

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1972

УДК 541.64:655.39

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

Н. А. Нечитайло, П. И. Санин

Ранее в работе [1] были определены и сопоставлены величины депрессии температуры плавления полипропилена со стабилизаторами — алкилзамещенными фенолами и бисфенолами. По величине депрессии оказалось возможным составить представление об относительной взаимной растворимости компонентов в некоторых системах полимер — стабилизатор. Представлялось целесообразным дополнить полученные экспериментальные результаты, используя для определения взаимной растворимости изменение скорости кристаллизации полимеров в присутствии добавок.

Известно, что вещества, совмещающиеся с полимером, вызывают понижение скорости кристаллизации, несовмещающиеся — либо ее повышают, либо не изменяют [2, 3]. Отношение времени кристаллизации* полимера с добавкой к времени кристаллизации чистого полимера (при одинаковых условиях кристаллизации) обозначают как коэффициент C , характеризующий совместимость данного полимера с низкомолекулярным веществом. В случае совместимости компонентов время кристаллизации смеси больше, чем у чистого полимера, и C будет больше единицы, в случае несовместимости — равно или меньше единицы.

В работе [3] был описан метод изучения совместимости полимеров с низкомолекулярными соединениями, основанный на регистрации изменений скорости кристаллизации полимеров под влиянием внесенных добавок (преимущественно наполнителей и красителей) с помощью дилатометрических кривых. Однако определение скорости кристаллизации полимера методом дилатометрии является длительным и трудоемким процессом.

В данной работе сделана попытка применить метод дифференциальнотермического анализа к определению совместимости компонентов в системах полимер — стабилизатор. Используя этот метод, можно сравнительно быстро определить время кристаллизации полимера и его смесей и, следовательно, найти отношение, характеризующее совместимость компонентов.

Экспериментальная часть

В работе использовали пирометр Курнакова с автоматической записью. Применили платино-золотопалладиевую термопару. Навески составляли 0,1—0,15 г. Температура плавления ($T_{пл}$) полипропилена 165°. Смеси приготавливали растиранием компонентов. Полимер и смеси нагревали выше $T_{пл}$, выдерживали при данной температуре определенное время и охлаждали с постоянной небольшой скоростью. Процесс кристаллизации фиксировали на термограмме. Время кристаллизации рассчитывали, из-

* Часто используется полупериод кристаллизации, равный половине времени кристаллизации полимера.

меряя длину отрезка AB , соединяющего точку начала кристаллизации, определяемую по отклонению дифференциальной кривой от первоначальной или нулевой линии, с перпендикуляром, опущенным из экстремума пика на продолжение нулевой линии (рисунок). Можно легко определить и температурный интервал кристаллизации. Время и температура кристаллизации полимера и его смесей определяются данным методом с хорошей воспроизводимостью при соблюдении ряда экспериментальных условий.

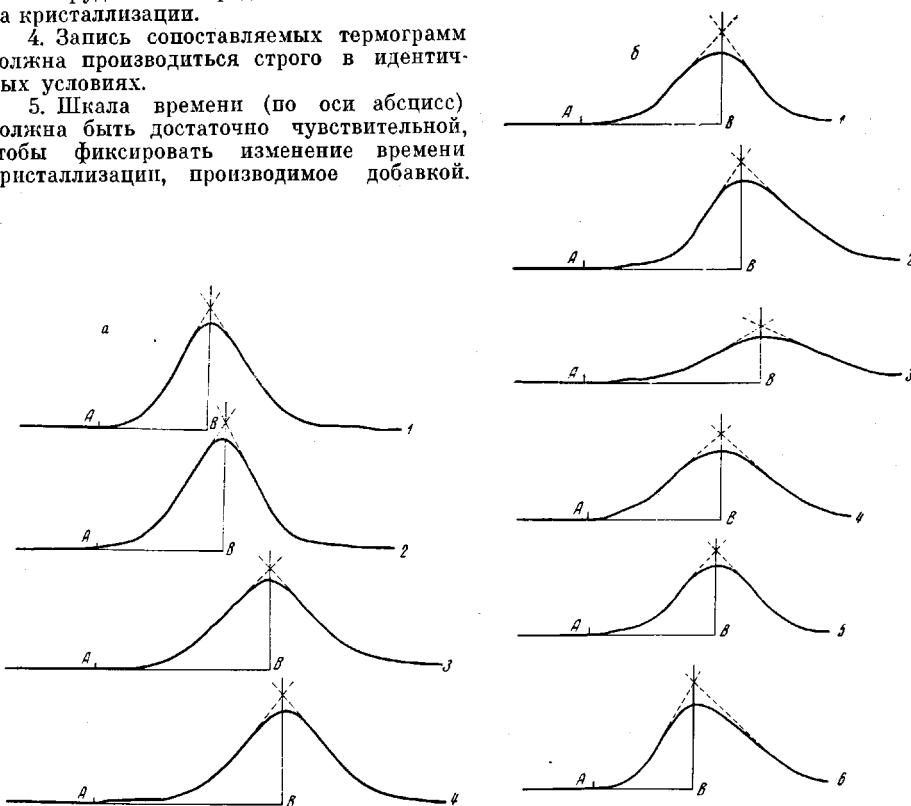
1. Постоянство скорости охлаждения, что осуществляется хорошей изоляцией нагревательного блока и подбором точно выдерживаемого напряжения, подаваемого на нагреватель блока во время кристаллизации.

