

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1976

Том (A) XVIII

№ 11

УДК 541.64:539.2:537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СТРУКТУРА СМЕСЕЙ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Л. П. Бубнова, И. Н. Разинская, Л. Л. Бурштейн,  
Т. И. Борисова, Б. П. Штаркман*

Исследована диэлектрическая релаксация смесей ПММА и ПВХ в зависимости от состава и способа приготовления. Показано, что структура и сегментальная подвижность макромолекул в смесях ПВХ и ПММА зависят от способа приготовления композиции.

Для понимания особенностей смесей полимеров ценную информацию может дать исследование молекулярной подвижности и молекулярных взаимодействий методом диэлектрической релаксации. В приложении к смесям полимеров систематические исследования подобного рода до последнего времени не проводились. К настоящему времени появился ряд работ по изучению диэлектрического поведения полимерных смесей [1–7].

В экспериментальном отношении задача изучения диэлектрических свойств двухкомпонентных полимерных систем представляется достаточно сложной из-за наложения различных процессов релаксации и омических потерь, имеющих место при высоких температурах. Кроме того, возможно появление трудно интерпретируемых областей диэлектрической абсорбции, обусловленных поляризацией на поверхности раздела фаз [8]. Однако при смешении двух полимеров вероятность возникновения такого рода поляризации невелика, так как в стеклообразном состоянии удельная электропроводность и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  обоих компонентов в большинстве случаев довольно близки.

Главной задачей исследования внутримолекулярной подвижности в смесях полимеров можно считать исследование механизмов совместимости. В этом аспекте диэлектрический метод удобен тем, что дает информацию без нарушения структуры образца (например, без растворения). При этом данный метод имеет ряд преимуществ, которые заключаются в возможности исследования дипольной поляризации в широком диапазоне температур и частот, в получении количественной информации о температурах структурных переходов, энергии активации и спектрах времен релаксации, о величине поляризации, а следовательно, и о молекулярных взаимодействиях в системах.

В данной работе объектом изучения выбрали смеси ПММА и ПВХ, к структуре и свойствам которых в настоящее время проявляется большой интерес. Имеются сведения о физико-механическом поведении [9–11], фазовой морфологии [12–14] этих смесей. В [12–14] электронно-микроскопическим методом было показано, что в зависимости от способа получения и состава смеси ПВХ и ПММА могут быть двухфазными и однофазными. В связи с этим представляло интерес изучить молекулярные движения и молекулярные взаимодействия в смесях ПВХ и ПММА в широком интервале составов в зависимости от способа их приготовления, тем более, что подобные диэлектрические исследования смесей полимеров отсутствуют.

Образцами служили промышленные полимеры ПММА марки ЛСОМ и ПВХ марки С-70 с молекулярными массами  $M=107\,000$  и  $140\,000$  соответственно. Смеси готовили двумя способами: механическим перемешиванием в ступке при комнатной

