

УДК 539.25:(678.742.23+678.675)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

А.В. Подшивалов, В.В. Зуев, С.В. Бронников

Методом электронной микроскопии исследована морфология смеси полиэтилена низкой плотности и полиамида-6 в соотношении 75%/25% с добавками эмульгатора и совместителя. Гистограммы размера частиц фазы, полученные при статистической обработке микрофотографий смеси, описаны с использованием модели агрегации, построенной в рамках термодинамики необратимых процессов. Установлено, что при смешении компонентов смеси происходит диспергирование частиц в фазе и их последующая коалесценция. Обнаружено влияние количества введенных в смесь совместителя и эмульгатора на средний размер частиц и механические свойства смеси.

Ключевые слова: морфология, смесь полимеров, совместитель, эмульгатор, термодинамика необратимых процессов.

Введение

В настоящее время актуальным направлением получения новых полимерных материалов технического назначения является создание полимерных многокомпонентных смесей, обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами и низкой стоимостью. Целью настоящей работы является изучение морфологии смеси коммерческих полимеров – полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и полиамида-6 (ПА-6) в соотношении 75%/25%. Для улучшения совместимости полимеров в смесь вводили добавки: эмульгатор – органически модифицированную глину (20А) и совместитель – блок-сополимера стирола, этиленбутена и стирола с привитым малеиновым ангидридом (SEBS-g-MA).

Экспериментальная часть

В качестве метода исследования была использована электронная микроскопия с последующим статистическим анализом электронно-микроскопических фотографий реплик сколов смесей и аналитическим описанием гистограмм размера частиц минорной фазы с использованием принципов необратимой термодинамики. Электронные микрофотографии смеси полимеров были подвергнуты сегментированию в графическом редакторе. Далее сегментированные микрофотографии анализировались статистически с использованием программного обеспечения Image Tool 3.0, в результате чего были получены гистограммы размера частиц фазы ПА-6. Для аналитического описания полученных гистограмм был использован алгоритм, построенный на модели агрегации [1].

В основе модели агрегации лежат принципы необратимой термодинамики, используемые для описания эволюции микроструктуры, которая в каждый момент времени рассматривается как последовательность ограниченных квазиравновесных состояний. В рамках модели статистическое распределение размера частиц $h(s)$ фазы ПА-6 имеет вид [1]:

$$h(s) = \sum_i^{i=N} a_i s_i^2 \exp\left(-\frac{s_i \Delta u_{0i}}{kT}\right), \quad (1)$$

где a_i – нормировочный параметр; s_i – площадь частиц в i -ом ансамбле; Δu_{0i} – энергия агрегации i -го ансамбля; T – абсолютная температура; N – количество статистических ансамблей; i – номер статистического ансамбля.

Аналитическое описание гистограмм позволяет определить средний размер частиц $\langle s_i \rangle$ как нормированное математическое ожидание Ms_i :

$$\langle s_i \rangle = Ms_i = \frac{\int_0^{\infty} s_i h(s_i) ds}{\int_0^{\infty} h(s_i) ds} = \frac{3kT}{\Delta u_{0i}}. \quad (2)$$

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены микрофотографии протравленных муравьиной кислотой реплик скола смесей ПЭНП/ПА-6, ПЭНП/ПА-6 с добавками 20А в количестве 5% и 10%, а также статистические распределения площади частиц минорной фазы (ПА-6), описанные с использованием модели обратимой агрегации [1]. На рис. 1, а–в, темные области представляют собой фазу ПА-6, а светлая область – фазу ПЭНП.

