

ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*В. В. Коновалов, М. С. Акутин, М. Л. Кербер,
В. А. Талыков, А. А. Щербаченко, Е. Ф. Зинин*

К числу перспективных в практическом отношении полимеров относятся поли-3-метилбутен-1 (ПМБ) и поливинилциклогексан (ПВЦГ). Отсутствие полярных групп в элементарных звеньях наряду с довольно высокой (выше 300°) температурой плавления этих полимеров является предпосылкой их использования в качестве теплостойких диэлектриков. В то же время высокотемпературная эксплуатация указанных полиолефинов в значительной мере осложнена их низкой термостабильностью.

Цель настоящей работы — исследование возможности повышения стабильности ПМБ и ПВЦГ путем введения легирующих добавок другого полимера.

ПМБ и ПВЦГ были получены полимеризацией мономеров на каталитической системе $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$. Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе УРС-50ИМ. Оценку совместимости компонентов осуществляли методом механических и диэлектрических потерь на обратном низкочастотном крутильном маятнике [1] и мосте типа 716-В [2].

В качестве легирующего агента нами использован ПП. При этом предполагалось, что сходство строения ПП и исследуемых полиолефилов должно обуславливать устойчивость образующихся полимерных систем.

Приготовление композиций осуществляли в две стадии: введение ПП в порошкообразные ПМБ и ПВЦГ; перемешивание расплавов смесей ингредиентов в цилиндре экструдера при температурах, выше температур плавления компонентов.

Такая методика позволила достичь необходимой гомогенности материалов.

Известно, что на термостабильность кристаллических полимеров большое влияние оказывает их надмолекулярная структура [3, 4]. Значения степени кристалличности α образцов, полученных прессованием (по данным рентгеноструктурного анализа), равны: для ПМБ и ПМБ с 5,10 и 25% ПП $\alpha = 54, 57, 56$ и 39%; для ПВЦГ с 5,10 и 25% ПП — 53, 60, 57 и 41% соответственно.

Анализ этих данных показывает, что в случае малых концентраций ПП облегчает кристаллизацию ПМБ и ПВЦГ (степень кристалличности возрастает). При увеличении содержания ПП естественный процесс кристаллизации высших полиолефинов оказывается нарушенным: оба компонента систем ПМБ + ПП и ПВЦГ + ПП взаимно затрудняют кристаллизацию друг друга (степень кристалличности уменьшается).

Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с результатами исследования стойкости полимерных систем к окислению при нагревании. Так, композиции с 5 и 10% поглощают кислород значительно медленнее, чем исходные высшие полиолефины, в то время как при концентрации ПП 25% окисление идет весьма интенсивно, возможно, из-за большего содержания в смеси аморфной фазы.

При получении полимерных композиций большую роль играет совместимость компонентов. В нашей работе совместимость оценивали измерением температур стеклования в исходных полиолефинах и их смесях.

На рис. 1, а представлена зависимость тангенса угла механических потерь для исследуемых материалов. Анализ кривых показывает, что исходные полимеры характеризуются наличием главных максимумов, ответственных за начало сегментальной подвижности в полиолефинах.

При исследовании композиций установлено, что пики стеклования исходных компонентов отчетливо проявляются и в смесях. Причем, интенсивность пиков симбатно зависит от содержания полимеров в системе. Во всем диапазоне исследуемых концентраций значения температур, при которых наблюдались наибольшие механические потери, практически не изменялись (рис. 1, б).

