

золу и к полиимиду, приводит к изменению величин  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Однако во всех случаях  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , и поэтому  $\Delta G < 0$ , т. е. наблюдается основной критерий совместимости.

Необходимо подчеркнуть, что наличие отрицательных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  само по себе еще не свидетельствует о совместимости полимеров. Если при этом  $|\Delta H| < |T\Delta S|$ , то  $\Delta G > 0$ , и полимеры не совмещаются.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
25 VI 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
2. R. L. Kern, R. J. Slocum, J. Polymer Sci., 15, 183, 1955.
3. G. Gee, Quart. Rev., 1, 265, 1947.
4. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
5. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
6. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, Ю. С. Бессонов, Европ. Полимер. J., 11, 321, 1975.
7. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, И. М. Шарова, Ю. С. Бессонов, Л. В. Адамова, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.
8. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогкина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
9. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
10. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A19, 1659, 1977.
11. А. А. Тагер, Физикохимия полимеров, «Химия», 1978.
12. Л. В. Адамова, А. А. Тагер, Н. Д. Карпова, Н. Т. Неруш, С. Н. Салазкин, Я. С. Выгодский, И. А. Булгакова, Высокомолек. соед., A21, 388, 1979.
13. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Е. Я. Сивкова, В. А. Ануфриев, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A21, 2136, 1979.
14. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. С. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
15. Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., B9, 692, 1967.
16. И. Пригожин, Р. Дефей, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.

УДК 541.64:539.2

#### О ПРОСТРАНСТВЕННОМ СТРУКТУРИРОВАНИИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ И ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Коноваленко В. В., Коноваленко Н. Г., Шумный Л. В.,  
Иванчев С. С.**

Сшивющиеся композиции на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), используемые в электротехнической промышленности в качестве изоляционного материала, должны обладать высокими диэлектрическими показателями и хорошей эластичностью в условиях эксплуатации, а также малой деформируемостью под действием механических нагрузок при температурах выше температуры размягчения полимера. Использование для этой цели различных добавок или повышение концентрации сшивющего агента позволяет лишь частично решить проблему, так как улучшение одних характеристик зачастую сопровождается ухудшением других [1].

Известно [2], что деформируемость под действием механических нагрузок сшитых композиций на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) значительно ниже, чем аналогичных композиций ПЭНП. Однако сшитый ПЭВП малоэластичен.

Полагая, что проблема получения полимерных композиций с требуемым комплексом свойств может быть решена путем пространственного структурирования смесей ПЭНП и ПЭВП, мы получили и испытали спивающиеся композиции на их основе.

Спивающим агентом служила перекись дикумилла. ПЭНП имел средневесовую  $M \sim 2,2 \cdot 10^4$ . Композиции готовили смешением компонентов в расплаве с последующим спиванием в пресс-форме под давлением  $7,84 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$  в течение 60 мин при  $160^\circ$ . Устойчивость спищих композиций к деформирующему воздействию оценивали по величине деформации образца при продавливании под нагрузкой  $0,5 \text{ кГ}$  при температуре  $200^\circ$  [3]. Результаты эксперимента приведены в таблице.

#### Состав композиций и некоторые характеристики спищих продуктов

Опыт, №	Концентрация компонентов в композиции, вес. %			Деформация при продавливании под нагрузкой $0,5 \text{ кГ}$ при $200^\circ$ , %	Относительное удлинение при разрыве, %	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте $10^6 \text{ Гц}$ , $\times 10^4$
	ПЭНП	ПЭВП *	перекись			
1	98,0	—	2,0	49,0	560	2,0
2	96,0	3,0	1,0	38,0	550	1,6
3	93,0	5,0	2,0	28,0	580	1,8
4	87,5	10,0	2,5	17,5	570	1,5
5	94,0	4,0	2,0	38,0	560	1,7
6	88,0	10,0	2,0	28,5	500	1,8
7	80,5	17,5	2,0	28,2	580	1,6
8	77,5	20,0	2,5	18,0	500	2,0

\* В опытах 2, 3, 4 значение  $\bar{M}_w = 1 \cdot 10^4$ ; в опытах 5 и 6 значение  $\bar{M}_w = 3 \cdot 10^4$ ; в опытах 7 и 8 значение  $\bar{M}_w = 8 \cdot 10^4$ .