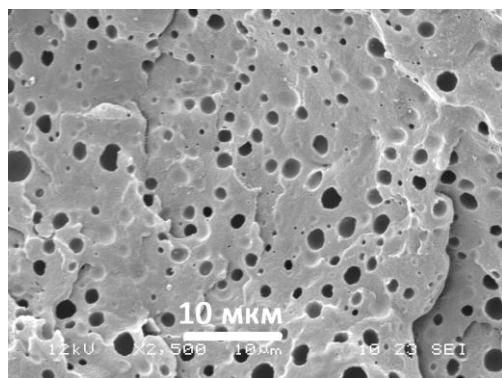
Для описания статистических распределений, приведенных на рис. 1, д, е, использовали мономодальное распределение (уравнение (1), $N=1$), а для описания статистического распределения, приведенного на рис. 1, г, – бимодальное распределение (уравнение (1), $N=2$). На рис. 1, г, тонкие линии показывают индивидуальные (модовые) распределения, а толстая линия показывает суммарное распределение.

Из работ [2–4] известно, что в процессе смешения несовместимых полимеров обычно протекают два процесса – диспергирование частиц минорной фазы и их последующая коалесценция. Таким образом, становится ясным физический смысл частиц фазы ПА-6, образующих два статистических ансамбля: это диспергированные и коалесцированные частицы.

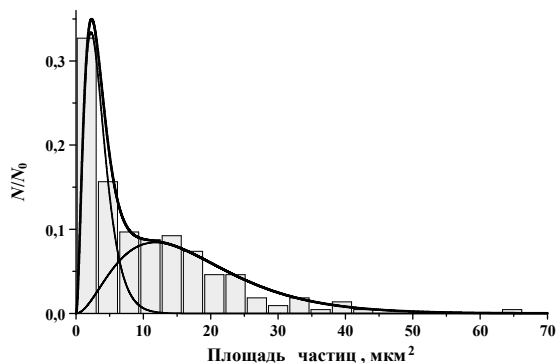
На рис. 2 представлена зависимость средней площади диспергированных и коалесцированных частиц фазы ПА-6, вычисленной с использованием уравнения (2), от количества добавленного эмульгатора 20А. Как видно из рис. 2, при добавке к смеси полимеров эмульгатора средний размер диспергированных частиц фазы ПА-6 уменьшается, а коалесцированные частицы исчезают полностью. Из работ [5, 6] известно, что уменьшение среднего размера частиц и отсутствие их коалесценции повышает прочность и модуль Юнга смеси полимеров при испытаниях на растяжение.

Аналогичным образом анализировали микрофотографии смеси ПЭНП/ПА-6 с добавками не только эмульгатора 20А, но и совместителя SEBS-g-МА (рис. 3). Видно, что использование уравнения (1) оказалось успешным при $N=1$. С использованием формулы (2) была определена средняя площадь частиц фазы ПА-6, зависимость которой от содержания добавок приведена на рис. 4.

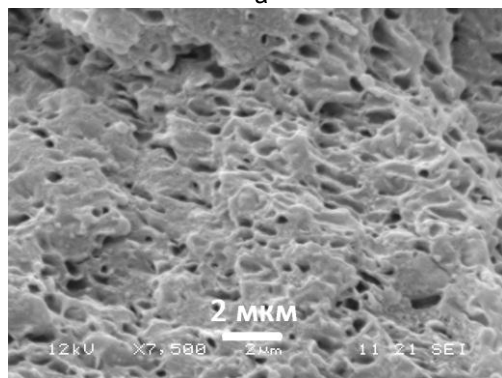
Как следует из рис. 4, добавка совместителя SEBS-g-МА резко снижает средний размер как диспергированных, так и коалесцированных частиц фазы ПА-6, в то время как совместная добавка SEBS-g-МА и 20А немного увеличивает его. Таким образом, совместное использование совместителя и эмульгатора при смешении ПЭНП с ПА-6 не предотвращает коалесценцию частиц фазы ПА-6. Согласно работам [5, 6], смеси ПЭНП/ПА-6 при наличии совместителя и эмульгатора обладают хорошими ударопрочными свойствами.



