

ХРОНИКА

УДК 002.704.31:678

СОВЕЩАНИЕ ПО МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

С 28-го по 30-е мая 1968 г. в Харькове проходило созванное Министерствами химической промышленности СССР и нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностей СССР Всесоюзное научное совещание, посвященное вопросам физической и химической модификации высокомолекулярных веществ и материалов на их основе. В совещании приняло участие около 250 человек (научных сотрудников и инженерно-технических работников различных организаций указанных министерств). Приняли участие в работе совещания и сотрудники ряда институтов академий наук СССР и УССР. Пленарное заседание совещания было посвящено обсуждению перспектив развития производства различных полимеров и изделий из них, а также экономическим проблемам модификации и вторичного использования полимерных материалов.

В докладе М. И. Карякиной, Н. В. Майоровой, З. Я. Берестневой и В. А. Каргина «Влияние модификации на структурообразование и свойства пленок на основе аморфных полимеров» отмечалось, что модификация аморфного линейного сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой влияет на его надмолекулярную организацию. При модификации этого сополимера меламино- и крезолформальдегидными смолами характерная для исходного высокомолекулярного вещества полосатая структура полностью исчезает и появляются новые сложные структурные образования. Процесс их фермирования сопровождается ростом внутренних напряжений, что влияет на прочностные и адгезионные свойства пленок из подобных модифицированных полимеров.

Доклад Н. И. Корпуновой, Т. К. Шапошниковой, Т. И. Соголовой и В. А. Каргина «Регулирование надмолекулярной структуры и механических свойств капролона» был посвящен рассмотрению результатов исследования влияния направленного регулирования структуры на механические свойства полиамида. Изменение надмолекулярной структуры этого полимера достигалось при разных термических условиях полимеризации и кристаллизации. Было обнаружено, что при этом наблюдается существенное изменение механических свойств капролона. Другим способом модификации надмолекулярной структуры данного полиамида было введение искусственных зародышей структурообразования, которые вводили в расплав мономера перед началом полимеризации. Несущественное отличие размеров образовавшихся структурных блоков при наличии заметной разницы механических свойств образцов позволило сделать вывод о существовании различной упаковки элементов структуры в результате кристаллизации в присутствии зародышей.

Доклад Г. М. Бартењева, Ю. В. Зеленева, А. Г. Шварца, В. Я. Живаева, В. С. Тюриной, А. В. Никифоровой и А. Б. Айвазова был посвящен рассмотрению результатов исследования эффективности твердых полимеров (полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полиамидных смол) для усиления резин на основе изопренового, стирольного и нитрильных каучуков. Установлено, что усиление каучука зависит от температуры размягчения твердого полимера. Так, для неполярных каучуков наиболее эффективным усилителем оказывается полипропилен, а для полярных каучуков — полиамидная смола. Изучение динамических механических свойств полимерных композиций, состоящих из каучука и твердого полимера, показало, что в широком интервале температур у них отчетливо проявляются две отдельные области стеклования, что свидетельствует об их микро- (или даже макро-) гетерогенности.

В докладе Г. М. Бартењева, Ю. В. Зеленева, А. П. Молоткова и А. В. Никифоровой «Влияние наполнителей на механические релаксационные свойства резин» обсуждались результаты изучения характера влияния активных и неактивных наполнителей на процессы механической релаксации пространственно-структурированных каучукоподобных полимеров. На основании анализа различных экспериментальных данных получены эмпирические соотношения, связывающие величины модуля упругости и фактора механических потерь с параметрами, характеризующими вид и количество введенного в полимер наполнителя. Установлено, что увеличение числа прочных связей между макромолекулами полимера и частицами сажи приводит к

повышению значений условного равновесного модуля упругости наполненных резин. Показано, что вид и содержание наполнителя оказывают существенное влияние на высоту, ширину и температурное положение максимума механических потерь резин в области стеклования. Рассмотрены результаты изучения влияния вида и количества наполнителя на деформационные (относительное удлинение) и прочностные (разрыв и раздир) свойства шитых каучукоподобных полимеров.