Как следует из таблицы, полученные результаты подтверждают выдвинутое предположение. Частичная замена в спивающихся композициях ПЭНП на ПЭВП приводит к снижению значений деформации спищих продуктов под действием механических нагрузок. При этом сохраняется эластичность материала (высокие значения относительного удлинения при разрыве). Для снижения деформации до одной и той же величины требуется ввести ПЭВП в композицию тем меньше, чем выше его молекулярная масса. Идентичность строения элементарного звена ПЭНП и ПЭВП обеспечивает неизменность диэлектрических характеристик смеси по сравнению с ПЭНП.

Для выявления возможных причин обнаруженного эффекта нами проведен анализ результатов исследования с двух позиций: 1) с точки зрения зависимости физико-механических характеристик полимера от структуры и некоторых параметров геля (в соответствии с основными положениями работ Флори [4], Хэма [5] и теоретическими обобщениями Алфрея [6] и Ферри [7]); 2) с точки зрения кинетических особенностей процесса спивания. Причем первый подход к оценке полученных результатов мог быть осуществлен лишь в предположении, что процессы спивания чистого ПЭНП и его смеси с ПЭВП протекают идентично.

Для повышения сопротивляемости полиэтилена деформирующему воздействию необходимо, чтобы значительная часть его макромолекул образовала пространственную сетку — гель, в которой окажутся окклюдированными не вошедшие в нее макромолекулы полимера. Деформируемость пространственно структурированного ПЭ под действием механических нагрузок определяется в первую очередь структурой геля, возможностью перемещения одной его части относительно другой.

Для достижения точки гелеобразования в полимере должно выполняться условие работы [6]

$$x \cdot \bar{n}_w = 1, \quad (1)$$

где  $\bar{n}_w$  – степень полимеризации, вычисленная из значений средневесовой молекулярной массы;  $x=2L/N$  – доля мономерных звеньев, участвующих в образовании поперечных связей;  $L$  – число поперечных связей;  $N$  – общее число мономерных звеньев в образце полимера.

Если  $x \cdot \bar{n}_w$  по достижении значения, равного 1, продолжает возрастать, то одновременно будут иметь место два процесса: увеличение количества геля и вторичная сшивка (образование внутриструктурных связей или петель). Чем больше число внутриструктурных связей, тем ниже деформируемость геля под действием механических нагрузок. Для достижения низких значений деформации в спивающихся композициях должно выполняться условие, согласно которому произведение  $x \cdot \bar{n}_w$  существенно больше единицы [6].

При структурировании композиции, состоящей из ПЭНП и ПЭВП, следует ожидать сдвига критической точки гелеобразования к начальным стадиям процесса (по сравнению со структурированием ПЭНП). В самом деле, если  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – весовые доли ПЭНП и ПЭВП, а  $\bar{n}_1$  и  $\bar{n}_2$  – соответствующие степени полимеризации, вычисленные из значений средневесовой молекулярной массы, то

$$\bar{n}_w = \alpha_1 \bar{n}_1 + \alpha_2 \bar{n}_2 \quad (2)$$

При  $\bar{n}_1 \ll \bar{n}_2$  возможно значительное увеличение  $\bar{n}_w$ , и гелеобразование в смеси начнется при  $x$  во столько раз меньшем, чем в случае чистого ПЭНП, во сколько  $\bar{n}_w$  больше  $\bar{n}_1$ . Сдвиг критической точки гелеобразования к начальным стадиям может существенно сказываться на кинетических параметрах процесса сшивания.

Расчет весовой функции распределения  $W_m$  для количества полимера сложности  $m$  (при  $m=1, 2, 3$ ), выполненный нами с использованием известных уравнений [6] для смеси двух монодисперсных образцов ПЭНП и ПЭВП показал, что в первом приближении увеличение значения  $\bar{n}_w$  приводит лишь к незначительному возрастанию содержания геля на глубоких стадиях процесса сшивания, что само по себе не может существенно сказаться на величине деформации полимерной системы под действием механических нагрузок.

Флори [6] связывает деформируемость полимера под действием механических нагрузок с числом петель, образуемых поперечными связями на единицу массы геля. Число петель в геле  $Z$  определяется разностью

$$Z = L - (R - 1), \quad (3)$$

где  $R$  – число макромолекул исходного полимера, вошедших в гель.

