

УДК 541.64:536.7:539.2

СТРУКТУРА И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ
ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫЙ СОПОЛИМЕР — КОМПЛЕКСЫ
МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА С ГАЛОГЕНИДАМИ
МЕТАЛЛОВ

Чалых А. Е., Лобачеса Г. К., Ильин М. И.,
Матвеев В. В., Авдеев Н. Н.

Методами электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального анализа и оптической интерферометрии исследовано фазовое равновесие в системах этиленпропиленовый сополимер — комплексные соединения 2-метил-5-винилпиридина с галогенидами двухвалентных металлов. Получены диаграммы фазового состояния. Изучена фазовая структура композиций после вулканизации. Описаны структурно-морфологические изменения, протекающие при формировании композиций, начиная со смешения компонентов и кончая реакцией отверждения сополимера комплексами метилвинилпиридина с галогенидами металлов.

Среди многочисленных методов модификации все большее распространение находят методы введения в полимерную матрицу реакционноспособных низкомолекулярных или олигомерных веществ [1—3]. В частности, для эластомеров с этой целью используют олигоэфириакрилаты [3], малеимиды [4], соли акриловой и метакриловой кислот [5], комплексные соединения винилпиридинов [6].

Настоящая работа посвящена детальному исследованию структуры и фазового состояния систем этиленпропиленовый сополимер (СКЭП) — комплексы 2-метил-5-винилпиридина с галогенидами металлов на различных этапах формирования композиции.

Исследовали СКЭП с $M=2,5 \cdot 10^5$ и комплексные соединения 2-метил-5-винилпиридина с хлоридом цинка (МВПЦХ) и иодидом цинка (МВПЦИ). Инициатором полимеризации служила перекись дикумила (ПДК), содержание которой в композициях составляло 1,0 вес. %. Температуры плавления комплексов МВПЦХ и МВПЦИ в смеси с ПДК 110—120 и 120—135° соответственно, температуры полимеризации 155°.

Исследовали структуру и фазовое состояние образцов, полученных по трем температурно-временным режимам¹ в зависимости от соотношения между температурами смешения компонентов T , плавления $T_{пл}$ и отверждения $T_{отв}$ комплексных соединений. По первому режиму ($T < T_{пл} < T_{отв}$) образцы получали смешением СКЭП с МВПЦХ и МВПЦИ на вальцах при 35—40° в течение 30 мин, по второму режиму ($T = T_{пл} < T_{отв}$) образцы, полученные на вальцах, прогревали при $T = T_{пл}$ комплексных соединений в течение 2—5 мин, а затем резко охлаждали, по третьему режиму ($T = T_{отв}$) проводили вулканизацию образцов в прессе в течение 45 мин, при давлении 20 МПа. Структуру полученных по этим режимам образцов, исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Для выявления фазовых и структурных особенностей строения смесей использовали методы структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда [7] и низкотемпературного скола. Режимы травления не отличались от описанных ранее в работе [8]. Протравленную поверхность и поверхности сколов исследовали с помощью одноступенчатых угольно-платиновых реплик на микроскопе УЭМВ-

¹ Режимы соответствуют стадиям технологии переработки компонентов при получении материала.