Доклад Н. М. Жилиной и Г. М. Бартечева был посвящен обсуждению роли структурности сажи в формировании деформационных и прочностных свойств наполненных резин. При одинаковой величине их удельной поверхности и природе поверхности саж различная степень структурности саж определяет заметные отличия величин квазиравновесного модуля и характера релаксационных спектров наполненных вулканизатов. Разная дефектность структуры поверхностного слоя сажи определяет отличие прочностных свойств наполненных резин и характера их релаксационных спектров. Уменьшение энергетической неоднородности поверхности путем сжижения дефектности кристаллической решетки сажи, достигающееся при термообработке, приводит к частичной ликвидации указанных отличий. При увеличении энергетической неоднородности поверхности сажи релаксационный спектр смещается в сторону больших времен, что, по мнению авторов, связано с образованием прочных структур (усилением).

В докладе Л. М. Электрова и Ю. В. Зеленева рассматривались результаты изучения влияния наполнителей на динамические свойства резин при частотах звукового диапазона и разных температурах. Установлено, что на температурное положение максимумов механических потерь в области стеклования в основном влияет тип полимера, а высота и ширина максимума зависят от вида и содержания наполнителя. Наполнители влияют также и на характер частотных зависимостей динамического модуля упругости и фактора механических потерь. В случае активных наполнителей (различные виды саж) имеет место более резкое по сравнению с неактивными наполнителями (например, мелом) изменение температурно-частотных зависимостей динамических характеристик. Отличия в характере изменения динамических величин для резин с различными активными наполнителями позволили авторам сделать вывод, что в зависимости от типа сажи по-разному меняется густота и разветвленность их пространственных структур.

Доклад Г. А. Патрикеева, В. С. Ерофеева, Г. Л. Инцова, А. Г. Сироты, В. Я. Булгакова и Г. А. Живулина был посвящен обсуждению результатов исследования механической устойчивости полиэтилена, модифицированного кремнийорганическими жидкостями и структурированного радиационным облучением. Установлено, что введение в полиэтилен кремнийорганических жидкостей приводит к замедлению разрастания трещин при циклических деформациях. Значения разрушающего напряжения при растяжении и сопротивление раздиру также увеличиваются. В то же время радиационное сшивание дозами 80—100 *Мрад* ухудшает сопротивляемость разрастанию трещин и снижает сопротивление раздиру, сохраняя повышение разрушающего напряжения при растяжении.

Доклад В. Е. Гуля, М. Г. Голубевой и Л. З. Шенфиль был посвящен рассмотрению физических свойств электропроводящих полимерных материалов на основе модифицированных эпоксидных смол. Наполнением эпоксидной смолы никелевыми порошками и последующим отверждением дисперсной системы в однородном магнитном поле, приводящем к намагничиванию частиц никеля и образованием ориентированных вдоль силовых линий поля цепочечных структур, достигались значения удельного объемного сопротивления электрическому току в направлении ориентации цепей 10^{-3} — 10^{-4} *ом·см*. В то же время в направлении, перпендикулярном цепочечным структурам, удельное объемное электрическое сопротивление велико (10^8 — 10^9 *ом·см*). Отмечалось, что природа столь резкого изменения величин удельного объемного сопротивления электрическому току связана со значениями переходных контактных сопротивлений между отдельными металлическими частицами.

В докладе М. Н. Толмачевой, В. Г. Раевского и В. Е. Гуля обсуждались результаты изучения влияния модификации полипропилена целлофаном и поликапроамидом на его механические свойства. Изучение структуры пленок полипропилена показало, что его модификация приводит к уменьшению размеров сферолитов. Исследование механических свойств модифицированного полипропилена свидетельствует о существенном улучшении его деформационных и прочностных показателей лишь при введении небольшого количества модификатора (до 1 вес. ч.). Произведенный по изменению плотности расчет степени кристалличности полипропилена свидетельствует о ее возрастании от 40 до 50% при том особенно существенное увеличение происходит в случае повышения дозировки модификатора от 0 до 0,1 вес. ч.

