

УДК 678.762

С.С. Мигаль, ассистент

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СМЕСЕВЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ РЕЗИН

Molecular structure and properties of polymer blends have been studied by the methods of DTA, SHURR and electron microscopy.

Механические свойства дисперсных систем типа «полимер в полимере» зависят от природы дисперсной фазы и матрицы, от интенсивности взаимодействия полимеров на границе раздела фаз. Несмотря на многочисленные исследования, связанные с изучением этих вопросов [1-3], единых представлений об оптимальной фазовой структуре в смесях полимеров и особенно композициях эластомер - пластик не создано.

В связи с этим представляло интерес исследовать структуру термопластичных резин, полученных смешением каучука общего назначения и полиолефина.

В качестве основных объектов исследований использовали бутадиен-метил-стирольный каучук СКМС-30-АРКМ-15 и полиэтилен высокого давления ПЭВД марки 10803-020.

Образцы изготавливали по методике, описанной в [4]. Состав и строение смесевых термопластичных резин регулировали путем варьирования соотношения компонентов (содержание пластика изменялось от 0 до 65 мас.%).

Структуру композиций определяли методами рентгеноструктурного, дифференциально-термического анализов и электронной микроскопии.

На рис.1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа бинарной смеси СКМС-30-АРКМ-15 и ПЭВД. Как видно из рисунка, дифрактограмма эластомера характеризуется наличием лишь гало аморфного рассеяния (кривая 1). На дифрактограмме полиэтилена имеется два четко выраженных рефлекса при $2\Theta = 22^\circ 50'$ и 26° (кривая 5), что характерно для кристаллизующегося полимера и согласуется с данными [5]. На дифрактограммах смесевых композиций четко прописываются рефлексы ПЭВД при $2\Theta = 22^\circ 50'$ и 26° и аморфное гало эластомера с максимумом в области $2\Theta = 20-21^\circ$. С ростом концентрации ПЭВД увеличивается интенсивность его пиков. Угловое положение максимумов рефлексов не изменяется, параметры кристаллической решетки остаются практически неизменными. Вероятнее всего, при охлаждении растворов смеси кристаллические образования ПЭВД зарождаются и растут в аморфной фазе эластомера без включения макромолекул последнего в состав кристаллитов.

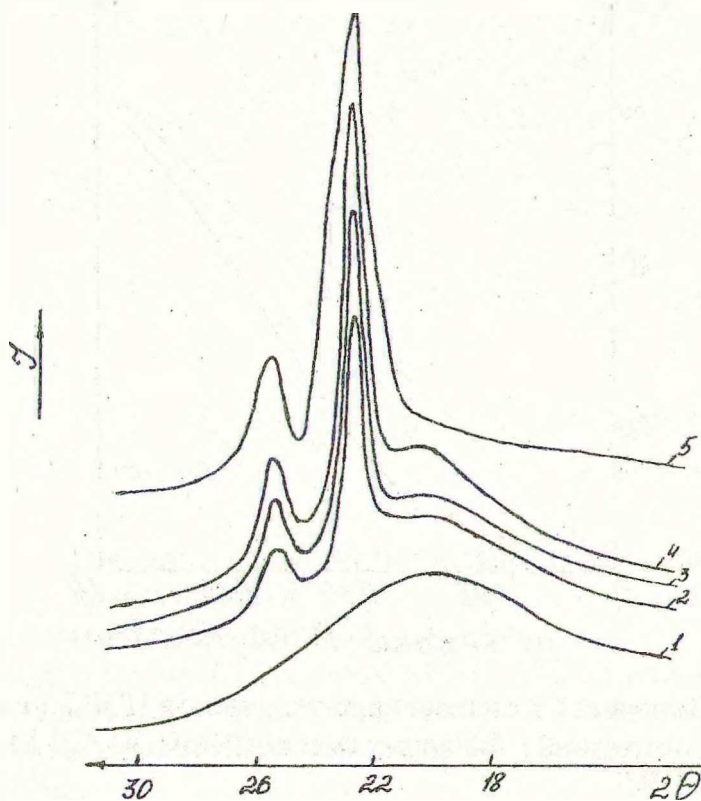


Рис.1. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами.

