

ХРОНИКА

УДК 541.64 : 002

32-й МИКРОСИМПОЗИУМ ПО МАКРОМОЛЕКУЛАМ
«ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ»

С 17 по 20 июля 1989 г. в г. Праге (ЧССР) состоялся 32-й микросимпозиум по макромолекулам на тему «Полимерные смеси». Микросимпозиум проходил под эгидой ИЮПАК, Чехословацкой Академии наук и Чехословацкого химического общества. В работе микросимпозиума приняли участие более 300 ученых из Европы (в том числе 14 из СССР), США, Канады, Японии, КНР и других стран, которые представили 25 пленарных докладов и более 135 стендовых сообщений.

Известно, что преимущества полимерных смесей по сравнению с чистыми полимерами заключаются в расширении возможностей их применения, а также в широкой модификации таких свойств, как статические и динамические характеристики (в том числе стойкость к ударным воздействиям), перерабатываемость смесей и в связи с этим увеличение производительности оборудования, меньшая себестоимость и т. д.

Основное внимание в работах, представленных на микросимпозиум, удалено следующим вопросам: 1) механические свойства полимерных смесей, в том числе ударная прочность; 2) фазовая и надмолекулярная структура; 3) микромеханика образования крейзов и разрушение; 4) переработка и реология; 5) модификация пограничных слоев добавками компатibilизаторов, в частности на стадии переработки; 6) высокоориентированное состояние; 7) взаимопроникающие сетки; 8) термодинамика полимерных смесей. В стендовых сообщениях обсуждались статические и динамические физико-механические, термохимические, электрофизические, оптические, сорбционные, реологические и другие свойства, морфология и фазовая структура конкретных полимерных смесей. Основными объектами исследований являлись смеси крупнотоннажных полимеров – ПВХ, ПЭ, ПП, ПС, поликарилаты, СКЭП, ПА, ПУ, ПН, а также взаимопроникающие сетки (ВПС) и полу-ВПС.

Проблема повышения ударной прочности, как одна из центральных, по-прежнему решается путем введения каучуков. Бакнелл (Великобритания) отмечает, что ударная прочность композиций полимер – каучук зависит как от природы исходных компонентов, так и от условий испытаний. Например, ударная прочность смесей ПС – каучук при высокой скорости нагружения слабо зависит от содержания мелкодисперсной фазы каучука размера $\sim 0,1$ мкм и определяется содержанием больших частиц размера ~ 1 мкм и выше, тогда как при низкой скорости нагружения свойства зависят от общего количества фазы каучука. Взаимосвязь жесткости матрицы и механизма разрушения подчеркнуты в докладах Ву (США), Гейманса (Голландия) и Михлера (ГДР). Зарождение крейзов в смесях с хрупким полимером (линейного или сетчатого строения) происходит на больших частицах каучука, а остановка их роста – на малых, в связи с чем важную роль имеет распределение частиц каучука по размеру, а также объемная доля, форма и размер частиц. Диссипация энергии при ударе приводит к созданию и развитию полос сдвига в полимерной матрице, частицы каучука размера выше критического вызывают развитие магистральной трещины. В пластичных полимерах могут возникать кавитационные полости на частицах каучука, что обусловлено слабым адгезионным взаимодействием на границе раздела матрица – каучук.

В докладах и дискуссиях отмечено, что весьма эффективным способом улучшения свойств полимерных смесей является модификация пограничных слоев. Хельман (ФРГ) рассмотрел в общем-то известный прием введения в смесь несовместимых полимеров A и B блок-сополимера A_xB_{1-x} , который локализуется на поверхности раздела фаз; отмечено, что сополимер приводит к увеличению области совместимости полимеров, однако в подобных тройных полимерных смесях может происходить выделение блок-сополимера в отдельную фазу. Другим способом улучшения совместимости полимеров является введение в полимеры функциональных групп, вступающих в специфическое взаимодействие с функциональными группами другого полимера. Например, совместимость полиалкилакрилатов и метакрилатов с ПС резко возрастает при введении небольшого числа гидроксильных групп в бензольные ядра ПС в результате образования водородных связей $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ (Янг,

KHP). Вообще, в качестве компатабилизаторов широко используются разные сополимеры, прежде всего сополимеры этилена с винилацетатом и сополимеры различных акрилатов: их введение улучшает совместимость полимеров, а также увеличивает термическую стабильность полимерных смесей.

