

УДК 678.023:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЭПР

В. В. СМИРНОВ^{1,2}, В. М. СТАНКЕВИЧ¹⁺, А. В. МАКАРЕНКО², А. В. КУРАЩ²¹ Институт механики металлокомпозитных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050 г. Гомель, Беларусь.² Мозырский государственный педагогический университет, ул. Студенческая 28, 247460, г. Мозырь, Беларусь.

В работе проведен комплексный анализ спектров электронного парамагнитного резонанса стабильного нитроксильного радикала в полимер-полимерных смесях на основе полиэтилена высокой плотности. Установлено, что в зависимости от кинетических характеристик макромолекул высокомолекулярных составляющих формируются переходные слои с различной сегментальной подвижностью. Предложена новая методика качественной оценки технологической совместимости высокомолекулярных компонентов в бинарных полимер-полимерных смесях.

Введение

Совместимость полимеров – термин, отражающий возможность получения композиционного материала при смешивании исходных высокомолекулярных компонентов с определенным комплексом эксплуатационных свойств. Для каждой пары совместимость зависит от природы составляющих, их молекулярной массы и условий совмещения.

В работах [1, 2] авторы предлагают разделять все полимерные смеси на совместимые, несовместимые и квазисовместимые, характеризующиеся макроскопической однородностью при отсутствии совместимости на молекулярном уровне, то есть по термодинамической совместимости.

Выделяют так же понятие технологической совместимости, при которой отсутствует расслоение высокомолекулярных термодинамически несовместимых компонентов смеси в течение времени ее эксплуатации [3].

Хорошо известны методы оценки совместимости по механической однородности, оптической прозрачности, температуре стеклования полимерных смесей [4]. Тем не менее, существование значительного количества подобных методик не может характеризовать все многообразие различных аспектов изучаемого процесса.

В данной работе представлена новая методика качественной оценки технологической совместимости компонентов полимер-полимерных смесей, основанная на использовании метода парамагнитного зонда (ПЗ) электронного парамаг-

нитного резонанса (ЭПР).

Методика эксперимента

Рассмотрены бинарные полимерные системы, основу которых составляют частично кристаллизующийся полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и модифицирующие кристаллизующиеся добавки: полибутилентерефталат (ПБТ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ-30) и этиленпропиленовый тройной сополимер (СКЭПТ-40). Композиции готовили путем механического смешения исходных дисперсных порошков в лабораторном смесителе роторно-ножевого типа в течение 5 мин и скорости вращения 5000 мин⁻¹ с последующим горячим прессованием образцов в виде пластин толщиной 1 мм.

Сегментальную подвижность оценивали методом ПЗ по методикам, приведенным в [5], с использованием стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетрапиперидин-1-оксил (ТЭМПО), который вводили в образцы из газовой фазы при 343 К в течение 3 ч. Сегментальную подвижность в исходных компонентах и их смесях в области быстрых вращений оценивали по изменению времени корреляции вращения стабильного нитроксильного радикала (τ_c), физический смысл которого заключается во временном интервале между двумя скачкообразными изменениями ориентации радикала на 90°. Для определения времени корреляции использовали соотношение:

+ Автор, с которым следует вести переписку.

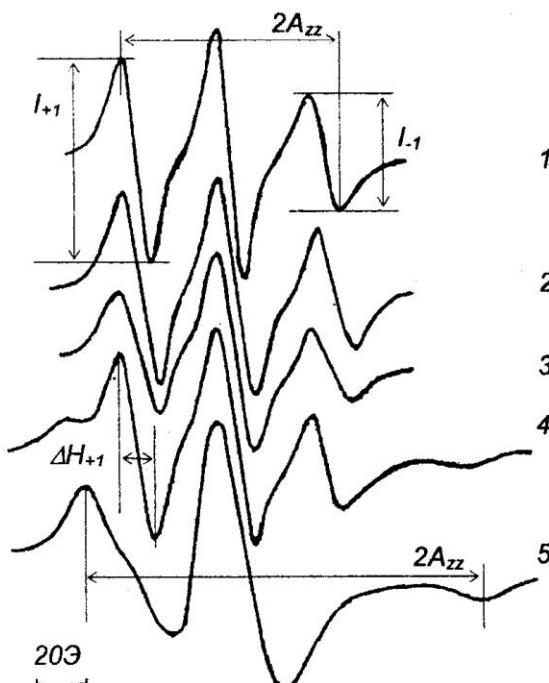


Рис. 1. ЭПР-спектры стабильного нитроксильного радикала, введенного в СКЭПТ (1), ДСТ (2), ПЭВП (3), ПБТ (4), ПЭТФ (5)

$$\tau_c = 6.65 \Delta H_{+1} \left(\sqrt{\frac{I_{+1}}{I_{-1}}} - 1 \right) \times 10^{-10}$$

где ΔH_{+1} – ширина низкопольной компоненты спектра; I_{+1} , I_{-1} – интенсивности крайних компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно. Сегментальную подвижность макромолекул в области медленных вращений определяли по параметру A_{zz} (рис. 1), характеризующего изменение расстояния между внешними экстремумами спектра. При увеличении A_{zz} сегментальная подвижность макромолекул снижается, а при уменьшении ширины спектра – возрастает.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) пленочных образцов исследуемых композиций проводился на дериватографе Q 1000D.