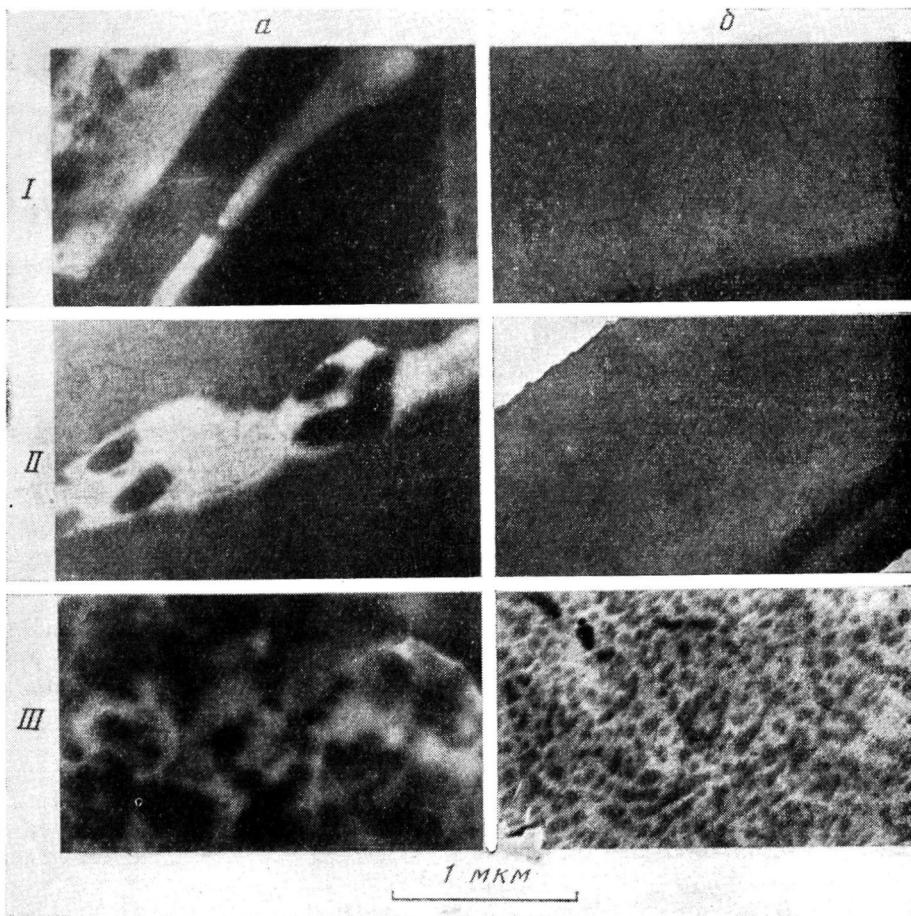


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки ультратонких срезов образцов смесей ПВХ и ПММА, полученных механическим смещением (а) и в расплаве (б) состава 20 (I), 50 (II) и 80% ПВХ (III)

температура с последующим прессованием при 170° и давлении 200 кГ/см<sup>2</sup> и в расплаве. Первые условно назовем механическими смесями. Второй способ заключался в перемешивании исходных полимеров в расплаве при 160–180° в течение 10–15 мин. в смесительной камере пластографа «Брабендер» с последующим прессованием при 180–190° и давлении 200 кГ/см<sup>2</sup>.

Фазовую структуру смесей определяли с помощью электронного микроскопа Tesla BS на ультратонких срезах образцов. На рис. 1 представлены снимки\* обоих типов смесей различного состава. Как видно, механические смеси двухфазны во всем изученном диапазоне составов. Смеси, полученные через расплав, однофазны до 50% ПММА в них.

Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 50 мм и толщиной не более 0,5 мм. Электродами служила алюминиевая фольга, которую припрессовывали к поверхностям образца, или серебряные покрытия, нанесенные распылением металла в вакууме. Образцы перед измерениями нормализовали путем ступенчатого отжига при подъеме температуры от 60 до 100° в течение 20–25 час. Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и фактора диэлектрических потерь  $\epsilon''$  проводили в двухэлектродной измерительной ячейке в диапазоне частот 60–1,5·10<sup>5</sup> Гц на мосте TR-9701 при –60–+150°.

Молекулярные массы определяли вискозиметрически с использованием формул:  $[\eta]=4,8 \cdot 10^{-5} M^{-0,8}$  для ПММА в хлороформе при 25° и  $[\eta]=4,62 \cdot 10^{-5} M^{-0,9}$  для ПВХ в циклогексаноне при 20°.

\* Электронно-микроскопические снимки взяты из работы Л. И. Батуевой [14].

