смысле и поэтому полученные композиции неравновесны, что часто является причиной изменения их свойств во времени [24]. В этом нетрудно убедиться, придав молекулярную подвижность компонентам смеси, например, путем их отжига. На рис. 6 представлены рентгенограммы ряда смесей ПЭ — ПММА, подвергнутых отжигу в течение 1 ч при 150°. При этой температуре, очевидно, происходит плавление полиэтиленовой фазы и расстекловывание введенного в нее ПММА, и возникает ситуация, которая обычно имеет место при смешении расплавов полимеров. Естественно, что при этом ПЭВП полностью утрачивает молекулярную ориентацию (рис. 6, *а*). В то же время второй компонент, согласно данным малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 6, *б*), резко увеличивает размеры своих фазовых доменов и утрачивает их асимметрию и взаимную ориентацию (см. вклейку).

Таким образом, радикальная полимеризация ряда мономеров в матрице ПЭВП, деформированного в их среде, позволяет получить ряд интересных композиционных полимерных материалов, имеющих высокую взаимную дисперсность компонентов. Используя вытяжку полимера в жидком мономере, удается включить в число объектов, пригодных для полимеризации in situ, широкий круг кристаллических полимеров, смеси на основе которых готовили исключительно путем смешения расплавов. Естественно, что при этом не удавалось достичь высоких степеней дисперсности, что нежелательным образом отражалось на свойствах композиций. С точки зрения существующих классификаций описанные смеси по способу полу-

чения ближе всего стоят к последовательным взаимопроникающим полимерным сеткам. В тех случаях, когда в мономер вводят сшивающий агент, эти смеси могут быть названы полувзаимопроникающими сетками. Однако даже когда сшивающий агент не вводят, имеет место тонкая смесь двух линейных полимеров, поскольку исходный полимер в определенном смысле может рассматриваться как сшитый из-за наличия сетки кристаллитов, вследствие чего он не способен к неограниченному набуханию и растворению в хороших растворителях. С другой стороны, полученные смеси оказываются более сложными, чем двухкомпонентные взаимопроникающие полимерные сетки. Действительно, такие композации содержат три различные фазы: кристаллическую и аморфную исходного ПЭВП, а также аморфную второго введенного путем полимеризации in situ полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.* Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наукова Думка, 1979.
2. *Томас Д., Сперлинг Л.* В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 5.
3. *Frisch H. L., Frisch K. C., Klempner D.* Pure and Appl. Chem., 1981, v. 53, № 8, p. 1557.
4. *Lim D. S., Lee D. C., Kim S. C.* In: Int. Union Pure and Appl. Chem. 28th Macromolec. Symp. Amherst, Mass. 1982, p. 223.
5. *Папков С. П.* Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия. 1974, т. 2, с. 320.
6. *Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 8, с. 1690.
7. *Григорьев А. П., Федотова О. Я.* Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высшая школа, 1977, т. 1, 2.
8. *Герасимов В. И., Цванкин Д. Я.* Приборы и техника эксперимента, 1968, № 2, с. 204.
9. *Джейл Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 411.
10. *Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 804
11. *Трилор Л.* Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973, с. 210.
12. *Janik A., Czechowicz D.* Chemia Analityczna, 1968, v. 13, № 5, p. 827.
13. *Данкович А., Киссин Ю. В.* Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 802.
14. *Widmaier J. M., Sperling L. H.* Macromolecules, 1982, v. 15, № 2, p. 625.
15. *Widmaier J. M., Sperling L. H.* J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 12, p. 3513.
16. *Suzuki J., Izzumi A.* Rept. Prog. Polymer Phys. Japan, 1980, v. 23, p. 379.
17. *Yeo J. K., Sperling L. H., Thomas D. A.* J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 3283.
18. *Heikens D., Barentsen W. M.* Polymer, 1977, v. 18, № 1, p. 69.
19. *Sjoerdsma S. D., Dalmolen J., Bleijenberg A. S., Heikens D.* Polymer, 1980, v. 21, № 12, p. 1469.
20. *Heikens D.* Kem. Ind., 1982, v. 31, № 4, p. 165.
21. *Donatelly A. A., Sperling L. H., Thomas D. A.* Macromolecules, 1976, v. 9, № 4, p. 671.
22. *Волынский А. Л., Штанчаев А. Ш., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2445.
23. *Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф.* Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1216.
24. *Dubiasson A., Tontanille M., Zaoni A.* Rheol. Acta, 1981, v. 20, № 3, p. 463.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 3.VI.1983

PREPARATION OF POLYMER COMPOSITIONS ON THE BASIS OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE BY POLYMERIZATION *in situ* AND STUDY OF THEIR STRUCTURE

Volynskii A. L., Shtanchaev A. Sh., Bakeev N. F.

Summary

The method of preparation of polymer compositions on the basis of HDPE and PMMA, PS and polybutylmethacrylate is described. The method is based on stretching of HDPE in corresponding monomers with their subsequent polymerization. The formed polymer compositions with one component having the molecular orientation have double phase continuity. The results of electron-microscopic study of obtained compositions are presented and the mechanism of their formation is discussed.