Доклад Л. И. Булатниковой, О. Н. Беляцкой и В. Е. Гуля был посвящен обсуждению влияния модификации поливинилового спирта (путем введения структурирующих агентов: павелевой кислоты и карбоксилированного производного щелочного сульфатного лигнина) на его структуру и физические свойства. Анализ ИК-спектров и термомеханических кривых модифицированного поливинилового спирта позволяет сделать вывод об образовании мостичных связей, что способствует увеличению сопротивления разрыву и относительного удлинения при разрыве. Снятие спектров ЭПР для смесей поливинилового спирта с лигнином позволило установить существо-

вание свободных радикалов, способствующих их структурированию и повышению механической прочности и влагостойкости.

Доклад Л. В. Певзнера и К. Н. Карякиной был посвящен обсуждению результатов изучения физических свойств фенолоформальдегидных смол, модифицированных поливинилхлоридом, полиолефинами и кремнийорганическими смолами, что приводит к получению пластмасс, сочетающих в себе положительные свойства полимеризационных и поликонденсационных смол при отсутствии характерных для них недостатков. Для формирования требуемых механических и диэлектрических свойств модифицированных фенолоформальдегидных смол важное значение имеет введение в них органических и минеральных наполнителей в количестве 50—90%. Методами инфракрасной спектроскопии, дифференциального термического анализа и электронного парамагнитного резонанса изучалось химическое взаимодействие наполнителей со смолами. Пластмассы, полученные путем механо-химического совмещения полимеров с активированными наполнителями, характеризуются повышенными показателями прочности при статическом изгибе, ударной вязкости, теплоустойчивости, а также хорошими электроизоляционными свойствами.

Доклад В. Н. Котрелова, А. Ф. Ополовенкова и др. «Модификация свойств полиолефинов» был посвящен обсуждению результатов изучения физических свойств ряда полимерных композиций (смесей и сополимеров). Исследование структуры и механических свойств сополимера этилена с пропиленом, смесей полиизобутилена с полиэтиленом, смесей этилен-пропиленового сополимера с полиизобутиленом показало, что рост надмолекулярных образований в указанных полимерных композициях уменьшается, приводя к стабильности и улучшению их механических, электрических и теплофизических свойств. Отмечается, что достижение улучшенных физических свойств полимерных композиций на основе полиолефинов обусловлено их хорошей совместимостью с другими полимерами и, в частности, с высокомолекулярным полиизобутиленом, введение которого способствует понижению хрупкости полимерных материалов при низких температурах.

В докладе В. Г. Эпштейна и А. А. Чекановой обсуждалось влияние направленной модификации резин смолами определенного строения. Установлено, что смолы с более жесткими макромолекулами придают композициям повышенную прочность, износостойкость и теплоустойчивость. Уменьшение гибкости достигается введением в смолы полярных заместителей, приводя к повышению температуры стеклования смолы, а при наличии совместимости смолы с каучуком — и всей композиции в целом.

Доклад В. Г. Эпштейна, А. М. Шах-Пароньянца и З. М. Румянцевой был посвящен рассмотрению влияния химической модификации сополимера бутадиена и метакролеина с помощью новолачных смол. Исследование показало, что при этом резко понижается растворимость композиции, а ее прочность, поверхностная твердость и температуростойкость повышаются при сохранении достаточной эластичности. При оптимальных соотношениях эластомера и пластика для подобной полимерной композиции также характерны высокие модули упругости (статические и динамические), низкие остаточные удлинения при высоком сопротивлении истиранию. Изучение процессов ползучести и релаксации напряжения в композициях показало, что узлы пространственной сетки, образованной при рассматриваемой модификации, оказываются более прочными, чем при той же густоте сетки, полученной серной вулканизацией. Анализ термомеханических кривых показывает, что температуры стеклования полученных композиций и использованных новолачных смол близки. Показано, что полная деформация композиции при соответствующих напряжениях и температурах может быть разделена на упругую и высокоэластическую составляющие.