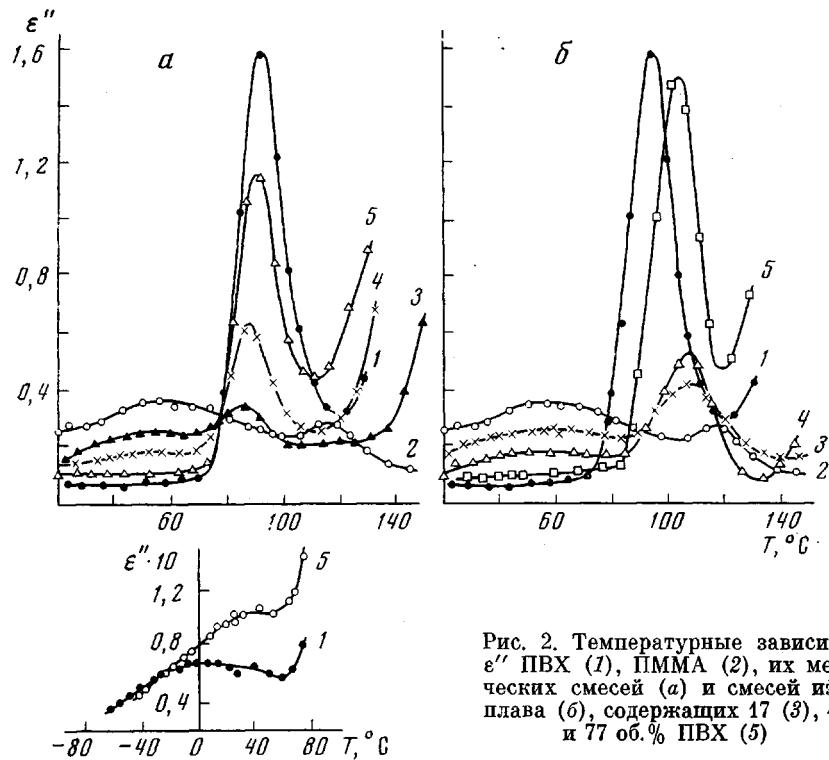


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  исходных гомополимеров ПММА и ПВХ и их бинарных смесей (механических и из расплава), которые содержали 17, 46, 66 и 77 об.% ПВХ. В соответствии с литературными данными [15, 16] для гомополимеров ПММА и ПВХ обнаружены две области диэлектрических потерь, которые обычно интерпретируются как результат релаксации поляризации диполей СОО или ССl в процессе внутримолекулярного движения кинетических сегментов ( $\alpha$ -переходы) и групп ( $\beta$ -переходы) (рис. 2).

Были изучены температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  исходных гомополимеров ПММА и ПВХ и их бинарных смесей (механических и из расплава), которые содержали 17, 46, 66 и 77 об.% ПВХ. В соответствии с литературными данными [15, 16] для гомополимеров ПММА и ПВХ обнаружены две области диэлектрических потерь, которые обычно интерпретируются как результат релаксации поляризации диполей СОО или ССl в процессе внутримолекулярного движения кинетических сегментов ( $\alpha$ -переходы) и групп ( $\beta$ -переходы) (рис. 2).

В общем случае в смесях полимеров можно ожидать обнаружения всех, в данном случае — четырех процессов диэлектрической релаксации, отражающих внутримолекулярную подвижность макроцепей обоих полимеров. Кроме того, вероятно появление дополнительных процессов за счет релаксаторов с временами релаксации  $\tau$ , измененными по сравнению с соответствующим гомополимером вследствие межмолекулярных влияний второго компонента.

Так как подвижность, а следовательно, и поляризация групп ( $\beta$ -процесс) при температуре, когда  $\tau_\beta < \tau_\alpha$  практически не зависит от изменения межмолекулярных взаимодействий, кинетические характеристики ( $\tau$ , энергия активации) групповой поляризации должны сохраняться без изменений и в смесях, а потому они не могут быть использованы в качестве теста на взаимодействие компонентов в полимерной композиции. Это иллюстрирует рис. 2, подтверждающий постоянство температурной координаты  $\beta$ -процесса в макроцепях ПММА в смесях из расплава и механических.

