

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ИХ СОВМЕСТИМОСТЬ С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.

Методом электронно-зондового микроанализа получены диаграммы фазового состояния систем ПВХ – ПММА и хлорированный ПЭ – ПММА. Изучена кинетика дегидрохлорирования хлорсодержащих образцов при изобарно-изотермическом отжиге. Показана зависимость растворимости полимеров от степени дегидрохлорирования. Исследовано влияние условий приготовления смесей на совместимость компонентов и ее изменение при отжиге. Термически индуцированное фазовое разделение в исследованных смесях является следствием упомянутых кинетических процессов.

В последние годы появились работы [1–3], представляющие информацию о совместимости различных пар полимеров в виде диаграмм фазовых состояний. Это естественное развитие эксперимента в проблеме совместимости полимеров, так как только экспериментально полученная диаграмма состояний может дать истинное представление о взаиморастворимости компонентов [4]. Однако высокая вязкость полимеров, а также их низкая термическая стабильность создают предпосылки того, что смеси полимеров получают и эксплуатируют часто в условиях, далеких от равновесных. Это заставляет предполагать, что для описания поведения реальных полимерных композиций недостаточно одной диаграммы состояний без знания параметров, характеризующих кинетику фазовых превращений и химическую стабильность полимеров, а именно трансляционных коэффициентов диффузии и констант химического распада. Такие особенности полимеров, как высокая вязкость, низкая термостабильность, и обуславливают саму проблему экспериментального построения диаграмм состояния традиционными методами [4, 5], поскольку большинство из них основано на регистрации появления (исчезновения) частиц дисперсных фаз при различных температурах и требует длительного проведения изотермического отжига. Естественно, что время отжига должно быть меньше времени начала химического распада макромолекул. В противном случае при интерпретации результатов необходимо учитывать характер и степень химического превращения полимерных цепей. Несмотря на очевидную актуальность этой проблемы как в научном, так и практическом планах, систематические исследования в этом направлении отсутствуют [6].

Цель настоящей работы — изучение влияния термической стабильности компонентов на характер фазового равновесия в смесях полимеров на примере систем хлорсодержащие полимеры — ПММА.

В качестве объектов исследования использовали образцы суспензионного ПВХ (марка С-70) с $M=1,4 \cdot 10^5$, ПММА с $M=6,4 \cdot 10^4$ и хлорированного в растворе ПЭ (ХПЭ) [7] марки WTG-110403 (0,14 CH_3 -групп на 100 атомов углерода) с $M=1,2 \cdot 10^4$ (степень хлорирования 62 вес. %). Диаграммы фазовых состояний получали разработанными нами ранее [8] методом анализа диффузионных зон, возникающих в сандвичевых системах после изобарно-изотермического отжига образцов в интервале температур между T_c и $T_{разл}$ и фиксируемых с помощью локального рентгеноспектрального микроанализа. Сандвичевые образцы готовили дублированием при температуре 383 К и давлении 3,5 МПа в течение 3 мин или поливом растворов ПММА в бензole и дихлорэтане на пленку ПВХ при комнатной температуре. Полученные образцы размером $(0,5 \cdot 1,0 \cdot 1,5) \cdot 10^{-2}$ см заливали в цилиндрической форме эпоксид-

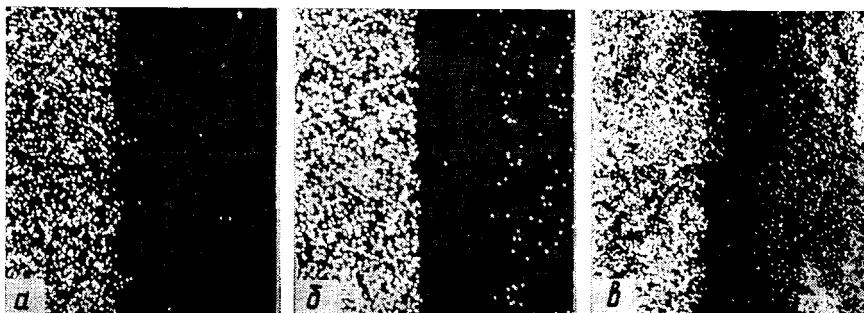


Рис. 1. Микрофотография в лучах K_{α} характеристического рентгеновского излучения Cl сандвичевой системы ХПЭ – ПММА – ЭД-5 до отжига (a) и при $T_{\text{отж}}=453$ К в течение 5 мин (b) и 30 мин (c)

ной смолой для изоляции от внешней среды и удобства работы. После этого их подвергали изотермическому отжигу с последующей закалкой. Температуру $T_{\text{отж}}$ и продолжительность отжига $t_{\text{отж}}$ изменяли от 383 до 493 К и от 5 до 60 мин соответственно.