2. Время выдерживания расплава при заданной постоянной температуре должно быть одинаковым для одной серии опытов.

3. Этапон в опытах должен быть подобран таким образом, чтобы нулевая линия дифференциальной записи была по возможности горизонтальной. В противном случае затрудняется определение точки начала кристаллизации.

4. Запись сопоставляемых термограмм должна производиться строго в идентичных условиях.

5. Шкала времени (по оси абсцисс) должна быть достаточно чувствительной, чтобы фиксировать изменение времени кристаллизации, производимое добавкой.



Зависимость времени кристаллизации полипропилена от концентрации добавок (a) и строения (б):

a: 1 — полипропилен; 2—4 — полипропилен с добавками 1; 2,5 и 4% ионола соответственно; время кристаллизации, сек. (отрезки AB): 1 — 597, 2 — 672, 3 — 951 и 4 — 1029; б: 1 — полипропилен; 2—6 — полипропилен с добавками 2,4,6-три-трет. бутилфенола; ди-(2-этилгексиладипината); дитимола; TiO_2 и 2-меркаптобензимидазола соответственно. Содержание добавок 4 вес.%. Время кристаллизации, сек.: 1 — 718, 2 — 825, 3 — 918, 4 — 701, 5 — 657 и 6 — 527

В наших опытах 1 м.м. соответствовал 9 сек. Таким образом различие в длинах отрезков AB для чистого полимера и полимера с добавкой, равное 10 м.м., соответствовало различию времени кристаллизации в 90 сек. Эта чувствительность вполне достаточна для определения коэффициента совместимости C .

Продолжительность кристаллизации полимера зависит от температуры, при которой полимер выдерживали в расплавленном состоянии, и длительности предварительного выдерживания. Полипропилен выдерживали в нагревательном блоке (в разных опытах) при температурах 175, 192 и 199°. Время выдерживания изменяли от 10 до 90 мин. (табл. 1).

Видно, что с повышением температуры и длительности выдерживания продолжительность кристаллизации несколько увеличивается. Это связано с тем, что в расплавах полимеров наблюдается определенная упорядоченность, связанная с существованием пачечных структур [4—6]. Повышение температуры и увеличение длитель-

ности нагревания полимера в расплавленном состоянии приводит к распаду упорядоченных образований, и, соответственно, при охлаждении требуется больше времени для образования кристаллической структуры. Длительная выдержка при температуре около 200° приводит к некоторому уменьшению времени кристаллизации, что может быть объяснено начинаящейся термоокислительной деструкцией полипропилена.

Результаты и их обсуждение

Изучение взаимной растворимости компонентов в системах полимер — стабилизатор по депрессии $T_{\text{пл}}$ полипропилена показало, что многие алкилфенолы хорошо совмещаются с полипропиленом. Для изучения влияния концентрации совмещающихся добавок на скорость кристаллизации полипропилена из этого класса соединений был взят 2,6-ди-трет.бутил-4-метилфенол (ионол); из несовмещающихся веществ — фенил- β -нафтиламин и ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин. По термограммам были определены времена кристаллизации чистого полипропилена и его смесей с ионолом, фенил- β -нафтиламином и ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамином и вычислен коэффициент C , характеризующий совместимость стабилизаторов с полимером (табл. 2).

В системах полипропилен — ионол при всех концентрациях стабилизатора отношение C больше единицы (табл. 2, рисунок, а). Значение коэффициента возрастает с увеличением концентрации. Это может означать, что полипропилен в присутствии ионола кристаллизуется медленнее, чем чистый. Молекулы ионола, внедряясь во внутрипачечное пространство макромолекул, препятствуют при охлаждении организации макромолекул в кристаллическую структуру.

Таблица 1

Влияние температуры и времени выдерживания на продолжительность кристаллизации полипропилена

Время выдерживания, мин.	Время кристаллизации полипропилена (сек.) после выдерживания при $T^{\circ}\text{C}$		
	175	192	199
10	559	691	994
40	783	1019	814
90	756	954	—

Таблица 2

Зависимость коэффициента C от концентрации стабилизаторов

Стабилизатор	Коэффициент C при концентрации добавки, вес. %								
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Ионол	1,12	1,21	1,50	1,59	1,60	1,65	1,72	1,90	2,00
Фенил- β -нафтиламин	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Ди- β -нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин	0,91	0,88	—	0,79	0,78	1,0	0,80	—	0,86

Независимо от концентрации фенил- β -нафтиламина время кристаллизации полипропилена в смесях с ним заметно не изменяется, и коэффициент C равен единице. Добавка ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина несколько уменьшает продолжительность кристаллизации полипропилена, причем наименьшее время соответствует смеси, содержащей 3% стабилизатора. Можно предположить, что молекулы некоторых несовмещающихся добавок, контактируя в расплаве с поверхностью пачек макромолекул, при охлаждении играют роль дополнительных центров кристаллизации, ускоряя время кристаллизации полимера. Коэффициент C в этом случае меньше единицы. Возможно, что существует оптимальная концентрация,

когда влияние добавки наиболее эффективно. В случае смесей с ди- β -нафтил- n -фенилендиамином эта концентрация равна 3%.