100К. Идентификацию состава частиц дисперсных фаз и дисперсионной среды проводили по K_{α} -линии характеристического рентгеновского излучения хлора, иода и цинка, содержащихся в молекулах комплексных соединений. Поскольку размер области генерации рентгеновского излучения сравним с размерами частиц дисперсных фаз или больше их, для определения состава фазовых включений была использована калиброчная зависимость, устанавливающая взаимосвязь между размером частиц и интенсивностью рентгеновского излучения. С этой целью были получены гомополимеры МВПЦХ и МВПЦИ при 155° в присутствии ПДК, которые вводили в СКЭП. Участки диаграммы состояния в системах СКЭП — комплексные соединения 2-метил-5-винилпиридина в интервале температур 100–180° строили по температурной зависимости составов, устанавливавшихся на фазовой границе раздела в диффузионной зоне смешения компонентов. С этой целью использовали интерференционный микрометод. Методика проведения экспериментов и обработки интерферограмм не отличалась от описанной в работе [9]. Для определения низкотемпературной ветви бинодали — предела совместимости компонентов ω при 100° была использована методика тонких пленок. В этом случае смешение комплексных соединений и СКЭП в различных соотношениях проводили в общем растворителе хлороформе (содержание полимера в растворе не более 1%). Тонкие пленки, необходимые для электронно-микроскопических исследований, готовили поливом на поверхности воды [10]. За предел совместимости ω принимали концентрацию комплексных соединений, при которой в пленках наблюдали появление частиц МВПЦХ или МВПЦИ. Последние, как правило, выделялись в виде кристаллических образований. Температуру плавления комплексных соединений, распределенных в матрице СКЭП, определяли методом ДТА.

Участок диаграммы фазового состояния представлен на рис. 1. Можно видеть, что с повышением температуры растворимость комплексных соединений винилпиридина ω в СКЭП увеличивается с 2 вес. % при 20–45° до 5 вес. % при 155° для МВПЦХ и 10 вес. % для МВПЦИ. Изменение с температурой предела растворимости в диапазоне 20–155° удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией

$$\omega_c = \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right)$$

где ΔH — величина, близкая к теплоте растворения МВПЦХ и МВПЦИ в СКЭП. Расчеты показали, что для МВПЦХ $\Delta H=21$ кДж/моль, для МВПЦИ $\Delta H=23$ кДж/моль. Из учета диаграммы состояния следует, что при смешении компонентов в соотношении, соответствующем двухфазному состоянию системы, при $T < T_{\text{пл}}$ дисперсная фаза должна представлять собой кристаллические частицы комплексных соединений, распределенные в матрице разбавленного раствора комплекса в СКЭП. Действительно, при вальцевании смесей СКЭП и комплексного соединения разного состава при $T < T_{\text{пл}}$ происходит образование дисперской системы, т. е. наполнение эластомера кристаллическими частицами комплексного соединения.

Наибольшее диспергирование достигается при вальцевании в течение 30–35 мин. Эквивалентный размер частиц, например МВПЦХ, достигает 1–2 мкм. Увеличение времени смешения приводит, как правило, к увеличению количества агрегированных частиц (рис. 2). Концентрация растворившихся ω в СКЭП МВПЦХ и МВПЦИ в этих условиях оказывается существенно меньшей, чем это следует из диаграммы состояния. Однако длительный изотермический отжиг таких дисперсий приводит к постепенному увеличению ω и установлению равновесного значения ω_c , соответствующего пределу совместимости компонентов. При нагревании такой системы до $T=T_{\text{пл}} < T_{\text{отв}}$ частицы плавятся, приобретают сферическую форму, частично растворяются. Агрегаты частиц также приобретают сферическую форму.

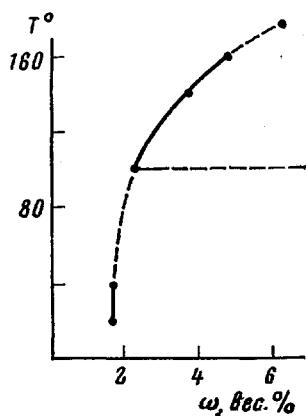


Рис. 1. Участок диаграммы фазового состояния системы сopolимер СКЭП — МВПЦХ

При этом эластомер, захваченный поверхностью частиц, оказывается заключенным внутри фазовых частиц (рис. 2).

