

нильных групп в смеси увеличивается, что свидетельствует о протекающих в системе процессах разрыва водородных связей.

Таким образом, при гомо- и сополимеризации МАК и других мономеров, склонных к образованию Н-связей, наряду со структурными факторами следует учитывать также затраты энергии на необратимый разрыв водородных связей, что в конечном счете приводит к уменьшению общего теплового эффекта реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Йоши, Б. Зволинский, В сб. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 265.
2. R. M. Yoshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
3. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, Полимеризация ионизующихся мономеров, «Наука», 1974.
4. В. А. Кабанов, Д. А. Топчев, В. Г. Попов, Тезисы докладов на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
5. А. Л. Смолянский, В сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 57.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
26.II.1980

УДК 541.64:539.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА, НАПОЛНЕННОГО ПОРОШКОБРАЗНЫМ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНОМ

*Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Лебедев Е.В.,  
Сытенко Н.А., Боярский Г.Я.*

Модификация полимеров полимерными добавками другой химической природы приводит к изменению ряда их характеристик, причем зависимость свойств от состава смеси носит экстремальный характер с максимумом в области малого содержания второго компонента смеси [1–5]. Такое поведение полимерных смесей объясняли различными причинами [2, 3, 6].

Для выяснения влияния, которое оказывают условия получения композиции на структуру, механические и другие характеристики, в настоящей работе проведено сравнительное изучение смеси ПЭ – ПОМ, полученной из расплава компонентов, и композиции ПЭ – ПОМ, полученной введением порошкообразного ПОМ в ПЭ, в котором ПОМ не переводили в расплав.

Исследовали промышленные порошкообразные ПЭ высокого давления и ПОМ. Для ПЭ плотность  $\rho=0,925 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $T_{\text{пл}}=108^\circ$ , теплота плавления  $\Delta H=25 \text{ кал}/\text{г}$ , степень кристалличности  $\alpha=35\%$ , индекс расплава  $3,5 \text{ г}/10 \text{ мин}$ . Для ПОМ  $\rho=1,405 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $T_{\text{пл}}=181^\circ$ ,  $\Delta H=76 \text{ кал}/\text{г}$ ,  $\alpha=51\%$ , характеристическая вязкость в ДМФ  $1,06 \text{ дL}/\text{г}$ . Наполнитель (ПОМ) брали в виде фракционированного порошка с размером частиц  $\sim 25 \text{ мкм}$ . Механическую смесь компонентов композиции подвергали горячему прессованию при  $150^\circ$  и давлении  $50 \text{ кГ}/\text{см}^2$  и охлаждали со скоростью  $30 \text{ град}/\text{мин}$ . При приготовлении смеси ПЭ – ПОМ из расплава прессование проводили при  $185^\circ$  (температура плавления ПОМ  $181^\circ$  [7]). Образцы представляли собой пленки толщиной  $0,3 \text{ мм}$ .

Механические испытания проводили по стандартной методике со скоростью растяжения  $40 \text{ мм}/\text{мин}$ .

Температуры стеклования исследуемых композиций определяли по положению соответствующих пиков на кривых радиотермолюминесценции. Облучение проводили на установке  $^{60}\text{Сo}$  при температуре жидкого азота в запаянных ампулах, откаченных до  $10^{-4}$  тор. Доза облучения 1 Мрад. После облучения ампулы разбивали и образцы без размораживания переносили в термолюминограф. Скорость нагревания в термолюминографе 12 град/мин, точность измерения температуры  $\pm 1^\circ$ .

Исследование морфологии образцов выполнены на электронном микроскопе УЭМВ-100В с помощью углеродных реплик. Перед нанесением реплик образцы шлифовали и травили в кислородной газоразрядной плазме [8].

На рис. 1 показаны зависимости относительного удлинения (кривая 1) и разрывной прочности (кривая 2) от содержания порошкообразного ПОМ в ПЭ. Введение наполнителя в ПЭ приводит к понижению разрывной прочности  $\sigma_r$  и относительного удлинения  $\epsilon$ . Если же композиция ПЭ – ПОМ представляла собой не наполненную систему, а смесь полимеров, полученную из расплава обоих компонентов, то значение разрывной прочности резко возрастает при содержании ПОМ в смеси 1% (кривая 3). Аналогичный эффект наблюдали и для ПЭ низкого давления [2].