При изучении совместимости компонентов в системах полипропилена с алкилфенолами и бисфенолами [1] было показано, что алкилфенолы вызывают существенное понижение $T_{\text{пл}}$ полимера, тогда как в смесях с бисфенолами депрессия либо отсутствует, либо очень мала. Поскольку алкилфенолы обладают хорошей совместимостью с полипропиленом, время кристаллизации полимера в их присутствии должно увеличиваться. Действительно, как видно из табл. 3, значения коэффициента C для ал-

Таблица 3

**Коэффициент C для смесей полипропилена с алкилфенолами и бисфенолами
(Концентрация стабилизаторов — 4%)**

Стабилизатор	C
4-Трет.бутилфенол	1,10
4-Трет.октилфенол	1,18
2-Изопропил-5-метилфенол (тимол)	1,20
2,4-Ди-трет.бутилфенол	1,53
2,4-Ди-трет.октилфенол	1,24
2,4,6-Три-трет.бутилфенол	1,15
2,4-Ди-трет.бутил-4-метилфенол (ионол)	1,15
2,4,6-Триметилфенол	1,19
2,3,5-Триметилфенол	1,18
3,5-Ди-трет.бутилпирокатехин	1,14
2,2-Метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (антиоксидант 2246)	0,81
2,2-Этилен-бис-(3-метил-6-изопропилфенол) (дитимол)	0,98
4,4-Изопропилиденбисфенол	0,97
4,4-Изопропилиден-бис-(2-трет.бутилфенол)	0,93
4,4-Изопропилиден-бис-(2,6-ди-трет.бутилфенол)	0,96

Таблица 4

**Коэффициент C для смесей полипропилена с наполнителями и пластификаторами
(Концентрация добавок 4%)**

Низкомолекулярная добавка	C	Низкомолекулярная добавка	C
Н а п о л н и т е л и			
Двуокись кремния	0,99	Дибутилфталат	1,20
Двуокись титана	0,92	Диоктилфталат	1,09
Углекислый кальций	0,90	Дибутилсебацинат	1,29
		Ди-(2-этилгексиладипинат)	1,28
		Октилэпоксигиталлат	1,50
П л а с т и ф и к а т о р ы			

килфенолов больше единицы, тогда как для бисфенолов меньше единицы. Стабилизаторами, несовмещающимися с полипропиленом, кроме фенил- β -нафтиламина, являются также ди- β -нафтил- n -фенилендиамин и 2-меркаптобензимидазол, коэффициент C для которых равен 0,94 и 0,73 соответственно. Низкое значение C для 2-меркаптобензимидазола показывает, что его молекулы являются особенно активными центрами кристаллизации.

Наполнители типа окислов кремния и титана не образуют растворов с полимерами. Приведенные в табл. 4 значения коэффициента C для смесей полипропилена с двуокисью кремния, двуокисью титана, углекислым кальцием меньше единицы, что свидетельствует о несовместимости компонентов в изученных системах. В противоположность этому изученные пластификаторы хорошо совмещаются с полипропиленом. Причем дибутилсебацинат, октилэпоксигиталлат и ди-(2-этилгексиладипинат) совме-

щаются с полипропиленом несколько лучше, чем диалкилфталаты. Это, по-видимому, связано с отсутствием в их молекулах бензольного ядра, что способствует лучшему проникновению молекул во внутрипачечное пространство полимера.

Выводы

1. Предложено определение совместимости полимеров (полипропилен) с низкомолекулярными соединениями дифференциально-термическим методом, по изменению продолжительности кристаллизации полимера в присутствии добавки.

2. Изучена совместимость полипропилена с некоторыми стабилизаторами (алкилфенолы, бисфенолы, амины) пластификаторами и наполнителями.

3. Определение совместимости добавки с полимером может служить дополнительной характеристикой физико-химических и механических свойств полимеров, содержащих добавки — стабилизаторы, пластификаторы и наполнители.

Институт нефтехимического синтеза
АН СССР им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
2 XI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Санин, Н. А. Нечитайло, Пласт. массы, 1966, № 11, 7.
2. L. Mandelkern, J. Appl. Phys., 26, 443, 1955.
3. Parrini Paolo, Corriari Guglielmo, Makromolek. Chem., 86, 271, 1965.
4. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
5. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 329, 1969.
6. Г. П. Анидрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.

THERMOGRAPHIC ASSESSMENT OF THF COMPATIBILITY OF COMPONENTS IN THE SYSTEMS POLYMER—LOW-MOLECULAR COMPOUND

N. A. Nechitailo, P. I. Santin

Summary

DTA is suggested as a method for assessment of the compatibility of polymers with low-molecular compounds from the changes in the crystallization time of polymer in the presence of additive. The method has been used for assessment of the compatibility of polypropylene with some stabilizers, plasticizers and fillers.
