

Следует отметить, что приведенная и характеристическая вязкости эквиконцентрированных растворов различных ПГДН снижаются в зависимости от природы иона металла, входящего в основную цепь полимера (но независимо от растворителя) в следующей последовательности: ПГДН Al>ПГДН Y>ПГДН La≈ПГДН Eu≈ПГДН Tb (рис. 3). Это, вероятно, связано с тем, что в той же последовательности возрастает эффективный заряд иона и убывает электроотрицательность, что должно приводить к увеличению полярности связей M—O и O—H, следовательно, к снижению гибкости полимерной цепи. Совокупное влияние этих факторов, вероятно, приводит к меньшему развертыванию макромолекул и к понижению вязкости раствора.

Таким образом, на основании изучения полигидроксодинафтенатов методом вискозиметрии исследуемые вещества можно отнести к полимерам с полужесткими цепями макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Снеговских Н. М., Седельникова Н. И., Пуговкин М. М., Белоусов Ю. П., Кирилец В. М., Кряжев Ю. Г. Спектры люминесценции полигидроксонафтенатов некоторых редкоземельных элементов.— Ж. прикл. спектроскопии, 1980, т. 32, вып. 1, с. 179.
2. Будгов В. П., Арефьевева В. В. Характеристическая вязкость низкомолекулярных цепных молекул.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1353.
3. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1978, с. 544.
4. Виноградов Г. В. Мыла, растворы и гели мыл.— Успехи химии, 1951, т. 20, № 5, с. 533.
5. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 328.
6. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хасина Ф. А. Концентрированные растворы полимеров.— Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 432.
7. Тагер А. А., Ботвинник Г. О., Древаль В. Е. Энергия, теплота и энтропия активации вязкого течения концентрированных растворов полимеров.— В кн.: Успехи реологии полимеров. М.: Химия, 1970, с. 229.

Научно-производственное объединение
«Химволокно»

Поступила в редакцию
2.VI.1980

УДК 541.64:539.2

СОВМЕЩЕНИЕ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИОЛЕФИНОВ С АМОРФНЫМИ

Жорин В. А., Миронов Н. А., Александрова Т. А.,
Крючков А. Н., Никольский В. Г., Ениколопян Н. С.

Аморфные полиолефины широко используют в настоящее время для модификации ПП и ПЭ. Введение в ПЭ и в изотактический ПП таких полиолефинов, как этиленпропиленовый каучук (СКЭП), полизобутилен (ПИБ) и бутилкаучук (БК), позволяет увеличивать морозостойкость, ударную вязкость, стойкость к растрескиванию, а также улучшать некоторые другие свойства полимеров [1–2]. Смеси ПЭ и ПП с аморфными полиолефинами получают обычно смешением компонентов в расплаве. По имеющимся литературным данным такие смеси, как правило, неоднородны, причем их физические и механические свойства существенно зависят от размера неоднородности. На гетерогенность смеси ПП : СКЭП, которая исследована наиболее подробно, указывает, в частности, наличие у нее двух значений температуры стеклования [3]. Исследование этой смеси методами оптической микроскопии показало, что при содержании

каучука до 30–40 вес.% он образует участки дисперсной фазы с размером от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-5}$ м [4]. Данные о двухфазной структуре смесей ПЭ : ПИБ были получены в работе [5] методом парамагнитного зонда.

В настоящей работе исследована однородность структуры смесей ПП : ПИБ, ПП : БК и ПЭ : ПИБ, полученных смешением компонентов в расплаве, а также изменение структуры в результате пластического течения этих смесей под высоким давлением при 20° .

В состояние пластического течения исследуемые образцы переводили при совместном воздействии высоких давлений и сдвиговых деформаций на аппаратуре типа наковален Бриджмена. В этих условиях ранее удалось добиться гомогенизации смеси ПП : ПЭНП. Методика эксперимента описана в работе [6].

Смеси ПП : БК и ПП : ПИБ весового состава 90 : 10 получали смешением компонентов в смесителе типа Бенбери при 200° в течение 15 мин, с последующим гранулированием в грануляторе. Из этих смесей, а также из ПП получали прессованием при 200° пленки толщиной $1,0 \cdot 10^{-4}$ м. Смеси ПЭ : ПИБ весового состава 75 : 25, 50 : 50 по-