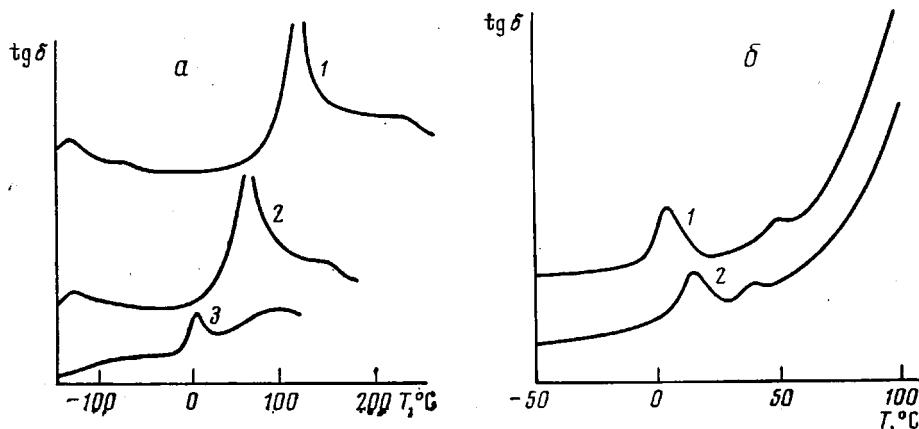


Рис. 1

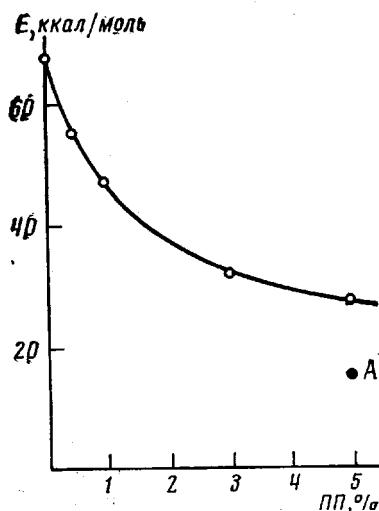


Рис. 2

Полученные данные указывают на то, что изучаемые смеси являются термодинамически несовместимыми, т. е. каждый из компонентов ведет себя как отдельная самостоятельная фаза.

Однако наряду с двумя главными максимумами потерь в композициях обнаружен также промежуточный пик, положение которого не зависит от соотношения компонентов. Его появление можно объяснить образованием переходного слоя на границе раздела фаз полимеров [5]. В этом слое происходит сегментальное растворение полиолефинов друг в друге, что должно обуславливать в дальнейшем устойчивость получаемых смесей в процессе эксплуатации.

В работе проведено также сравнение механических свойств композиций PVCG + PP и блок-сополимеров винилциклогексана с пропиленом. Исследования показали, что температурная зависимость $\text{tg } \delta$ для блок-сополимеров, так же как и для смесей, характеризуется наличием трех

Рис. 1. Температурная зависимость тангенса угла для механических потерь:
а — ПВЦГ (1), ПМБ (2) и ПП (3); б — ПВЦГ + 5% ПП (1) и блок-сополимер винилциклогексана с 5% пропиленом (2)

Рис. 2. Зависимость энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации в ПВЦГ от содержания ПП для системы ПВЦГ + ПП (4 — для блок-сополимера винилциклогексана с пропиленом)

максимумов. Однако в сополимерах пик стеклования ПП-блоков наблюдается при более высокой температуре, в то время как промежуточный пик проявляется раньше, т. е. при меньшей температуре, чем в композициях (рис. 1, б). Это вызвано тем обстоятельством, что подвижность кинетических единиц в сополимерах в значительной степени определяется химическими связями между фрагментами ПП и ПВЦГ. Положение промежуточного максимума в блок-сополимерах не зависит от содержания в них ПП-звеньев.

Таким образом, на основании изучения динамических механических свойств высших полиолефинов и их смесей с ПП установлено наличие переходного слоя в композициях. Сами же системы ПВЦГ + ПП и ПМБ + ПП состоят из термодинамически несовместимых полимеров.

При исследовании особенностей теплового молекулярного движения методом диэлектрической релаксации показано, что максимумы для ПМБ, ПВЦГ, а также для их смесей с ПП, обнаруженные динамическим методом, сохраняются и на кривых зависимости $\text{tg } \gamma$ от температуры. Причем, как и следовало ожидать, положение этих максимумов с ростом частоты проводимых испытаний смещается в сторону более высоких температур.

Образование переходного слоя облегчает сегментальную подвижность высокотемпературного компонента. На рис. 2 представлена зависимость величины энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации в ПВЦГ от содержания ПП в системе ПВЦГ + ПП, рассчитанной по функции $\lg \omega_{\max} = f(1/T)$. Видно, что по мере увеличения концентрации легирующего агента значение энергии активации процесса понижается с 68 ккал/моль для исходного ПВЦГ до 27 ккал/моль для композиции с 5 вес. % ПП.

Выше было показано, что промежуточный максимум в блок-сополимерах проявляется раньше, чем в смесях. Влияние химической связи сказывается и на изменении величины энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации в ПВЦГ (рис. 2). Ее значение для блок-сополимера, равное 15 ккал/моль, почти в 2 раза меньше соответствующего значения для смеси.

Московский химико-технологический
инstitut им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
30 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
2. С. Л. Эпштейн, Измерение характеристик конденсаторов, «Энергия», 1965.
3. М. С. Акутин, Б. В. Андрианов, М. В. Котрелев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 2053, 1966.
4. В. А. Каргин, Б. П. Пашинин, В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 8, 2097, 1966.
5. В. Н. Кулезнев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.