Для выбранных полимерных композитов адгезионную прочность в склейках оценивали методом отслаивания покрытий от подложки под углом 180° на разрывной машине ZP-40. Пленки исходных материалов для адгезионных испытаний предварительно изготавливали методом горячего прессования при температуре 453–523 К, давлении 0,5–2,5 МПа, времени 180–300 с. Склейки получали при температурно-временных режимах, характерных для наиболее тугоплавкого компонента полимерных пар (ПЭВП–ПБТ, ПЭВП–ПЭТФ: температура – 523 К, давление – 0,5 МПа, время – 240–280 с; ПЭВП–ДСТ–30, ПЭВП–СКЭПТ–40: температура – 473 К, давление – 0,007 МПа, время – 240 с). Микрошероховатость поверхностей контактирующих материалов после адгезионных испытаний оценивали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-50A.

Результаты и их обсуждение

Для исследуемых в работе полимерных компонентов была определена методом ПЗ исходная сегментальная подвижность макромолекул (таблица). Из приведенных данных видно, что значения τ_c в аморфной фазе исходных полимеров возрастают в ряду СКЭПТ, ДСТ, ПБТ, ПЭВП, ПЭТФ. В ПБТ и ПЭТФ уже при комнатной температуре подвижность радикала-зонда заторможена, а форма спектра соответствует области медленных вращений (рис. 1). Отличия в форме спектров исследуемых полимеров и параметров ΔH_{+1} , I_{+1} , I_{-1} , A_{zz} позволяют предположить, что их технологическая совместимость также различна.

Анализируя полученные спектры ЭПР и проводя аналогию между смесями полиолефинов, синтетических каучуков [6, 7] и исследуемыми составами, можно предположить, что ДСТ, по сравнению со СКЭПТ, хуже совмещается с полиэтиленом. При этом нужно учесть, что исследуемый параметр τ_c дает возможность измерить подвижность только аморфной или высокоподвижной фазы полимера [8] (радикал-зонд не проникает в жесткие блоки макромолекул ДСТ или кристаллическую фазу ПЭВП, ПЭТФ и ПБТ). Следует также учитывать особенности структуры ДСТ – его высокоподвижная дивинильная фаза совмещается с аморфными областями ПЭВП лучше, чем жесткие блоки.

Получены концентрационные зависимости для времени корреляции радикала в смесях ПЭВП–СКЭПТ, ПЭВП–ДСТ при комнатной температуре (рис. 2). Показано, что введение малых количеств ДСТ (до 3 мас.%) увеличивает τ_c смеси

Время корреляции стабильного нитроксильного радикала (τ_c) в исследуемых полимерах

Показатель	Компонент смеси				
	СКЭПТ-40	ДСТ-30	ПБТ	ПЭВП	ПЭТФ
$\tau_c, 10^{-9}$ с	1,42	1,53	2,04	2,48	в области быстрых вращений не определяется