Для получения гладкой поверхности образец срезали с помощью ультрамикротома LKB-8801-A. На срезанную поверхность пыдали слой алюминия толщиной 20 нм, после чего его помещали в сканирующий электронный микроскоп JSM-U3 и направляли электронный зонд вдоль координаты диффузионного потока, возникающего в системах в условиях отжига. Работу проводили на микроскопе со спектрометром энергетической дисперсии фирмы «Kevex» при ускоряющем напряжении 10 кэВ и увеличении 10^3 . Размеры зоны генерации рентгеновского излучения, определяющие локальность метода, составляли ≈ 1 мкм. Концентрационные профили в координатах интенсивность – расстояние получали по K_{α} -линии характеристического излучения хлора. Область, ограниченную концентрационным профилем по аналогии с металлами и полимер-олигомерными системами мы называли диффузионной зоной [8]. По изменению размеров диффузионных зон и распределению в них компонентов судили о взаимодиффузии полимеров.

Методика обработки концентрационных профилей, получения информации о температурных зависимостях растворимости компонентов друг в друге (ω_1' – ПВХ в ПММА, ω_2'' – ПММА в ПВХ, $\omega_1'=1-\omega_2'$, $\omega_1''=1-\omega_2''$) и построения диаграмм состояния не отличалась от описанной в работах [8, 9].

Увеличение размеров диффузионной зоны и сближение локальных концентраций, устанавливающихся вблизи границы раздела фаз $(\omega_1'/\omega_1'') \rightarrow 1$ с возрастанием $T_{\text{отж}}$, свидетельствуют о возрастании растворимости и верхней критической температуры смешения (ВКТС) системы. Напротив, уменьшение зоны взаимодиффузии и $(\omega_1'/\omega_1'') \rightarrow 0$ с увеличением $T_{\text{отж}}$ говорят о снижении взаимной растворимости компонентов и нижней критической температуре смешения (НКТС) системы, если нет осложняющих процессов.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ как локальный аналитический метод [10] позволяет одновременно с фазовым равновесием определить стабильность ХПЭ и ПВХ на разных стадиях термического отжига непосредственно в сандвичевых системах по понижению уровня интенсивности характеристического рентгеновского излучения K_{α} -линии хлора в полимерах. При этом погрешность в определении содержания хлора при выбранном режиме микроанализа не превышала 0,5%.

Известно, что эпоксидная смола является стабилизатором для ХПЭ [11]. Нами было обнаружено, что эпоксидная смола ЭД-5, отверженная полиэтиленолиамином, количественно улавливает HCl, выделяющийся при разложении ПВХ и ХПЭ. Это позволило следить за дегидрохлорированием не только по понижению интенсивности K_{α} -линии Cl в хлорсодержащих полимерах, но и по возрастанию ее в эпоксидной смоле, служащей отравкой для сандвичевой системы. В качестве иллюстрации на рис. 1 показана многослойная система в лучах K_{α} -линии Cl до и после длительного отжига. Можно видеть, что выделяющийся HCl, минуя слой ПММА, фиксируется на ЭД-5. При этом наблюдается количественное согласие между величинами потери HCl хлорсодержащими полимерами и HCl, поглощенной эпоксидной смолой (таблица).

Ранее было показано, что фазовое равновесие системы ПВХ – ПММА описывается диаграммой с ВКТС [12], закономерно возрастающей с ростом ММ компонентов. На рис. 2 представлена диаграмма состояний системы ПВХ – ПММА с $M=1,4 \cdot 10^5$, экспериментально полученная в интервале 383–453 К и экстраполированная в область более высоких температур.

Хорошо известно, что способ приготовления сандвичевых образцов (из расплава, из раствора или *in situ* полимеризации [13–14]) существенным образом влияет на значение экспериментально регистрируемой совмести-

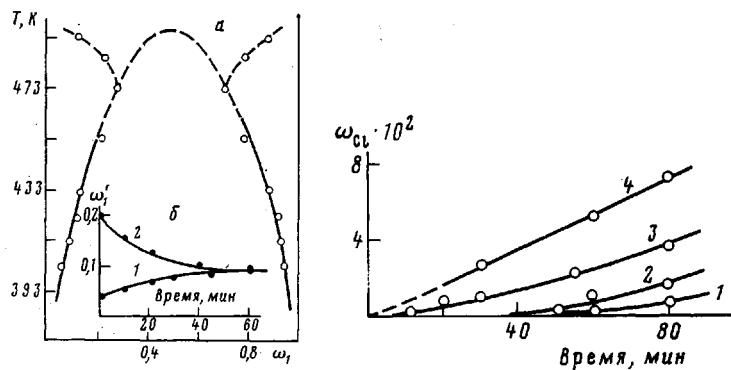


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояния системы ПВХ – ПММА (а) и ее изменение в процессе отжига (б) при 413 К. Образцы приготовлены с использованием растворов ПММА в бензоле (1) или в дихлорэтане (2)