Доклад З. В. Черных, В. Г. Эпштейна и В. Н. Овчинниковой содержал обсуждение результатов исследования влияния дозровок углеродных саж на структуру и механические свойства вулканизатов дивинилового каучука в процессе их термоокислительного старения. Авторы изучали изменчивость вторичной структуры наполненных вулканизатов путем оценки величины объема кинетического элемента (впервые введенного в случае ненаполненных каучукоподобных полимеров В. А. Догадкиным, Г. М. Бартеневым и М. М. Резниковским), который с повышением содержания сажи уменьшается. Под действием сажи, благодаря подвижности частей регулярно построенных макромолекул дивинилового каучука, происходит быстрое формирование надмолекулярных ориентированных агрегатов. В процессе термоокислительного старения исследованных вулканизатов образуется высокоориентированная развитая надмолекулярная структура, что связано с увеличением числа контактов полимерных цепей с сажевой поверхностью, насыщенной кислородсодержащими группами. Этим объясняется возрастание модуля упругости и уменьшение относительного удлинения сажевых вулканизатов СКД в результате их термоокислительного старения.

В докладе М. С. Акутина, Доан Тхи Минь Фьон, Г. М. Озерова, Г. И. Арутюнова и З. И. Салиной производилось сравнительное рассмотрение различных методов структурной модификации полиолефинов: введение ингибиторов, наполнителей, структурообразователей, получение привитых и блок-сополимеров. Установлено, что введение ингибиторов в полиэтилен высокой плотности приводит к уменьшению размеров сферолитов примерно в десять раз, способствуя повышению прочности образцов с мелкосферолитной структурой. Для сохранения стабильности размеров сфе-

литов во времени вводили структурообразователь. Совместное применение ингибитора и структурообразователя позволило добиться усиления их стабилизирующего действия (прочностные свойства образцов полиэтилена после старения практически не изменялись). Введение наполнителей привело к изменению исходной структуры и ухудшению деформационных свойств полиэтилена высокого давления. Установлено, что производимая в процессе переработки гетерогенная прививка каучука к полиолефину (например, бутадиенинитрильного сополимера к полипропилену), затрудняющая образование высших форм надмолекулярных структур, приводит к измельчению структуры, улучшая механические свойства привитых полимеров.

Доклад М. С. Акутина, В. С. Ткачевой, З. И. Салиной и Б. В. Андрианова был посвящен рассмотрению результатов изучения механических свойств полистирола и полипропилена, модифицированных дивинилстирольным каучуком. Установлено, что при подобной модификации недостатки полистирола (низкая ударная вязкость) и полипропилена (низкая ударная прочность) в значительной степени ликвидируются. При этом температура хрупкости модифицированных аморфного и кристаллического термопластов понижается до -60° .

В докладе М. С. Акутина, А. В. Мелик-Касумова, Э. А. Пожидаевой и Р. В. Торнера обсуждались особенности структурной организации и свойств поливинилхлорида, содержащего эпоксидные смолы и трибутилфосфаты, которые по отношению к нему могут рассматриваться как межпачечные пластификаторы. Установлено, что уже небольшие количества пластификаторов приводят к существенным улучшениям механических свойств, благодаря формированию фибриллярной структуры. Химическая модификация поливинилхлорида (гетерогенная прививка к нему бутадиенинитрильного каучука), зависящая от степени совместности разных полимеров, также приводит к улучшению механических свойств полимерной композиции (например, удельная ударная вязкость увеличивается примерно в 10 раз). Отмечалось, что увеличение концентрации бутадиенинитрильного каучука приводит к появлению пространственной сетки, узлы которой образованы химическими связями.