Интересно отметить, что при закаливании в холодную воду или жидкий азот морфология частиц не изменяется, хотя процесс кристаллизации проходит. В отличие от образцов, полученных при $T < T_{\text{пл}}$, при $T = T_{\text{пл}}$ сравнительно быстро устанавливается равновесное значение растворимости комплексных соединений в СКЭП. При отверждении системы, при $T_{\text{пл}} < T \cong T_{\text{отв}}$ в соответствии с диаграммой состояния, происходит дополнительное растворение комплексных соединений в СКЭП, полимеризация МВПЦХ и

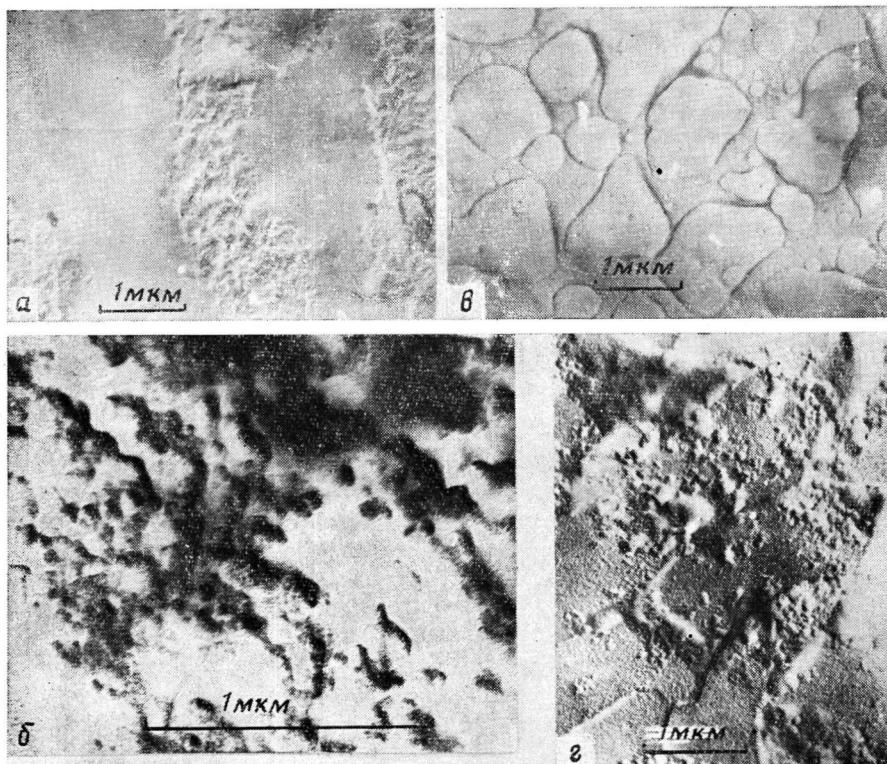


Рис. 2. Микрофотографии реплик смеси, содержащей 100 вес. ч СКЭП, 15 вес. ч МВПЦХ и 1 вес. ч ПДК — сырой смеси, вальцовированной 20 (а) и 35 мин (б); смеси, вулканизованной в течение 2 мин при 155° с последующим охлаждением в жидким азотом (с); смеси, вулканизованной при 155° в течение 45 мин (д)

МВПЦИ в частицах и сополимеризация растворенных в СКЭП комплексов с образованием пространственной сетки в матрице. Сопоставление интенсивности I характеристического излучения K_{α} -линий Cl, I и Zn в дисперсионной среде I_m и дисперсной фазе I_ϕ вулканизатов и чистого ПМФПЦХ I_p и ПМФПЦИ $I_{p'}$, полученных полимеризацией МВПЦХ и МВПЦИ в присутствии ПДК при 155°, показало, что частицы дисперсной фазы близки по составу к продукту полимеризации МВПЦХ и МВПЦИ, а содержание комплексных соединений в дисперсионной среде в «растворенном» состоянии не превышает 2 вес. % для МВПЦХ и 5 вес. % для МВПЦИ. Поскольку отмеченное соотношение между составами дисперсной фазы и дисперсионной среды сохраняется постоянным при всех составах композиций и не зависит от размера частиц фазовых включений, можно полагать, что установленные величины $I_m = \omega_m$ и $I_\phi = \omega_\phi$ ² характеризуют составы сосущест-

² Определена интенсивность в матрице I_m и в фазе I_ϕ и соответственно определено значение растворимости в матрице ω_m и в фазе ω_ϕ .