Поскольку химическая природа добавки одна и та же в обоих случаях, соответственно одинакова и энергия межфазного взаимодействия, т. е. от-

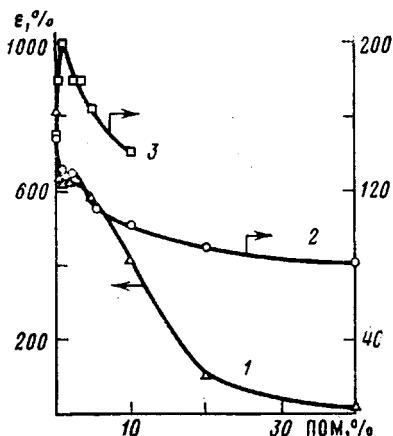


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения (1) и разрывной прочности (2, 3) от содержания ПОМ в смеси ПЭ – ПОМ (3) и в композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ (1, 2)

личия, очевидно, связаны со структурными особенностями исследуемых композиций. Действительно, электронно-микроскопические исследования показывают, что в случае композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ граница между компонентами четко выражена и наличие переходного слоя не наблюдается (рис. 2, а). В случае же смеси ПЭ – ПОМ, полученной из расплава компонентов, происходит образование переходной области (рис. 2, б).

Формирование смеси ПЭ – ПОМ происходит из расплава обоих компонентов, находящихся в состоянии взаимной растворимости (поскольку термодинамические измерения методом обращенной газовой хроматографии показывают, что энталпия смешения имеет отрицательное значение). В процессе охлаждения при переходе через спинодаль происходит расслоение и выделение в первую очередь ПОМ, имеющего более высокую температуру плавления; при этом резко уменьшается поверхность раздела [9]. Образующиеся частицы в такой системе имеют обычно размер порядка нескольких микрометров, который определяется данными условиями (температура, скорость охлаждения и кристаллизации, величина межфазного взаимодействия и др.).

На кристаллизацию матрицы ПЭ оказывает влияние твердая поверхность сформировавшихся в этих условиях частиц ПОМ. При этом адсорбционное взаимодействие на межфазной границе приводит к подавлению процесса структурообразования вблизи граничной поверхности и является причиной возникновения граничного слоя, который хорошо виден на рис. 2, б.

Наличие переходной области может способствовать рассасыванию локальных напряжений, поскольку плотность упаковки и скорость релаксационных процессов в ней отличаются от таковых в объеме компонентов смеси [10, 11]. Наблюданное возрастание механической прочности (рис. 1, кривая 3) может быть связано с ускорением релаксационных процессов в системе. Помимо этого может играть роль эффект вытеснения низкомо-

лекулярных фракций из объема матрицы в межфазную границу [2], что повышает однородность дисперсионной среды и увеличивает прочность.

В композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ граничный слой матрицы (полиэтилена) на электронно-микроскопических снимках не наблюдается (рис. 2, а). При этом образование граничного слоя со стороны ПОМ невозможно, поскольку он не переводился в расплав. Такая картина характерна для полимеров с инертными наполнителями. Кроме того, поскольку размеры частиц порошкообразного ПОМ примерно на порядок превышают размеры включений ПОМ в смеси, полученной из расплава, то величина межфазной поверхности в этом случае значительно меньше. Таким обра-

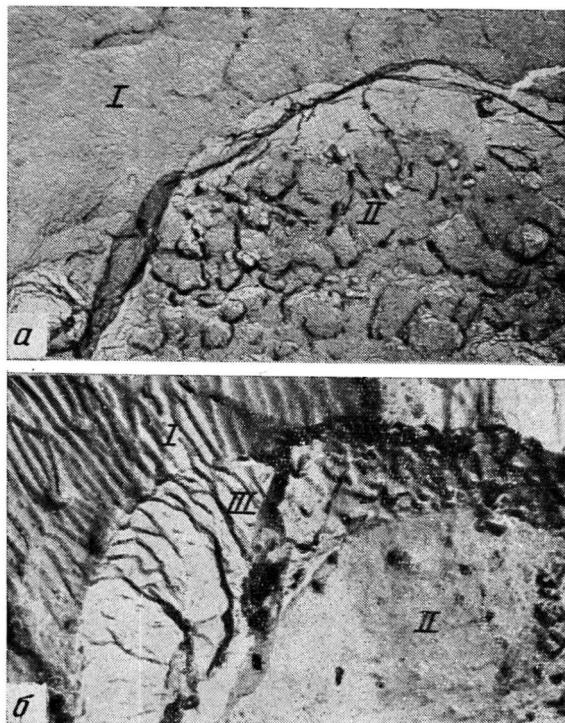


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ (а) и смеси ПЭ – ПОМ (б): I – полиэтилен, II – полиоксиметилен, III – переходная область;  $\times 5000$  (а),  $\times 12\,000$  (б)

зом, особенности структуры композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ приводят к тому, что влияние граничной области на изменения механических свойств несущественно. Действительно, в области малых концентраций ПОМ в системе наблюдается плечо на кривых 1 и 2 (рис. 1), тогда как для смеси в этой области существует четко выраженный максимум (кривая 3).