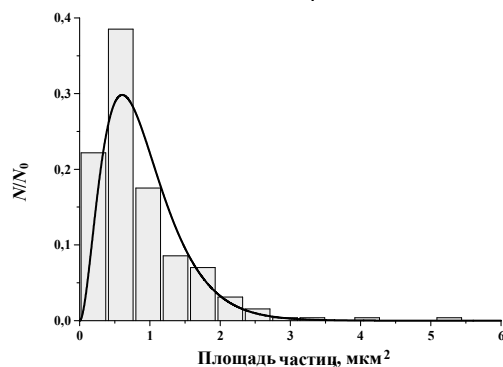
а



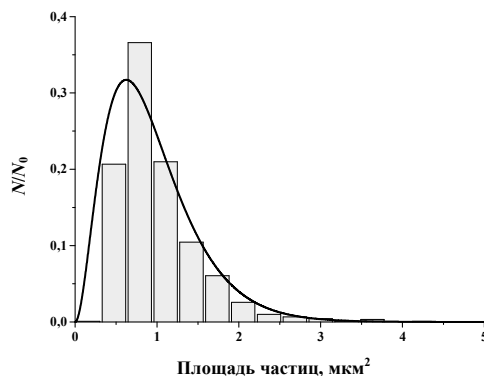
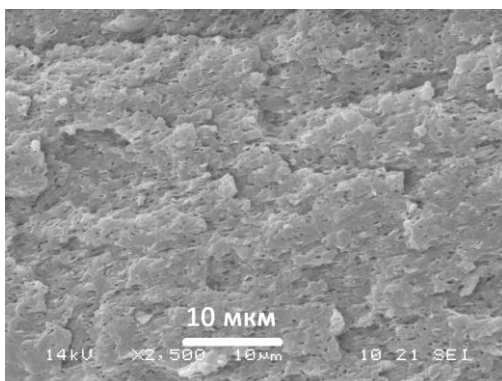
Г



б



Д



Площадь частиц, мкм²

в

е

Рис. 1. Микрофотографии реплик сколов смесей ПЭНП/ПА-6 (75%/25%) (а); ПЭНП/ПА-6/20А (75%/25%/5‰) (б) и ПЭНП/ПА-6/20А (75%/25%/10‰) (в), а также соответствующие им статистические распределения размера частиц ПА-6 (г–е), аналитически описанные с использованием уравнения (1)

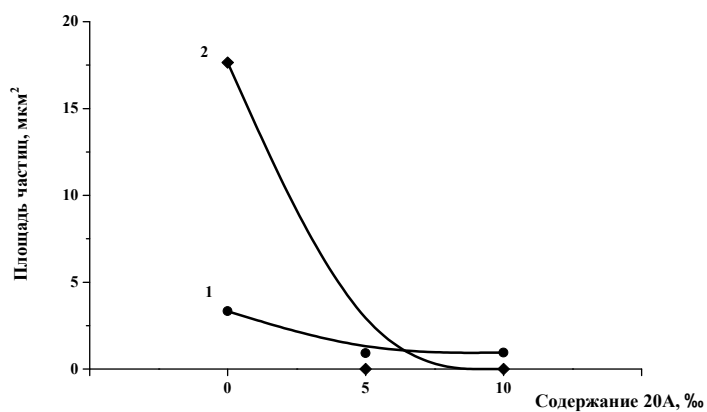


Рис. 2. Средняя площадь диспергированных (1) и коалесцированных (2) частиц фазы ПА-6 в зависимости от содержания эмульгатора 20А в смеси состава ПЭНП/ПА-6/20А