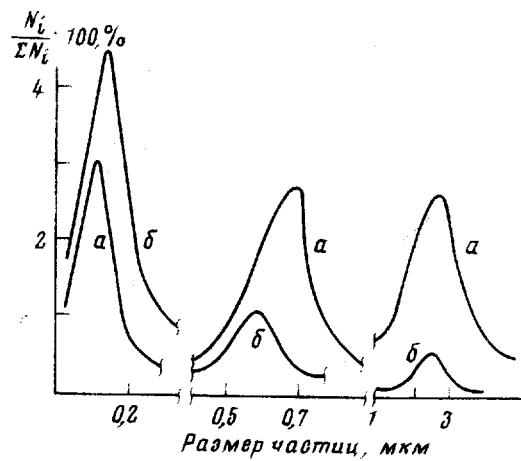


Рис. 3. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам для смеси, вулканизированной в течение 2 мин при 155° (a), и для смеси, вулканизированной 45 мин при такой же температуре (б)

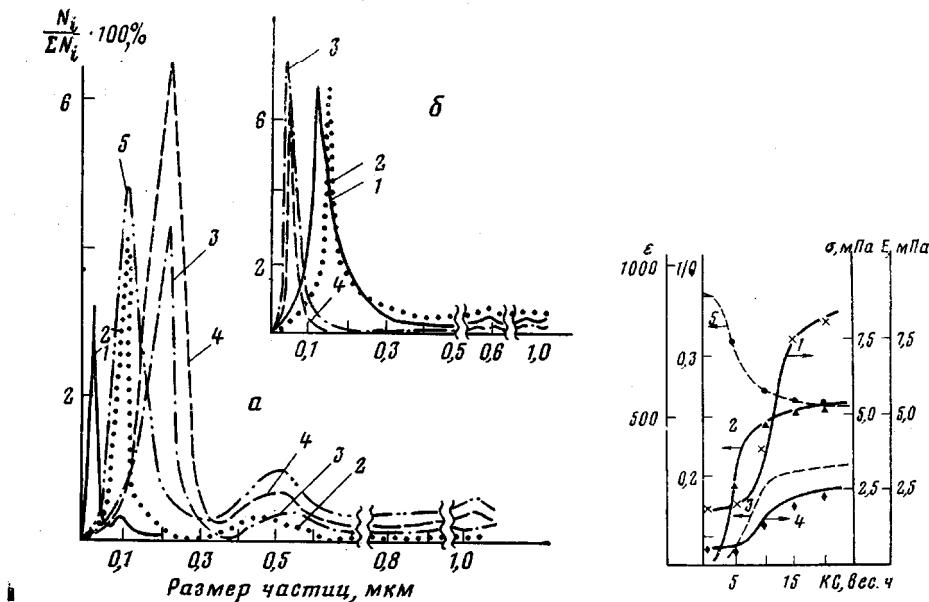


Рис. 4

Рис. 4. Распределение частиц МВПЦХ (a) и МВПЦИ (б) по размерам в вулканизатах, отличающихся количеством комплексного соединения и типом галоида; 1—10; 2 — 5,0; 3 — 10; 4 — 15,0; 5 — 20,5 вес. ч

Рис. 5. Зависимость сопротивления разрыву σ (1), общей степени структурирования n (2), степени структурирования за счет ковалентных связей (3) модуля при 300%ном удлинении E (4) относительного удлинения ε (5) от количества комплексного соединения (КС), МВПЦХ 1, 2, 4, МВПЦИ — 3, 5

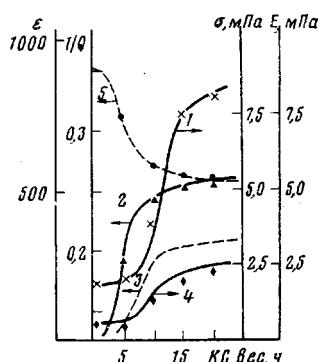


Рис. 5

вующих фаз дисперсной системы. Значения ω_m и ω_f найдены по калибраторной зависимости интенсивности рентгеновского рассеяния хлора от размера частиц МВПЦХ и иода от размера частиц МВПЦИ.