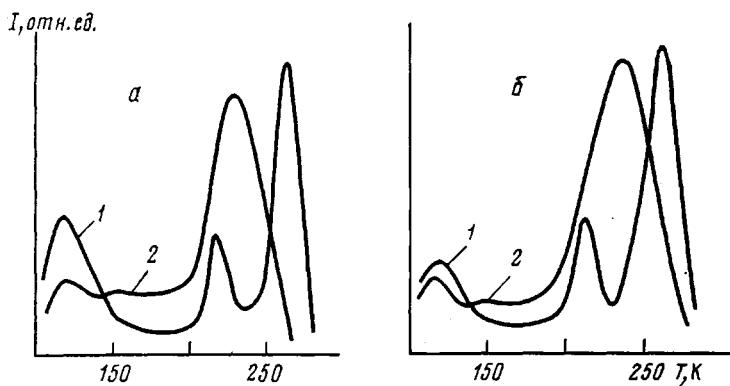


Рис. 1. Кривые высыпчивания смеси ПП : ПИБ = 90 : 10 (а) и ПП : БК = 90 : 10 вес.% (б): 1 — исходный образец, 2 — образец после обработки под давлением 2000 МПа при угле поворота 1500°

лучали смешением в том же смесителе при 160° в течение 15 мин. Температуру стеклования исходных полимеров определяли методом радиотермolumинесценции [7]; этим же методом исследовали однородность смесей ПП : БК, ПП : ПИБ. Последние изучали методом парамагнитного зонда [5].

На кривых высыпчивания исходных полимеров в температурных интервалах стеклования наблюдали интенсивные максимумы радиотермolumинесценции; определенные по их положению значения T_c БК, ПИБ, ПЭ и ПП составили 214, 218, 227 и 264 К соответственно.

Кривые высыпчивания образцов смесей ПП : ПИБ и ПП : БК, не подвергавшихся обработке при высоком давлении, приведены соответственно на рис. 1, а и б (кривые 1). Каждую из этих кривых можно достаточно точно аппроксимировать суммой кривых высыпчивания исходных компонентов. В частности, следует обратить внимание на наличие двух четких максимумов на каждой кривой, расположенных в температурных интервалах стеклования ПП и ПИБ (или БК). Отсюда следует, что смешение в расплаве не привело к совмещению ПП с введенными в него аморфными полиолефинами.

Иную форму имели кривые высыпчивания пленок, обработанных при давлении 2000 МПа. После поворота наковален на 500 – 1000° основные максимумы на кривых высыпчивания пленок из смесей ПП : ПИБ и ПП : БК оказались значительно ближе друг к другу, чем максимумы у исходных пленок. Таким образом, в результате пластического течения произошло увеличение взаимодействия фаз. При повороте наковален на

1500 градусов на кривой смеси ПП : ПИБ оставался лишь один максимум в районе 230 К (рис. 1, а, кривая 2), т. е. смесь имела одно значение T_c . Обработанная аналогичным образом смесь ПП : БК также имела одно значение $T_c \sim 238$ К.

Полученные результаты указывают на то, что пластическое течение обеих исследованных смесей сопровождалось постепенным уменьшением размера дисперсной фазы ПИБ и БК. Отметим в этой связи, что любая смесь полимеров может иметь одно значение T_c , лишь до тех пор, пока размер микроучастков этой смеси, состоящих из молекул одного какого-либо компонента, не превышает $(0,8-1,0) \cdot 10^{-8}$ м [8].

Значения T_c ПЭ и ПИБ практически одинаковы. Соответствующие максимумы на кривых высыпания этих полимеров перекрываются по

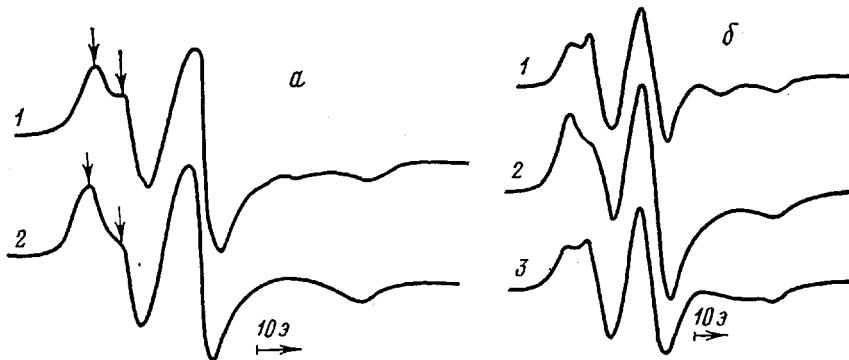


Рис. 2. Форма сигнала ЭПР в смеси ПЭ : ПИБ = 50 : 50 (а), 75 : 25 (б): 1 — исходный образец, 2 — образец после обработки под давлением 2000 МПа, 3 — образец 2 после отжига при 140°

температуре, в связи с чем исследование однородности смесей ПЭ : ПИБ методом радиотермолюминесценции оказалось малоэффективным. Поэтому исследование смеси ПЭ : ПИБ проводили методом спинового зонда по методике [5]. Спектры регистрировали на стандартном радиоспектрометре ЭПР-В с частотой модуляции 100 кГц. Радикал-зонд вводили в исследуемые образцы как до воздействия сдвиговых деформаций, так и после обработки под давлением.