Кооперативность среднемасштабной формы подвижности (движения кинетических сегментов) в блочном полимере является не только внутри- и межцепной. В связи с этим характеристики  $\alpha$ -процесса должны зависеть от взаимораспределения разнородных макромолекул, и рассмотрение именно этих процессов может дать информацию о структуре и совместимости полимерных смесей.

Области  $\alpha$ -поглощения в ПММА и ПВХ лежат в перекрывающихся температурно-частотных интервалах. Это создает существенные трудности при анализе взаимовлияния компонентов смеси на характеристики дипольно-сегментальной релаксации. Так как высота  $\alpha$ -пика в ПВХ в ~6 раз превышает соответствующую величину в ПММА, можно полагать, что основной вклад в область диэлектрической абсорбции смесей при высоких температурах вносят дипольно-сегментальные потери ПВХ. Однако при высоких частотах вблизи 100° в ПММА значительно возрастают дипольно-групповые ( $\beta$ -потери) или так называемые потери  $\alpha\beta$ -поляризации. При анализе дипольно-сегментального процесса ПВХ в смеси вклад указанных процессов необходимо учитывать. Выделение  $\alpha$ -пика ПВХ в смесях мы произвели, используя аддитивность фактора диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости [17]. С этой целью по частотным зависимостям  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  были построены круговые диаграммы  $\epsilon''=\varphi(\epsilon')$  всех исследованных систем, включая ПММА. Далее, значения  $\epsilon'(\omega)$  и  $\epsilon''(\omega)$  ПММА в смеси были рассчитаны по уравнениям Коул-Коула, считая, что, во-первых, величины дисперсии диэлектрической проницаемости  $\Delta\epsilon_{\text{ПММА}}=\epsilon_0-\epsilon_\infty$  и фактора потерь  $\epsilon''_{\text{ПММА}}$  пропорциональны объемной доле ПММА в смеси; во-вторых, параметр распределения времен релаксации по Коул-Коулу  $\alpha_{\text{ик}}$  ПММА в смеси имеет то же значение, что и в чистом ПММА, причем остается неизменным в интервале температур от 90 до 120° и равным  $\alpha_{\text{ик}}=0,5$ ; в-третьих, значения диэлектрической проницаемости ПММА в смеси при бесконечно высокой частоте  $\epsilon_\infty$  при 90–120° равны 2,98 вне зависимости от соотношения компонентов, т. е. величине, найденной для гомополимера ПММА.

Диэлектрическую дисперсию  $v$ -объемных долей ПММА в смеси,  $(\epsilon_0-\epsilon_\infty)v$  и значение  $\epsilon_{vv}$  ПММА определили, согласно Коул-Коулу, по формуле

$$(\epsilon_0-\epsilon_\infty)_v = 2v\epsilon''_{\text{ПММА}} / \operatorname{tg} \left[ \frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right] \quad (1)$$

Аддитивность  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  должна приводить, как показано в [17] на примере пропанола, к разделению экспериментальной зависимости  $\epsilon''=\varphi(\epsilon')$  для смеси на две круговые диаграммы, одна из которых относится к ПММА и рассчитана нами, как показано выше. Поэтому далее геометрически для каждой экспериментальной частоты были найдены значения  $\epsilon'_{\text{ПВХ}}(\omega)$  и  $\epsilon''_{\text{ПВХ}}(\omega)$  в смесях при различных температурах по формулам

$$\epsilon'_{\text{ПВХ}} = \epsilon' - \epsilon'_{\text{ПММА}} + \epsilon_{vv \text{ ПММА}} \quad (2)$$

$$\epsilon''_{\text{ПВХ}} = \epsilon'' - \epsilon''_{\text{ПММА}} \quad (3)$$

Результаты проведенных расчетов для механических смесей и смесей, приготовленных в расплаве, приведены в виде частотных зависимостей  $\epsilon_{\text{ПВХ}}''$  на рис. 3. Эти зависимости послужили основой дальнейшего анализа кинетических и равновесных параметров диэлектрической релаксации, а следовательно, и внутримолекулярной сегментной подвижности одного из компонентов смесей – ПВХ.