Сравнение кривых распределения частиц дисперсной фазы по размерам после плавления и отверждения вулканизатов, показывает (рис. 3), что для отверженных композиций объемное содержание частиц размером 0,05–0,1 мкм значительно возрастает. К этому следует добавить, что содержание комплексных соединений в матрице, участвующее в образовании

сетки пространственных связей, несколько меньше, чем предел совместимости при $T_{\text{отв}}$. Можно полагать, что при отверждении не только фиксируется химической реакцией полимеризации и сополимеризации структура, сформировавшаяся на предыдущих стадиях смешения компонентов, но и протекают дополнительные процессы распада фазовой структуры, инициированные реакцией сополимеризации и образованием сетки, приводящие к образованию дополнительной дисперсности.

Кривые распределения частиц дисперсной фазы по размерам приведены на рис. 4. Можно видеть, что для большинства вулканизатов происходит trimodalное распределение частиц по размерам с максимумами в области 0,1–0,2, 0,5–0,7 и 1,0–5,0 мкм. Наибольшее количество выделившейся

Влияние количества МВПЦХ и МВПЦИ на интенсивность рентгеновского излучения* и на величину объемной доли выделившихся дисперсных частиц

Количество комплекса на 100 г, вес. ч	Интенсивность излучения, имп/с		Состав, вес. %		$\Phi_{\text{ф}}$		$\Delta\Phi_{\text{ф}}$
	матрица	фаза	матрица	фаза	найдено	вычислено	
5,0	400/352	3730/385	2,1/5	97/98	4/4,9	2,5/3,2	1,5/1,7
10,0	412/458	3760/492	2,2/2,6	98,6/101	8/8	5,5/6	2,5/2,45
15,0	640/642	3860/4840	3,4/9,1	93/98	16/15,5	8/8,8	8/8,6
20,0	616/795	3900/4766	3,3/10,2	102/101	22/22,2	12/11,4	10/10,8

* Приведены интенсивности излучения для соотношения МВПЦХ : МВПЦИ.

ся фазы приходится на долю частиц меньшего размера. С изменением содержания МВПЦХ и МВПЦИ происходит постепенное возрастание общего количества фазовых выделений и перераспределение частиц между областями кривой распределения: увеличивается доля частиц более крупных размеров, несколько смещается положение максимумов в сторону больших размеров, появляются агрегаты фазовых частиц (рис. 4). Оценки по этим данным количества фазовых выделений $\Phi_{\text{ф}}$ показали, что найденные таким образом значения в 1,2–1,3 раза превышают рассчитанные по правилу фаз с учетом состава сосуществующих в дисперсной системе фаз. Этот результат означает, что крупные частицы и их агрегаты следует рассматривать как образования, содержащие включения СКЭП. В таблице приведены значения этих величин, где $\Delta\Phi_{\text{ф}} = \Phi_{\text{ф эксп}} - \Phi_{\text{ф теор}}$. Можно видеть, что $\Delta\Phi_{\text{ф}}$ несколько возрастает с увеличением содержания комплексного соединения в СКЭП.

Следует отметить, что trimodalное распределение частиц по размерам, т. е. полимодальность, является следствием не только вулканизации, а заложена уже на стадии смешения компонентов в процессе приготовления резиновой смеси. Формирующийся таким образом вулканизат, можно рассматривать как суперпозицию двух сеток в фазе эластомера и частице комплексного соединения, находящихся в различном физическом состоянии с четко выраженной границей раздела фаз. Можно полагать, что сетка пространственных связей в частицах дисперсной фазы находится в химическом взаимодействии с сеткой эластомера.