На рис. 2, а представлены спектры ЭПР радикала-зонда в смеси ПЭ : ПИБ = 50 : 50 (спектр 1) и спектр той же смеси после пластического течения под давлением (спектр 2) (радикал введен до обработки). Спектр 1, как было показано ранее [5], является суперпозицией спектров радикала-зонда в ПЭ (время корреляции вращения $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$ с) и в ПИБ ($\tau = 5 \cdot 10^{-8}$ с). Спектр 2 отличается от спектра радикала в исходной смеси соотношением «быстрой» и «медленной» компонент (на рис. 2, а указаны стрелками). Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах ЭПР радикала-зонда в смеси ПЭ : ПИБ = 75 : 25 (рис. 2, б). Следует отметить, что способ введения радикала-зонда в полимерную смесь до или после обработки под давлением не влияет на вид спектра, следовательно, изменение характера спектров в образцах, подвергнутых воздействию высоких давлений и сдвиговых деформаций, обусловлено изменением структуры смеси полимеров.

Уменьшение интенсивности «быстрой» компоненты спектра может объясняться либо уменьшением содержания фазы индивидуального ПЭ в смеси, либо изменением подвижности радикала в фазе ПЭ. В том и другом случае даже без детального анализа спектров ясно, что происходит смещение фаз исследованных полимеров на молекулярном уровне.

На рис. 2, б приведен также спектр 3, полученный после отжига смеси состава 75 : 25 (рис. 2, б, спектр 2) при 140°. Из рассмотрения этих спек-

тров следует, что образовавшаяся после обработки под давлением смесь неустойчива, и при отжиге вновь происходит фазовое разделение смеси — спектр смеси полимеров после отжига приближается к спектру исходной смеси полимеров.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные указывают на то, что пластическое течение, вызванное сдвиговыми деформациями под высоким давлением, приводит к совмещению аморфных участков аморфно-кристаллических полиолефинов (ПЭ и ПП) с аморфными, причем это совмещение происходит на уровне молекулярных участков размером $(1,0-1,5) \cdot 10^{-8}$ м.

Как уже упоминалось выше, физико-механические свойства смесей ПП : СКЭП существенно зависят от размера дисперсной фазы СКЭП; оптимум физико-механических показателей наблюдается в том случае, когда размер фазы СКЭП равен $5,0 \cdot 10^{-7}$ м [3, 4]. Поскольку размер дисперсной фазы изменялся, по крайней мере от $1,0 \cdot 10^{-5}$ м до $(1,0-2,0) \cdot 10^{-8}$ м, то этот процесс должен сопровождаться изменением физико-механических свойств смесей. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке новых способов смешения ПЭ и ПП с модифицирующими полимерными добавками, а также при анализе изменения свойств модифицированных полимеров в процессе их эксплуатации.

Отметим также, что полученные в настоящей работе совмещенные полимерные системы в принципе можно было бы использовать в качестве модифицирующих добавок при смешении соответствующих полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сибирикова Н. А., Курбатов И. В., Листков В. М. Морозостойкий полипропилен и его применение. Л.: Химия, 1976, с. 35.
2. Виноградов Е. Л., Мартынов Н. А., Сибирикова Н. А., Курбатова И. В. Оценка однородности смесей полипропиленов с каучуками.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 15, № 7, с. 1652.
3. Onogi S., Asada T., Tanaka A. Rheo-Optical Studies of High Polymers XIV Study of the Deformation Mechanism in Polymer Blends of Polypropylene with Ethylene-Propylene Rubber.— J. Polymer Sci., A-2, 1969, v. 7, № 1, p. 171.
4. Danesi S., Porter R. S. Blends of Isotactic Polypropylene and Ethylene-Propylene Rubbers: Reology, Morphology and Mechanics.— Polymer, 1978, v. 19, № 4, p. 448.
5. Александрова Т. А., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Тагер А. А. Исследование структуры систем полимер — полимер методом парамагнитного зонда.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 322.
6. Жорин В. А., Миронов Н. А., Никольский В. Г., Ениколов Н. С. Исследование смесей полизтилена и полипропиленов после воздействия высоких давлений, сочетающихся с деформациями сдвига, методом радиотермolumинесценции.— Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1153.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 1, с. 618.
8. Kaplan D. S. Structure-Property Relationships in Copolymers to Composites: Molecular Interpretation of the Glass Transition Phenomenon.— J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 10, p. 2615.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
3.VI.1980