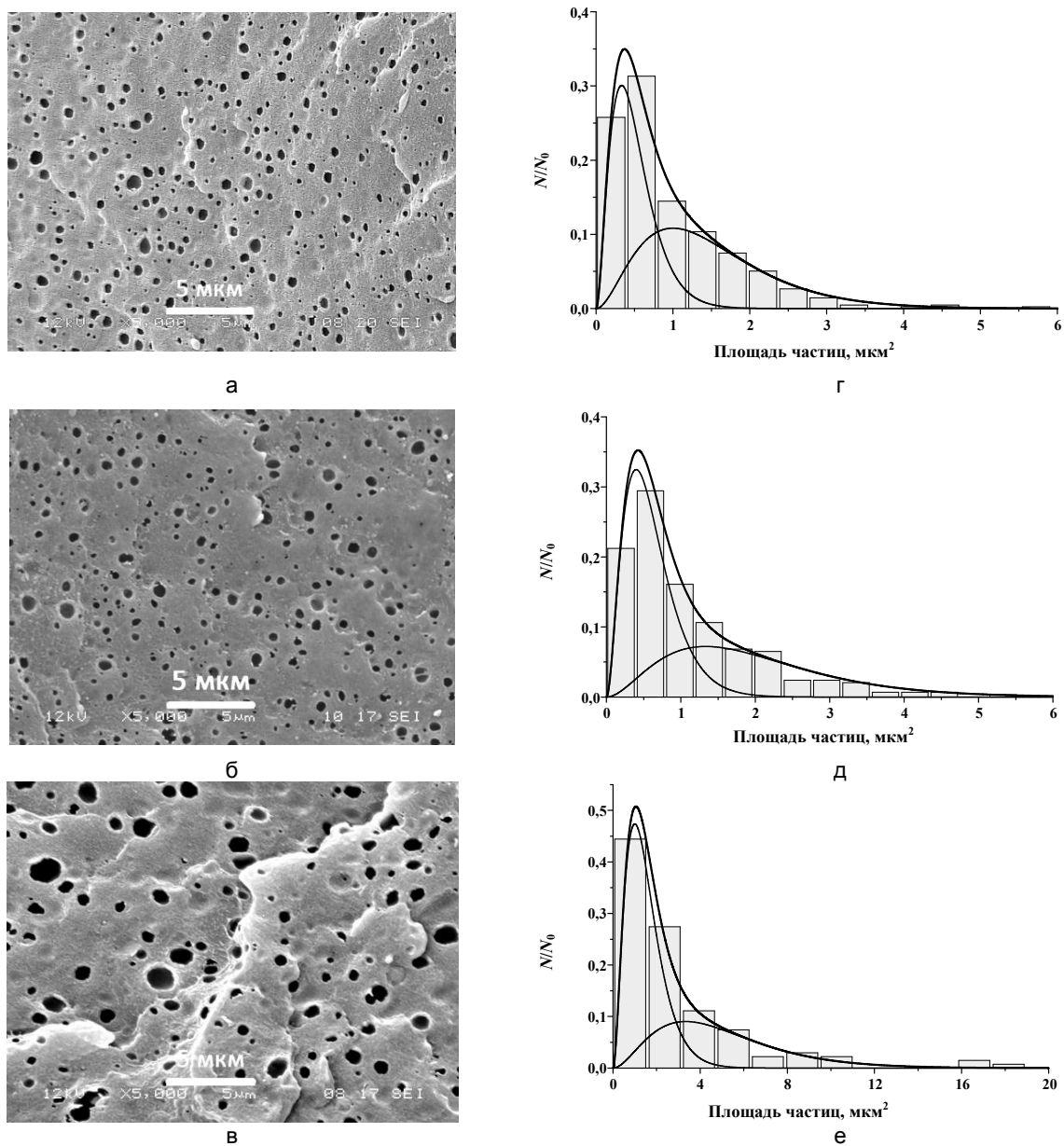


Рис. 3. Микрофотографии реплик смесей ПЭНП/ПА-6/SEBS-g-MA (75%/25%/2‰) (а), ПЭНП/ПА-6/SEBS-g-MA/20A (75%/25%/2‰/0,22‰) (б) и ПЭНП/ПА-6/SEBS-g-MA/20A (75%/25%/2‰/1,33‰) (в), а также соответствующие им статистические распределения размера частиц минорной фазы (ПА-6) (г-е), аналитически описанные с использованием уравнения (1) при $N=2$