Перспективным способом повышения совместимости является модификация полимеров при их смешении в экструдере. Рэтч (ГДР) показал, что при экструдировании смеси ПА/ПУ в присутствии $(C_2H_5)_2NOC(O)Ph$ происходит совмещение полимеров, по-видимому, в результате прививки полимеров, и образовавшиеся блок-сополимеры находятся на границе раздела фаз. Для повышения совместимости ряда полимеров (ПВХ, ПП, ПС, ПЭНП, СКЭП, ПММА и т. п.) предложено проводить их химическую модификацию непосредственно при переработке в экструдере путем введения пероксидов, малеинового ангидрида, акриловой и метакриловой кислот, винилсиликановых эфиров и т. д.: прививка полимеров происходит под действием радикалов, образующихся при механическом воздействии в экструдере при высоких температурах. Полученные таким образом полимерные смеси обладают высокой стойкостью к удару и повышенной адгезией.

Важным и перспективным направлением является модификация промышленных крупнотоннажных полимеров жидкокристаллическими полизэфирными, полiamидами и т. п. (Хайтц, ФРГ): их введение повышает производительность перерабатывающего оборудования в результате уменьшения вязкости подобных систем, а также улучшает физико-механические свойства изделий (в том числе волокон).

Течение смесей ПММА/ПС, ПК/полизэфиримид, ПА/ПП, ПА/ПЭ, ПА/ПК при высоких напряжениях сдвига (Лигнае-Ергенсен (Дания), Валенца, Ля Мантия (Италия), Кулезнев (СССР)) сопровождается ориентированием полимеров, образованием фибриллярных структур; рассмотрена устойчивость этих фибрилл, их распад на отдельные капли. Прием направленного увеличения жесткости образца в наиболее нагруженных областях, заключающийся в создании на стадии переработки различных сдвиговых и температурных полей, в результате чего происходит неоднородная по объему кристаллизация полимеров, рассмотрен в докладе Камала (Канада); он считает, что такой прием весьма перспективен при формировании изделий из полимерных смесей.

В последнее время интенсивно развиваются исследования нового типа полимерных смесей, один из компонентов которых при смешении находится в конформационно разупорядоченном (коандис) мезоморфном состоянии. При определенных условиях переработки удается получить ПЭ в мезоморфном состоянии выше его температуры плавления, и затем при кристаллизации смесей ПЭ/ПП, ПЭ/ПЭТФ, ПЭ/ПС образуются композиции, пронизанные каркасом выпрямленных цепей ПЭ (Анипов, Платэ (СССР)). Данные композиции обладают повышенными физико-механическими свойствами как в продольном, так и в поперечном направлениях. Используя этот прием перевода полимера в мезоморфное состояние, удается перерабатывать смеси сверхвысокомолекулярного ПЭ обычными экструзионными методами. По-видимому, это направление является одним из наиболее перспективных в науке и практике полимерных смесей.

По-прежнему развиваются исследования свойств ВПС; рассмотрены различные способы их формирования путем варьирования условий набухания мономера в матрице полимера с последующей полимеризацией и спшиванием одного и (или) обоих полимеров, позволяющие в широких пределах изменять структуру ВПС на молекулярном, топологическом и надмолекулярном уровнях и тем самым их физико-механические свойства (Сперлинг (США), Зайцев (СССР), Штадлер (ФРГ)).

Развитие теории о термодинамике совместимости полимерных смесей с учетом специфического взаимодействия полярных групп и изменения упорядоченности полимеров в результате подобных взаимодействий представлено в докладе Санчеса (США). Способы определения параметра взаимодействия, определяющего совместимость, расчет фазовых диаграмм различных полимерных смесей изложены в докладах Чиммино (Италия), Уолша (США), Пуканского (Венгрия).

Анализ представленных на микросимпозиуме докладов и сообщений, дискуссии и беседы с участниками показали, что основные усилия ученых и научно-исследовательских фирм направлены на улучшение деформационно-прочностных и ударных свойств полимерных смесей. Решение этих проблем основано в настоящее время на следующих основных идеях: введение мелкодисперсного каучука в полимерную матрицу и управление размером включений; модификация поверхности несовместимых полимеров либо путем прививки, либо третьим компонентом — компатабилизатором; создание на стадии переработки армирующего каркаса одного из полимеров в матрице другого полимера, в частности использование жидкокристаллических полимеров, находящихся в коандис-мезоморфном состоянии.

Маркевич М. А.