Доклад Л. И. Рейтбурд, М. С. Акутина, Б. Е. Коноваловой и Н. М. Шер содержал анализ результатов исследования механических свойств модифицированных полиэфируретанов. Применением ряда искусственных структурообразователей (канальной сажи, гидрида титана и двуокиси титана) авторы получали модифицированные полиэфируретаны, состоящие из низкомолекулярных сополимеров тетрагидрофурана и окиси полипропилена, структура и свойства которых существенно улучшаются. Установлено, что добавление искусственных структурообразователей приводит к образованию меньших по размеру вторичных структур, прочность упаковки которых больше. Отмечалось, что разрывная прочность пленок полиэфируретана в отдельных случаях возрастала в 10 раз. Резкое увеличение прочности и заметное повышение скорости отверждения на холоду связывалось авторами с образованием плотной сетки вулканизата, подтверждением чего является повышение температуры стеклования.

В докладе С. Б. Айнбиндера и Н. Г. Андреевой рассматривалось влияние наполнителей на механические (антифрикционные) и теплофизические свойства полиэтилена. Эффективность применения наполнителей, характеризующихся низким коэффициентом теплового расширения и высоким модулем упругости, зависит от величины и формы частиц (волокнистые наполнители снижают коэффициент линейного расширения полиэтилена значительно больше, чем порошкообразные). Установлено, что при введении в полиэтилен наполнителей, модули упругости которых больше, чем у полимера, коэффициент внешнего трения композиции заметно уменьшается. Отмечалось, что повышение дисперсности наполнителя приводит к увеличению модуля упругости и к уменьшению износостойкости полимерного материала.

В докладе А. А. Трапезникова, Т. Г. Шалопалкиной и Л. П. Лаврищева рассматривались результаты изучения реологических свойств ненасыщенной полиэфирной смолы, модифицированной аэросилом. Отмечалось, что благодаря наличию адсорбционных слоев полиэфирной смолы на частицах аэросила продолжительность индукционного периода и скорость отверждения не меняются, а объемная усадка композиции уменьшается. Установлено, что аэросил способствует повышению вязкости и прочности раствора полиэфира, в слабом потоке которого наблюдается увеличение скорости тиксотропного структурообразования.

В докладе О. Д. Паращенко, С. П. Пасько, В. П. Соломко и А. С. Шульги «Исследование теплоемкости некоторых наполненных полимеров» обсуждались результаты изучения теплофизических свойств полистирола, поливинилхлорида и полиметилметакрилата, наполненных аэросилом и баритовой мукой. Установлено, что в стеклообразном и высокоэластическом физических состояниях удельная теплоемкость при постоянном давлении изменяется с температурой линейно. В области стеклования для всех исследованных полимеров наблюдается скачок теплоемкости, величина которого с увеличением содержания наполнителя уменьшается. Обнаружено, что в разных физических состояниях характер изменения теплоемкости с введением наполнителя отличается (в высокоэластическом состоянии теплоемкость уменьшается, а в стеклообразном — увеличивается). Величина энтропии при введении указанных наполнителей в различных физических состояниях также изменяется поразному. Авторы связывают указанные аномалии с разным характером влияния на-

полнителей на плотность упаковки и подвижность структурных элементов полимеров.

Доклад Б. Г. Федотова, М. П. Эйдельмант, А. Г. Сироты, Е. П. Рябикова, О. К. Харитоновой, И. А. Солововой и А. М. Лобанова был посвящен обсуждению результатов изучения теплостойкости и диэлектрических свойств полиэтилена низкого давления, облученного быстрыми электронами с энергией 2 Мэв в инертной среде. Установлено, что при облучении имеет место сшивание полиэтилена без изменения степени его кристалличности, приводящее к существенному повышению его теплоустойкости. Наличие в облученном полиэтилене свободных радикалов приводит к увеличению электропроводности и диэлектрических потерь, однако после прогрева образцов при температуре плавления его кристаллических областей происходит их рекомбинация и электрические характеристики облученного полиэтилена оказываются одинаковыми с соответствующими величинами до его облучения.