Сравнение некоторых механических характеристик ненаполненных резин на основе СКЭП, вулканизованных МВПЦХ и МВПЦИ в присутствии перекиси дикумила, позволяет выявить ряд специфических особенностей в поведении пространственно-спиральных эластомеров, содержащих вулканизующие агенты этого класса. Действительно, на кривых зависимостей сопротивления разрыву σ и модуля при 300%-ном удлинении от содержания МВПЦХ в СКЭП можно выделить три участка на кривой, характеризующихся как различной интенсивностью изменения указанных параметров, так и их абсолютными значениями. В области составов от 5,0 до 12 вес. ч.

комплекса на 100 вес. ч. каучука наблюдали практически скачкообразное изменение всех деформационных и прочностных характеристик резин (рис. 5).

Таким образом, при анализе прочностных и деформационных характеристик вулканизатов на основе СКЭП, содержащих комплексные соединения винилпиридина, увеличение сопротивления разрыву следует рассматривать как эффект дисперсионного упрочнения пространственно-спирального эластомера частицами дисперсной фазы отверженного комплексного соединения и эффекта пространственной сетки, содержащей связи различной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Химия, 1967, с. 372.
2. Кузьминский А. С., Берлин А. А., Аркина С. Н. Исследование влияния непредельных олигоэфиракрилатов на свойства вулканизатов из СКН-26 и СКМС-ЗОАРК — Каучук и резина, 1969, № 6, с. 9.
3. Берлин А. А., Кузьминский А. С., Аркина С. Н. Исследование влияния непредельных олигоэфиракрилатов на свойства вулканизатов из СКН-26 и СКМС-30 АРК.— Каучук и резина, 1969, № 6, с. 9.
4. Kovacik L. P. Crosslinking of Polymers with dimaleimides.— Rubber Chem. Techn., 1962, v. 35, N 2, p. 520.
5. Михлин В. Э., Донцов А. А., Догадкин Б. А. Вулканизация эластомеров солями метакриловой кислоты.— Каучук и резина, 1967, № 1, с. 18.
6. Донцов А. А., Лобачева Г. К., Догадкин Б. А. Влияние внешнесферных заместителей на активность комплексных соединений 2-винилпиридина с галогенидами цинка при вулканизации.— Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 5, с. 1007.
7. Петрова И. И., Чалых А. Е., Авдеев А., Лукьянович В. М. Температурные условия травления полимеров в плазме высокочастотного разряда.— Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 6, с. 1421.
8. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Алиев А. Д., Ильин М. И., Лотминцев Ю. М. Исследование диффузии пластификаторов в полимерах методом электронно-зондового микронализма.— Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 7, с. 551.
9. Чалых А. Е., Архангельский В. В., Ненахов А. С. Влияние молекулярно-массового распределения макромолекул на диффузию в системах полимер — растворитель.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 7, с. 521.
10. Хокс П. Электронная оптика и электронная микроскопия. М.: Мир, 1974, с. 292.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15.IX.1980

STRUCTURE AND PHASE EQUILIBRIUM IN SYSTEMS: ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER—METHYLVINYLPYRIDINE COMPLEXES WITH METALS HALIDES

Tchalykh A. Ye., Lobatcheva G. K., Il'tin M. I.,
Matveev V. V., Avdeev N. N.

Summary

The phase equilibrium in systems: ethylene-propylene copolymer — complex compounds of 2-methyl-5-vinylpyridine with metals halides has been studied by electron microscopy, electron-probe X-ray spectral analysis and optical interferometry methods. The phase diagrams are obtained. The phase structure of compositions after vulcanization was studied. The structural-morphological changes proceeding during compositions formation beginning with components mixing and ending with copolymer curing by complexes of methylvinylpyridine with metals halides are described.