По зависимостям  $\lg \tau$  от обратной температуры (рис. 4) были рассчитаны температура  $\alpha$ -перехода при 1 г/у, которая может быть принята за температуру стеклования  $T_c$  ПВХ в смеси, и энергия активации  $\Delta E$  того же процесса (таблица).

Из таблицы видно, что  $\Delta E$  смесей практически не зависит от состава и типа смеси и находится на уровне значения для  $\alpha$ -поляризации чистого ПВХ.

Температура стеклования ПВХ в смесях в существенной мере определяется способом приготовления композиции, она остается равной  $T_c$

чистого ПВХ в механических смесях и увеличивается с ростом содержания ПММА в смесях из расплава.

Анализируя влияние ПММА на времена релаксации  $\alpha$ -процесса ПВХ (рис. 5), можно видеть, что наиболее резкое изменение  $\tau_\alpha$  (а следовательно, температуры  $\alpha$ -перехода и  $T_c$ ) имеет место в смесях, полученных через расплав, при содержании в них до 20–30 об.% ПММА. Наблюданное при этом практическое постоянство  $\Delta E$  указывает на связь изменения времен релаксации и температуры перехода с энтропийным фактором.

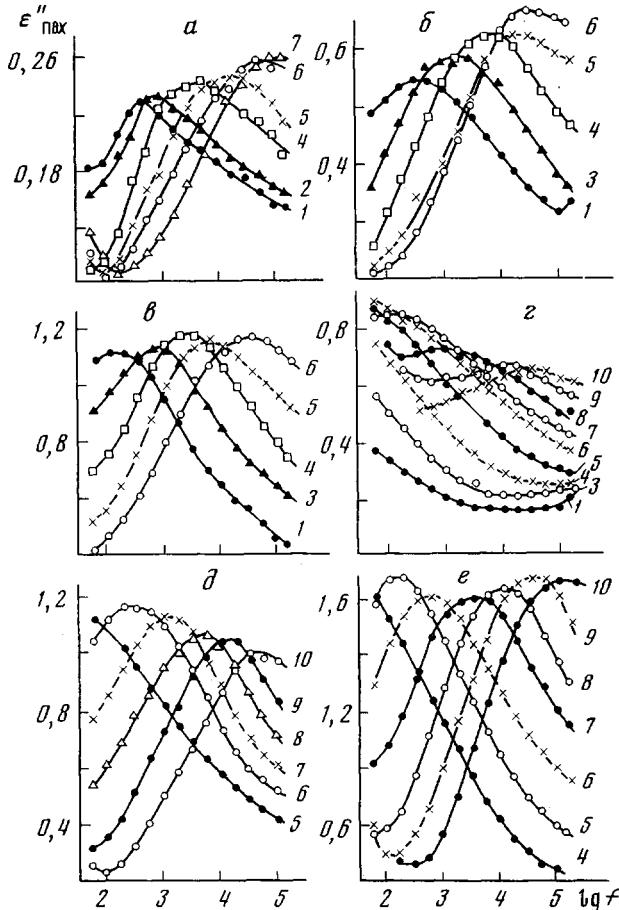


Рис. 3. Зависимости  $\varepsilon''_{\text{ПВХ}}$  от  $\lg f$  для механических смесей ПММА и ПВХ (а – в) и их смесей, приготовленных в расплаве (г – е) и содержащих 17 (а), 46 (б, г), 66 (д) и 77 (е, е) об.% ПВХ

Температура, °С: 90 (1), 92 (2), 94 (3), 98 (4), 102 (5), 106 (6), 110 (7), 114 (8), 118 (9) и 122° (10)

Можно полагать, что в данном интервале составов матрица ПВХ меняет свою структуру под влиянием внедряемых молекул ПММА, причем перестройка возможна только в условиях высокой подвижности сегментального типа, т. е. при температурах выше перехода в высокоэластическое состояние. При механическом смешивании тех же полимеров данное явление не наблюдается:  $T_c$  и  $\tau_\alpha$  не зависят от количественного соотношения компонентов.