В докладе И. А. Ускова обсуждались результаты изучения влияния дисперсных и волокнистых наполнителей на физические свойства стеклообразных полимеров. При введении наполнителей повышается теплостойкость и прочностные показатели полимеров, что связано с перераспределением структурных элементов в результате изменения надмолекулярной организации. Установлено, что усиливающее действие наполнителя связано с наличием сильного взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя, а также со способностью полимера к индуцированному повышению жесткости надмолекулярных образований на значительных расстояниях от поверхности. Авторами были предложены способы оценки усиливающего действия наполнителей, основанные на данных по изучению изменения надмолекулярной организации и структурообразования наполнителя.

Доклад В. П. Соломки был посвящен обсуждению результатов исследования структуры и свойств модифицированных кристаллических полимеров путем введения в них дисперсных и волокнистых наполнителей. Установлено, что структура частиц наполнителя, их форма, размеры и химическая природа поверхности оказывают существенное влияние на надмолекулярную организацию и физические свойства кристаллических полимеров. Данные рентгенографии, электронной и поляризационной оптической микроскопии, а также инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о том, что наполнение приводит к существенному изменению надмолекулярных структур, что, в свою очередь, влияет на механические и теплофизические свойства кристаллических полимеров.

Доклад В. П. Душенко, В. М. Барановского, С. С. Пелишенко, И. А. Ускова и Ю. Н. Краснобокого «Стабилизация надмолекулярной структуры, механических и теплофизических свойств поликапроамида дисперсными и волокнистыми наполнителями» был посвящен обсуждению роли изменения надмолекулярной организации поликапроамида в процессе его наполнения частицами разного химического состава и степени дисперсности. Установлено, что при наполнении морфология структур поликапроамида существенных изменений не претерпевает, но размеры сферолитов заметно уменьшаются. Обнаружено, что наполнение поликапроамида существенно замедляет его старение (изменение структуры, приводящее к ухудшению его механических и теплофизических свойств). Если в ненаполненном поликапроамиде в процессе старения наблюдается увеличение размеров сферолитов почти в 2 раза, сопровождающееся ухудшением его физических свойств, то уже при 5%-ном наполнении имеет место резкое измельчение сферолитов и достаточная стабильность физических свойств сохраняется в течение года. Авторы установили, что сферолитная структура и механические свойства поликапроамида полностью стабилизируются уже при введении небольшого количества (2—5%) наполнителя.

В докладе В. С. Раевского и В. В. Дубровской сообщалось о регулировании структуры и механических свойств полимеров путем введения минеральных наполнителей в их растворы. Изучали реологические свойства растворов полистирола и полиметилметакрилата в толуоле и дибутилфталате, в качестве наполнителя для которых использовалась суспензия каолина, методом деформирования при постоянной скорости сдвига. Обнаружено, что в случае суспензий на основе раствора полиметилметакрилата вязкость даже при больших концентрациях дисперсной фазы не меняется. Авторы объясняют это тем, что поверхность каолина блокируется адсорбционным слоем полимера, предотвращая образование коагуляционной структуры наполнителя. Благодаря образованию коагуляционных структур с ростом концентрации дисперсной фазы наблюдается существенное упрочнение суспензий каолина в растворе полистирола. Авторами обращалось внимание на вытекающую из результатов их исследования возможность направленного регулирования структуры и механических свойств дисперсных систем путем применения в качестве стабилизаторов полимеров.

На заключительном заседании были заслушаны сообщения руководителей секций об основных результатах их работы, а также обсуждены и приняты рекомендации о путях дальнейшего развития работ по физической и химической модификации полимеров.

Ю. В. Зеленев