- 1 - каучук СКМС-30-АРКМ-15;
- 2 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:1;
- 3 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:1,5;
- 4 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:2;
- 5 - ПЭВД

Для изученных бинарных смесей величины степени кристалличности, как правило, ниже аддитивных (рис.2). Следовательно, кристаллизация ПЭВД в объеме эластомера замедляется по сравнению с кристаллизацией гомополимера.

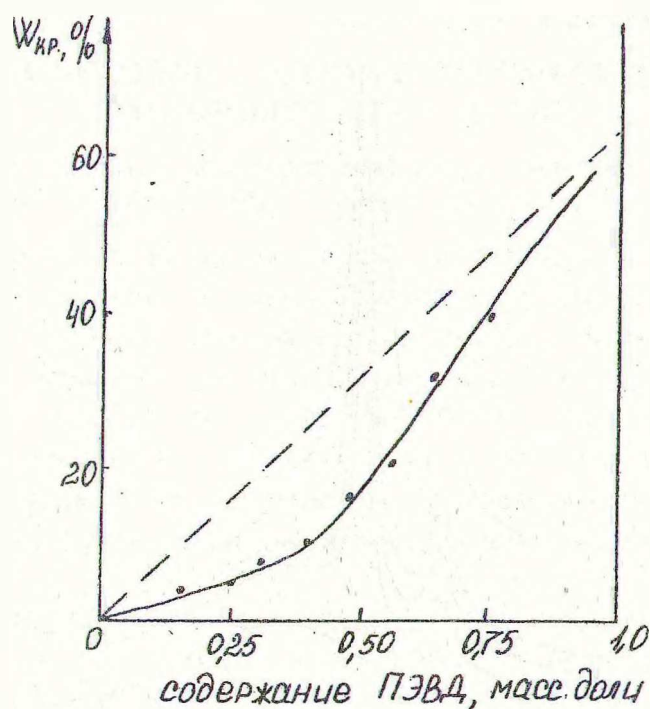


Рис.2. Зависимость степени кристалличности ПЭВД от его содержания в бинарных смесях СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД
(пунктирной линией показана аддитивная зависимость)

На рис.3 представлены результаты дифференциально-термического анализа бинарной смеси СКМС-30-АРКМ-15 и ПЭВД. Как видно, на термограмме эластомера пики плавления - кристаллизации отсутствуют, а на термограмме ПЭВД обнаруживается соответственно по одному эндо- и экзотермическому пику плавления и кристаллизации. Для бинарных смесей эластомер - полиолефин характерно снижение температуры плавления на 5-7 °С по сравнению с чистым ПЭВД. Разность температур (ΔT) между температурой плавления и кристаллизации в смесях полимеров также меньше, чем у гомополимера, что, вероятно, свидетельствует о более упорядоченной структуре в эластомер-пластиковых композициях по сравнению с исходными полимерами.