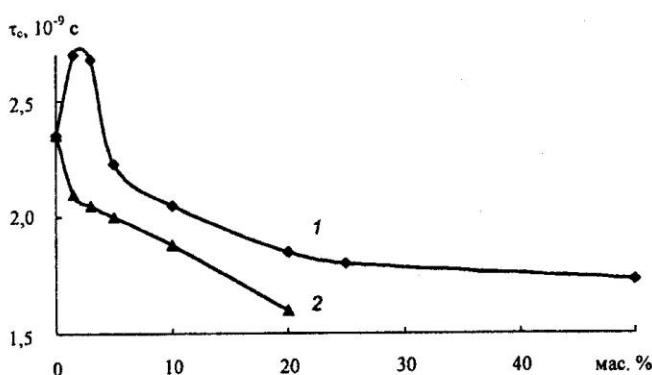


Рис. 2. Зависимость τ_c от концентрации ДСТ (1) и СКЭПТ (2) в ПЭВП

(по сравнению с τ_c в исходном ПЭВП) в 1,2 раза. Затем по мере увеличения содержания термопласта (до 50 мас.%) значения τ_c снижаются до $1,7 \times 10^{-9}$ с. ПЭВП и ДСТ – частично совместимые полимеры [9] и их смешивание сопровождается уменьшением размеров надмолекулярных образований в ПЭВП без заметного снижения степени кристалличности и температуры плавления, определяемой методом ДТА. По-видимому, в области малых добавок ДСТ образует в полиэтилене дисперсную фазу, поверхность которой способствует снижению подвижности макромолекул аморфной фазы кристаллизующегося полимера. Уменьшение кристалличности ПЭВП, определяемое по дифференциальными термическим зависимостям, свидетельствует о некотором влиянии ДСТ на кристаллическую фазу полиэтилена. Снижение τ_c до значений меньше аддитивных связано, по-нашему мнению, с формированием непрерывной фазы ДСТ и его пластифицирующим действием в межсферолитных областях. Для смесей ПЭВП–СКЭПТ наблюдается снижение τ_c до значений ниже аддитивных во всем исследованном диапазоне концентраций каучука (до 20 мас.%). Таким образом, для смесей ПЭВП с эластомерной добавкой наблюдается разрыхление структуры композиций и увеличение сегментальной подвижности макромолекул.

Анализ межмолекулярного взаимодействия в смесях ПЭВП–ПБТ и ПЭВП–ПЭТФ, компоненты которых являются частично кристаллизующимися термопластами, обладающими аморфными фазами с различными уровнями сегментальной подвижности макромолекул, представляют более сложную систему. При этом для ПБТ, ПЭТФ и их смесей с ПЭВП наблюдается, как минимум, два уровня сегментальной подвижности с различным массовым соотношением высокоподвижной и заторможенной фаз. На рис. 3 и 4 представлены спектры ЭПР радикала-зонда, введенного в смеси ПЭВП–ПБТ и ПЭВП–ПЭТФ. Наличие ярко выраженного триплета на спектрах исходных компонентов указывает на область быстрых вращений, тогда как появление дополнительных внешних экстремумов на спектрах 2 и 3 – медленных. Для смесей ПЭВП–ПБТ и ПЭВП–ПЭТФ по мере увеличения концентрации ПБТ и ПЭТФ в ПЭВП в спектре ЭПР зонда проявляется медленная компонента, доля которой растет при увеличении параметра A_{zz} , и при равном соотношении составляющих преобладают области с низкой сегментальной подвижностью. Полученные результаты свидетельствуют о формировании в исследованных материалах обширных переходных областей с пониженной сегментальной подвижностью макромолекул, что указывает, по-нашему мнению, на несовместимость исходных компонентов.

Проведенные исследования прочности адгезионных соединений подтверждают выше сказанное. Исследована адгезия полимерных наполните-

лей к полиэтилену. В подобных системах прочность адгезионного соединения разнородных полимерных фаз может характеризовать степень их совместимости. Полимерные смеси, как и любые высокомолекулярные вещества, обладают низкими значениями поверхностной энергии. Тем не менее, на границе раздела фаз имеет место адсорбционное взаимодействие, определяемое диффузионными процессами [10], а прочность адгезионного соединения полимерных компонентов достигает значительных величин. Существенную роль при этом играет полярность совмещаемых полимеров, и в этом случае для смесей полярных полимеров удается достичь высокой структурной однородности [11].

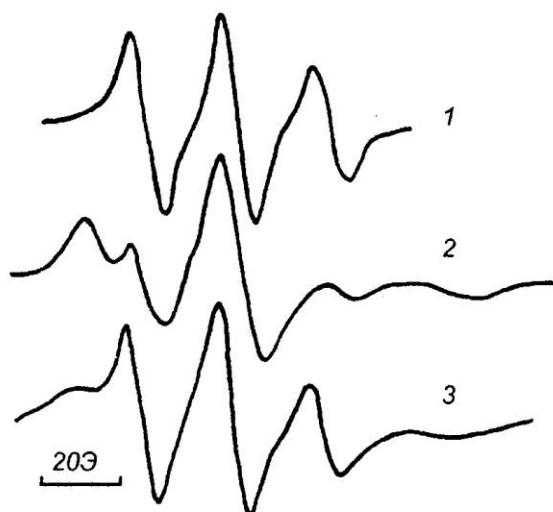


Рис. 3. ЭПР-спектры стабильного нитроксильного радикала, введенного в ПЭВП (1), смесь исходных компонентов 50/50 мас.% (2) и ПБТ (3)