В тех же смесях из расплава имеет место воспроизводимое отклонение от линейного хода зависимости  $\varepsilon''_{\text{ПВХ}}$  от состава. Как известно,  $\varepsilon'' \approx n\mu^2$ , где  $n$  – число полярных групп в 1 см<sup>3</sup>, а  $\mu$  – их эффективный

дипольный момент. Иными словами, макроскопическая величина  $\epsilon_m''$  связана не только с концентрацией полярных групп в объеме, но и с молекулярными характеристиками, которые входят в определение  $\mu$ . Поэтому указанное нарушение пропорциональности  $\epsilon_m''$  содержанию ПВХ в объеме образца следует связать с  $\mu$ , а точнее с термодинамическими

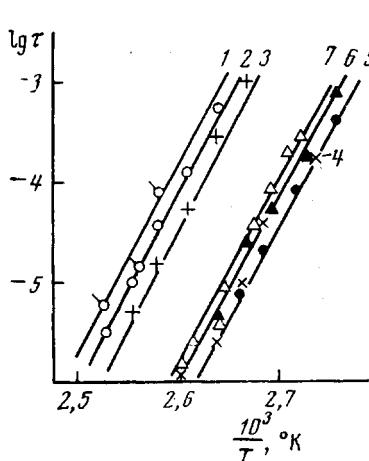


Рис. 4

Рис. 4. Зависимости  $\lg \tau$  от  $1/T$  дипольно-сегментальной поляризации ПВХ в смесях из расплава (1–3) и механических смесей (4–6) при содержании ПВХ 46 (1, 5), 66 (2), 77 (3, 6), 17 (4) и 100 об.-% ПВХ (7)

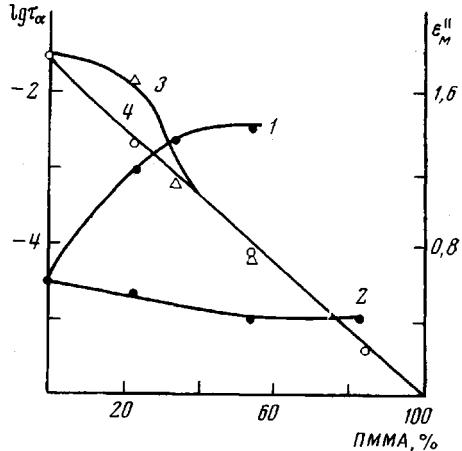


Рис. 5

Рис. 5. Зависимости  $\lg \tau_\alpha$  при  $102^\circ$  (1, 2) и  $\epsilon_m''$  при  $120^\circ$  (3, 4) дипольно-сегментальной поляризации ПВХ в смесях из расплава (1, 3) и механических смесей (2, 4) от их состава

параметрами внутреннего вращения в макромолекуле ПВХ. Следовательно, формирование структуры матрицы ПВХ в присутствии до 30 об.-% ПММА имеет не только межмолекулярный, но и внутримолекулярный характер, сопровождаясь конформационной подстройкой макроцепей ПВХ.