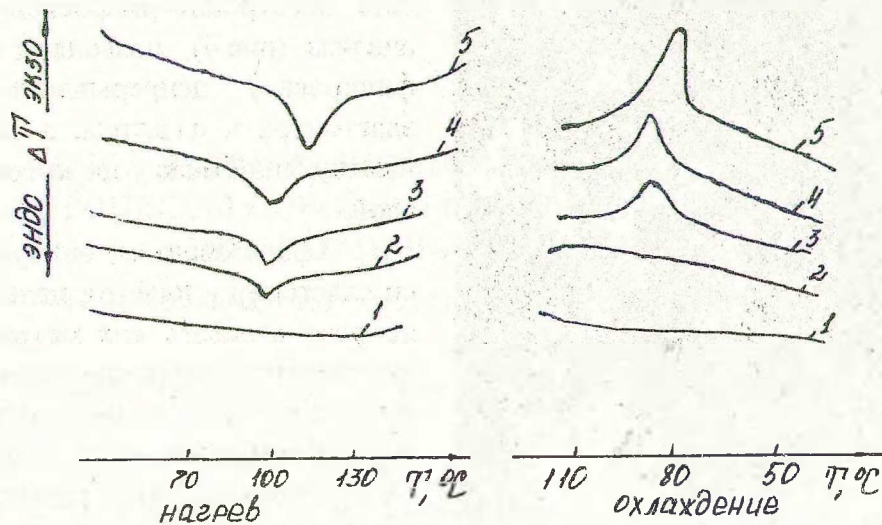


Рис.3. Дифференциально-термические кривые плавления и кристаллизации

- 1 - каучук СКМС-30-АРКМ-15;
- 2 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:1;
- 3 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:1,5;
- 4 - бинарная смесь СКМС-30-АРКМ-15 : ПЭВД в соотношении 1:2;
- 5 - ПЭВД.

Таким образом, общей характерной особенностью исследованных бинарных смесей является отклонение степени кристалличности термопласта от аддитивных значений и изменение температуры плавления и кристаллизации, что, вероятно, можно объяснить формированием в смесевых композициях граничных слоев.

Высказанное предположение согласуется с выводами, сделанными Кулезневым В.Н. [5].

С одной стороны, в этих слоях, возможно, могут возникать участки микроориентирования ПЭВД, являющиеся зародышами структурообразования, которые, в свою очередь, облегчают протекание начала кристаллизации и способствуют формированию более регулярных кристаллических образований ПЭВД. Результатом этого, видимо, является повышение температуры кристаллизации полиэтилена в смесях (рис.3).

С другой стороны, вследствие интенсивного межмолекулярного взаимодействия, вероятно, имеет место ограничение молекулярной подвижности пластика, снижающее скорость кристаллизационного процесса. Следствием этого является снижение степени кристалличности ПЭВД в смесях по сравнению с чистым гомополимером.

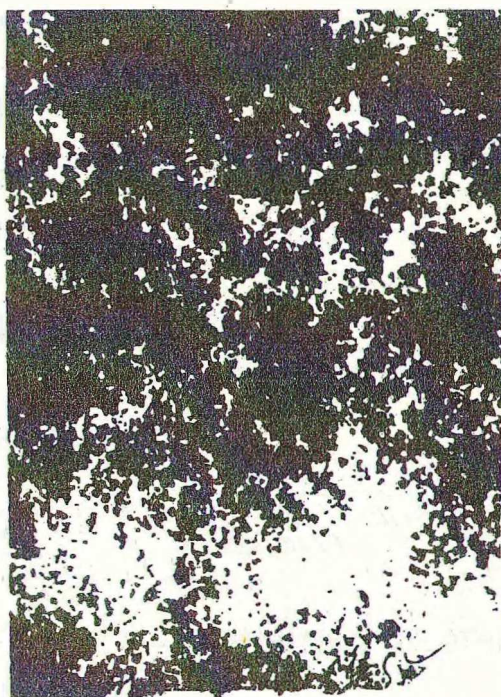


Рис.4. Электронная микрофотография тонкого среза ТПР

Данные, полученные в результате электронно-микроскопического анализа (рис.4), позволяют идентифицировать непрерывность фазы эластомера и пластика, а также существующий между ними граничный слой.

Таким образом, бинарные смеси эластомер - пластик целесообразно рассматривать как механические двухфазные микрогетерогенные системы, в которых взаимодействие между фазами реализуется в граничном слое. Очевидно, что именно с граничным слоем связан комплекс физико-механических свойств смесевых термопластичных резин, а также особенности их поведения при переработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. - М.: Химия, 1979.
2. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: Наук. думка, 1980.
3. Долинская Р.М., Мигаль С.С., Русецкий В.В., Щербина Е.И. Свойства и применение эластомерных материалов на основе полимерной композиции СКИ + СКД - полиолефин // Каучук и резина. - 1997. - № 5. - С. 7-10.
4. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия, 1978.
5. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. - М.: Химия, 1980.