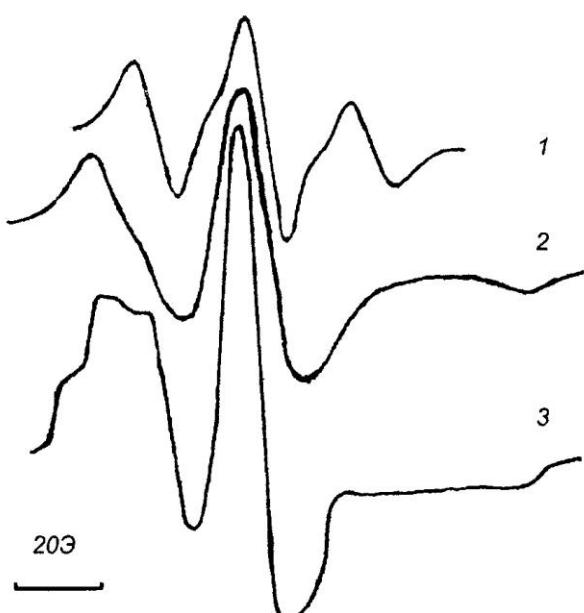


Рис. 4. ЭПР-спектры стабильного нитроксильного радикала, введенного в ПЭВП (1), ПЭТФ (2) и смесь исходных компонентов 50/50 мас.% (3)

В склейках ПЭВП с ДСТ достигается достаточно высокая прочность адгезионного соединения ($\sim 2,0$ кН/м). Для пары полиэтилен–СКЭПТ прочность адгезионного соединения невысока из-за низкой прочности каучука. Исследование поверхности контактируемых материалов на растровом электронном микроскопе указывает на смешанный адгезионно-когезионный характер разрушения. При этом ДСТ частично закрепляется и остается после разрушения на ПЭ пленках. Значительная величина адгезионной прочности приводит к деформированию ДСТ в процессе разрушения соединения. Тем не менее, ДСТ и СКЭПТ обладают достаточно высоким межмолекулярным взаимодействием с полиэтиленовой матрицей. Для пар ПЭВП–ПБТ и ПЭВП–ПЭТФ адгезионного соединения получить не удалось из-за различий в полярности совмещаемых полимеров и их химической структуры.

Заключение

Приведенные результаты показывают перспективность применения стабильных нитроксильных радикалов в качестве чувствительных датчиков при исследовании технологической совместимости высокомолекулярных компонентов в композитных материалах.

Следует отметить трудности, с которыми приходится сталкиваться при использовании ЭПР-спектроскопии для изучения межфазных явлений, как при проведении опытов, так и при интерпретации получаемых результатов. В этом случае приходится иметь в виду, что регистрируемые сигналы являются усредненными, поступившими как непосредственно из граничного слоя, так и из

слоев исследуемой среды [12].

Обозначения

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; τ_c – время корреляции; ПЭВП – полиэтилен высокой плотности; ПБТ – полибутилентерефталат; ПЭТФ – полиэтилентерефталат; ДСТ-30 – дивинилстирольный термоэластопласт; СКЭПТ-40 – этиленпропиленовый тройной сополимер (каучук).

Литература

1. Тагер А. А., Блинов В. С. // Успехи химии, 56 (1987), вып. 6, 1004–1023
2. Mac. Knight William J. // Plasty a Kauc., 28 (1991), № 9, 265–271
3. Gaytord N. G. // Macromol. Sci., 28A (1989), № 8, 1211–1229
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. / Под ред. Ю. К. Годовского. М.: Химия (1979)
5. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука (1986)
6. Гольдман А. Я., Поляков Ю. С., Курбатова И. В., Сибирякова Н. А. // Пластические массы (1972), № 7, 17–19
7. Виноградов Е. Л., Курбатова И. В., Мартынов М. А., Сибирякова Н. А. // Пластические массы (1972), № 7, 24–26
8. Коварский А. Л., Вассерман А. М., Бучаченко А. Л. // ДАН СССР, 201 (1971), № 6, 1385–1388
9. Соголова Т. И., Акутин М. С., Цвакин Д. Я. и др. // Высокомолек. соед., А17 (1975), № 11, 2505–2511
10. Vasile C., Schneider I. A. // Europ. Polymer J., 24 (1973), № 10, 1063–1067
11. Вояцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М.: Ростехиздат (1960)
12. Деликатная И. О., Смуругов В. А., Плескачевский Ю. М. // Материалы, технологии, инструменты, 7 (2002), № 2, 91–95

Smirnov V. V., Stankevich V. M., Makarenko A. V., and Kurash A. V.
Compatibility studies of polymer blends components by EPR.

The spectra of electron paramagnetic resonance with a stable nitroxyl radical have been studied in HDPE-based polymer composites. Transfer layers of various segmental mobility were found to form in the polymer blends in response to kinematic macromolecular characteristics of high-molecular constituents. The results obtained make grounds for a qualitative estimation of technological compatibility of high-molecular components in binary polymer-polymer blends.

Поступила в редакцию 22.03.2004.

© В. В. Смирнов, В. М. Станкевич, А. В. Макаренко, А. В. Кураш, 2004.