После преобразования получим

$$Z = km - \frac{N_A m}{\mu \bar{n}} + 1, \quad (4)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $\mu = 28$  – молекулярная масса элементарного звена в полиэтилене;  $\bar{n}$  – средняя степень полимеризации макромолекул геля. Тогда число петель в единице массы геля  $Z_1$  равно:

$$Z_1 = \frac{Z}{m} = \frac{N_A}{\mu} \cdot \frac{\frac{1}{2} \bar{n} x - 1}{\bar{n}} \quad (5)$$

Анализ уравнения (5) для смеси монодисперсных ПЭНП и ПЭВП (степени полимеризации  $p_1$  и  $p_2$  соответственно), когда  $\bar{n} = p_1/(1 - \alpha_2/\lambda + p_1 \alpha_2/p_2 \lambda)$ , показал, что число петель в единице массы геля не будет существенно изменяться при переходе от пространственного структурирования чистого ПЭНП к смесям ( $\lambda$  – весовая доля геля в образце ПЭ).

Таким образом, рассмотрение параметров геля, определяющих деформационные свойства спищих полимеров, показывает, что переход от

пространственного структурирования чистого ПЭНП к смесям его с ПЭВП не должен приводить к увеличению стойкости спицового продукта к деформации под действием механических нагрузок при температурах выше температуры размягчения полимера. Однако анализ структурных параметров геля не исчерпывает всех возможных причин обнаруженного эффекта.

При пространственном структурировании смесей поперечные связи образуются как между макромолекулами различных компонентов, так и между макромолекулами одного типа — ПЭНП и ПЭВП. Если  $r_2$  достаточно велико, то между макромолекулами ПЭВП может возникнуть число поперечных связей, существенно превышающее ( $R-1$ ) и необходимое для связи  $R$  молекул в единую разветвленную структуру. Следовательно, макромолекулы ПЭВП способны образовать в геле собственную сетку рыхлой структуры (с меньшим количеством дефектов за счет большей длины макромолекул), охватывающую весь его объем. Это может привести к улучшению деформационных свойств спицовых композиций без снижения их эластичности.

Известна [6] нехимическая разновидность взаимодействия между макромолекулами — зацепление. В случае разветвленных макромолекул они увеличивают собой число «эффективных» поперечных связей в полимере и повышают стойкость материала к деформирующему воздействию, причем тем значительней, чем больше длина цепи макромолекулы [4, 5]. Введение в композицию ПЭВП должно повышать число зацеплений и их эффективность. Однако поскольку образование зацепления не эквивалентно образованию химической поперечной связи, влияние их на деформационные свойства может оказаться существенным лишь при больших степенях полимеризации ПЭВП, либо при большом его содержании в композиции.

Как указывалось ранее, представленный выше анализ результатов выполнен в предположении, что процессы спшивания в ПЭНП и его смеси с ПЭВП протекают одинаково. Однако следует иметь в виду, что пространственное структурирование в ПЭНП и ПЭВП может проходить неидентично, так как эти полимеры обладают различной разветвленностью макромолекул. Как считают авторы работы [8], следствием высокой разветвленности макромолекул ПЭНП по сравнению с ПЭВП является смещение равновесия между двумя параллельными реакциями спшивания и деструкции в сторону деструкции, более низкий выход радикалов спивающего агента. Это, как полагают [8], приводит к снижению плотности поперечных связей в ПЭНП. Поэтому возможно, что введение ПЭВП в спивающиеся композиции на основе ПЭНП может приводить к увеличению плотности поперечных связей и улучшению деформационных свойств.

Таким образом, за счет качественных особенностей трехмерной сетки, образуемой молекулами ПЭВП, у спицового композиционного материала на основе смесей ПЭНП и ПЭВП появляется высокая стойкость к деформации под действием механических нагрузок.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
2 VII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Евдокимов, А. С. Глебко, Л. Д. Завитаева, Г. П. Макарова, В. Д. Румянцев, Пласт. массы, 1974, № 8, 42.
2. Н. Г. Иванова, Л. Б. Климанова, Е. И. Евдокимов, Пласт. массы, 1977, № 11, 28.
3. Н. Ф. Филатова, Кабельная техника, 1970, № 61, 2.
4. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. J. S. Hart, J. Chem. Phys., 26, 625, 1957.
6. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 278.
7. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 221.
8. E. Köhlin, Kunststoffe, 60, 883, 1970.