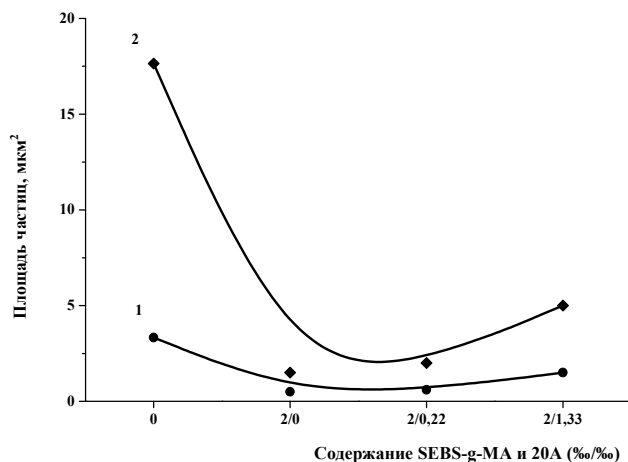


Рис. 4. Средняя площадь диспергированных (1) и коалесцированных (2) частиц фазы ПА-6 в зависимости от содержания совместителя SEBS-g-MA и эмульгатора 20A в смеси состава ПЭНП/ПА-6/SEBS-g-MA/20A

Заключение

В результате выполненных исследований установлено, что морфологию смеси ПЭНП/ПА-6 с добавками эмульгатора и совместителя можно описать с использованием принципов термодинамики необратимых процессов. Показано, что в процессе смешения полимеров частицы ПА-6 диспергируются, а затем коалесцируют в фазе ПЭНП. Установлено, что введение эмульгатора в количестве не менее 5% улучшает диспергирование частиц ПА-6 и подавляет процесс их коалесценции, что способствует улучшению механических свойств смеси на растяжение. В то же время совместное использование эмульгатора и совместителя также улучшает диспергирование частиц ПА-6, но не препятствует их коалесценции, что способствует улучшению ударных механических свойств смеси.

Литература

1. Kilian H.-G., Bronnikov S., Sukhanova T. Transformations of the micro-domain structure of polyamide films during thermally induced chemical conversion: characterization via thermodynamics of irreversible processes // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – № 49. – P. 13575–13582.
2. Fortelny I., Zivny A., Juza J. Coarsening of the phase structure in immiscible polymer blends: Coalescence or Ostwald ripening? // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 1999. – V. 37. – P. 181–187.
3. Fellahi S., Favis B.D., Fisa B. Morphological stability in injection-moulded LDPE/PA-6 blends // Polymer. – 1996. – V. 37. – № 13. – P. 2615–2626.
4. Fillipone G., Netti P.A., Acierno D. Microstructural evolutions of LDPE/PA-6 blends by rheological and rheo-optical analyses: Influence of flow and compatibilizer on break-up and coalescence processes // Polymer. – 2007. – V. 48. – № 1. – P. 564–573.
5. Filippi S., Dintcheva N.T., Scaffaro R., La Mantia F.P., Polacco G., Magagnini P. Effects of organoclay on morphology and properties of nanocomposites based on LDPE/PA-6 blends without and with SEBS-g-MA compatibilizer // Polym. Eng. Sci. – 2009. – V. 49. – № 6. – P. 1187–1197.
6. Chow W.S., Ishak Z.A., Ishiaku U.S., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A. The effect of organoclay on the mechanical properties and morphology of injection-molded polyamide 6/polypropylene nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – V. 91. – P. 175–189.

- Подшивалов Александр Валерьевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, podshivalov2005@mail.ru
- Зуев Вячеслав Викторович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, zuev@hq.mascg.ru
- Бронников Сергей Васильевич** – Институт высокомолекулярных соединений РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, sergei_bronnikov@yahoo.com