#### Температура стеклования и энергия активации $\alpha$ -поляризации ПВХ в смесях

Состав смеси, об.-% ПВХ	Смеси			
	механические		из расплава	
	$\Delta E$ , ккал/моль	$T_c$ , °C	$\Delta E$ , ккал/моль	$T_c$ , °C
17	90	73	—	—
46	90	73	90	88
66	—	—	92	85
77	90	74	91	85
100	93	75	93	75

В композициях из расплава с содержанием ПММА более 30 об.% времена релаксации  $\tau$  и температуры перехода стремятся к предельным значениям, оставаясь существенно отличными от аналогичных величин для механических смесей, что указывает на различие межмолекулярной упаковки молекул ПВХ в смесях разного происхождения. Интересно сопоставить эти данные с измерениями плотности смесей в зависимости от состава и способа получения: плотность смесей, полученных в расплаве и содержащих до 30–35% ПММА, выше аддитивных значений; плотность механических смесей укладывается на аддитивную зависимость [18].

Таким образом, диэлектрические исследования обнаруживают, что структура и сегментальная подвижность макромолекул в смесях ПВХ и ПММА зависят от способа приготовления композиции. Если при механическом смешении имеет место аддитивное изменение  $\epsilon_m''$ , а  $\tau_a$  практически не зависит от состава, то у смесей, полученных через расплав, наблюдается значительный рост  $\tau_a$  и увеличение  $\epsilon_m''$  относительно аддитивных значений при содержании в смеси до 30–35% ПММА.

Следовательно, при механическом смешении подвижность макроцепей ПВХ происходит независимо от наличия в смеси второго полимера – ПММА. Иначе ведет себя ПВХ при смешении его с ПММА в расплаве.

Результаты диэлектрических измерений свидетельствуют о химических изменениях структуры полимеров. Сохранение способности смесей к растворению (в ТГФ) свидетельствовало об отсутствии химических спивок. Однако известно, что в режиме приготовления смесей в расплаве этих полимеров протекают механохимические реакции и образуются привитые сополимеры, количество которых растет и достигает 30% при содержании в смеси 50% ПММА. По-видимому, именно наличие привитого сополимера приводит к структурным изменениям смесей ПВХ и ПММА, полученных в расплаве.

Поступила в редакцию  
26 III 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 44, 1968.
2. Ю. В. Зеленев, А. Б. Айазов, П. И. Иванов, Сб. Вопросы физической химии полимеров, Нальчик, 1972, вып. 1, 219.
3. G. Allen, M. T. Bowden, D. T. Blundell, G. M. Jeffs, T. Vyvoda, T. White, Polymer, 14, 604, 1973.
4. G. Allen, M. T. Bowden, G. Lewis, D. T. Blundell, G. M. Jeffs, T. Vyvoda, Polymer, 15, 19, 1974.
5. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
6. А. Б. Айазов, Х. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев, Ю. Г. Оганесов, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., Б12, 12, 1970.
7. Е. И. Абрамова, М. С. Гуренков, В. И. Корчагина, М. Г. Абрамова, В. А. Воскресенский, Высокомолек. соед., Б17, 486, 1975.
8. Van Beek, Progress in Dielectrics, v. 7, ed J. B. Birks. Clevland-Ohio. 1967, p. 69.
9. И. Н. Разинская, Т. И. Радбиль, Б. П. Штаркман, Труды 5-го Всесоюзного симпозиума по механизации и механохимии твердых тел, Таллин, 1975.
10. С. В. Пичугина, И. Н. Разинская, Л. М. Белопольский, Б. П. Штаркман, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 3, 94.
11. И. Н. Разинская, Л. И. Видяйкина, Т. И. Радбиль, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., А14, 968, 1972.
12. И. Н. Разинская, Т. И. Радбиль, Л. И. Видяйкина, Б. П. Штаркман, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1972, вып. 3, 3.
13. И. Н. Разинская, Л. И. Батуева, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., 36, 291, 1974.
14. Л. И. Батуева, Диссертация, 1976.
15. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, Д. М. Миркамилов, Высокомолек. соед., 8, 1351, 1966.
16. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Ж. техн. физики, 28, 132, 137, 1958.
17. R. H. Cole, D. W. Davidson, J. Chem. Phys., 20, 1389, 1952.
18. Т. И. Радбиль, Диссертация, 1970.