При увеличении концентрации ПОМ падение механических характеристик обусловлено ростом числа слабых мест в области контакта ПЭ – ПОМ, так как слабое адгезионное взаимодействие между ними [12] приводит к тому, что при ориентации в процессе измерения  $\sigma_p$  и  $\varepsilon$  на границе обра- зуются разрывы, пустоты и другие дефекты.

В работах [13, 14] было показано, что характер надмолекулярной структуры оказывает влияние на молекулярную подвижность полимера, изменяя температуру стеклования  $T_c$ . При изучении концентрационной зависимости  $T_c$  в системе ПЭ – порошкообразный ПОМ обнаружено, что в ПЭ, наполненном порошкообразным ПОМ,  $T_c$  не изменяется, тогда как

в смеси ПЭ – ПОМ эта зависимость носит экстремальный характер с максимумом около 3% (рис. 3). Подобные изменения  $T_c$  наблюдали ранее в смесях ПЭ – полиамид и ПЭ – полистирол [4]. Поскольку содержание граничного слоя в композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ значительно меньше, чем в смеси, то его влияние не сказывается на зависимости  $T_c$  от концентрации наполнителя (ПОМ).

Таким образом, морфологические особенности (наличие или отсутствие развитого граничного слоя в исследуемых композициях), которые определяются условиями получения, оказывают влияние на температуру стеклования и механические характеристики композиций на основе смесей ПЭ с ПОМ.

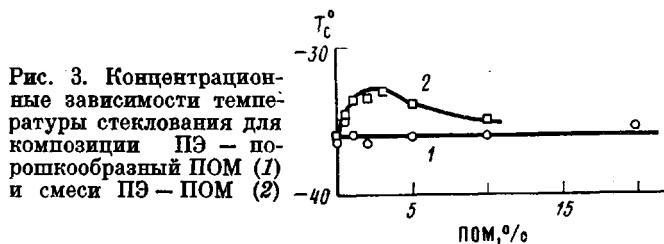


Рис. 3. Концентрационные зависимости температуры стеклования для композиции ПЭ – порошкообразный ПОМ (1) и смеси ПЭ – ПОМ (2)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, В. П. Привалко, Высокомолек. соед., А17, 148, 1975.
2. Ю. С. Липатов, В. Ф. Родосицкий, Е. В. Лебедев, Г. П. Святченко, В. Ф. Бабич, Докл. АН УССР, 8, 715, 1976.
3. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 381, 1976.
4. Ю. С. Липатов, Е. П. Мамуня, Г. Я. Боярский, В. А. Вонсяцкий, Е. В. Лебедев, Высокомолек. соед., Б18, 754, 1976.
5. В. Ф. Шумский, А. С. Дорожкин, Ю. С. Липатов, Е. В. Лебедев, И. П. Гетманчук, Коллоидн. ж., 38, 949, 1976.
6. Т. Н. Соголова, М. С. Акугин, Д. Я. Цванкин, Б. Г. Муджири, А. Ш. Чердабаев, Высокомолек. соед., А17, 2505, 1975.
7. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Грищенко, Р. А. Веселовский, Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
8. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, В сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 3.
9. В. Н. Кулезнес, В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 93.
10. Ю. С. Липатов, В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 38.
11. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
12. В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б19, 209, 1977.
13. Л. А. Осинцева, Л. Ю. Златкевич, М. Б. Константинопольская, В. Г. Никольский, В. А. Сокольский, А. В. Крюков, Высокомолек. соед., А16, 340, 1974.
14. В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, Л. А. Осинцева, М. Б. Константинопольская, Высокомолек. соед., А16, 2755, 1974.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
26.II.1980

УДК 541.64:536.7

#### ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД – ЛУБРИКАНТ – ПЛАСТИФИКАТОР

*Суворова А.И., Мелентьев Ю.И., Белова Л.П.*

При формировании пленок из ПВХ широко используют различные смазки (лубриканты), которые облегчают переработку полимера [1]. Соотношения компонентов в тройных системах полимер – пластификатор – лубрикант подбирают обычно эмпирически и определяют возможностью по-