Рис. 3

Рис. 3. Кинетика потери хлора ПВХ при дегидрохлорировании в процессе отжига при 433 (1), 443 (2), 453 (3) и 473 К (4)

ности компонентов. Поэтому при построении диаграмм состояний бинарной системы необходимо убедиться в том, что ω_1' и ω_2'' не изменяются со временем и не зависят от способа формирования соединения. Кривые на рис. 2, б характеризуют кинетику изменения ω_1' в исследуемой системе. Можно видеть, что ω_1' достигает равновесных значений за 30–50 мин отжига, например при 413 К. Время, необходимое для установления равновесной концентрации вблизи межфазной границы, является функцией температуры и ММ компонентов, поскольку связано с диффузионным «рассасыванием» пересыщения, скорость которого является функцией тех же параметров [15]. Характерно, что ω_1' при комнатной температуре меньше равновесных значений при 413 К, если образцы были получены с применением селективного для ПММА растворителя бензола, и больше в случае общего для ПВХ и ПММА растворителя дихлорэтана. Следует обратить внимание на тот факт, что многие авторы, используя для приготовления смесей при нормальных условиях «хороший» общий растворитель, интерпретируют температурно-индукционное фазовое разделение не как естественный процесс установления равновесия в системе при $T_{отж}$, а как признак НКТС.

Следующей важной проблемой в установлении достоверности фазовой диаграммы является термическая стабильность компонентов. На рис. 3 приведены кинетические кривые термораспада ПВХ в сандвичевых образцах в интервале времен, необходимых для достижения равновесных значе-

Характеристика ХПЭ (62% Cl) после термического отжига

Условия отжига ($T_{отж}$, K)	t , мин	Потеря HCl, %	Количество HCl, поглощенного эпоксидной смолой, %	Гипотетическая структурная формула мономерного звена	δ_1 , кал $^{1/2}$ / см $^{3/2}$
403	25	0,5	0,5	—	—
	55	1,0	—	(CHClCHCl) _{0,26} (CH ₂ —CHCl) _{0,64} (C=C) _{0,10}	9,83
	70	2,3	2,2	—	—
428	55	2,8	2,8	(CHClCHCl) _{0,25} (CH ₂ —CHCl) _{0,60} (C=C) _{0,15}	9,77
439	55	22,5	23,0	(CHClCHCl) _{0,10} (CH ₂ —CHCl) _{0,30} (C=C) _{0,60}	8,91
453	10	14,0	13,9	(CHClCHCl) _{0,20} (CH ₂ —CHCl) _{0,30} (C=C) _{0,50}	9,30
	60	28,2	27,9	—	—
	80	30,2	—	(CHClCHCl) _{0,05} (CH ₂ —CHCl) _{0,25} (C=C) _{0,70}	8,76

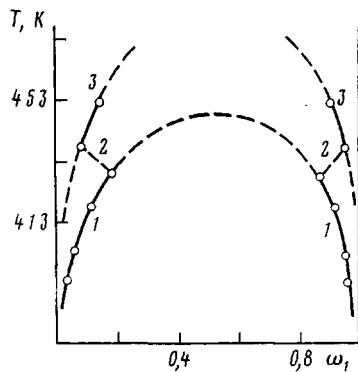


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния системы ХПЭ – ПММА. Пояснения в тексте

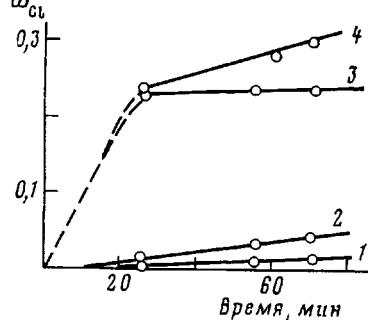


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика потери хлора ХПЭ при дегидрохлорировании в процессе отжига при 403 (1), 428 (2), 439 (3) и 453 К (4)

ний. Можно видеть, что отжиг в течение 60 мин при 433–443 К и 30 мин при 453 К приводит к потере всего 0,01 вес. доли Cl. Такое изменение химической структуры цепи ПВХ не влияет на общий ход температурной зависимости составов существующих фаз. Интенсивный термораспад ПВХ наблюдается при $T \geq 473$ К. Полученные нами данные по кинетике дегидрохлорирования ПВХ находятся в хорошем согласии с лит. данными [16]. Диффузионный отжиг системы при 493 К в течение 20 мин приводит к резкому уменьшению значений ω_1' и ω_2'' по сравнению с таковыми при 453 К. Нанесенные на диаграмму фазовых состояний, эти значения ω_1' и ω_2'' придают ей характер «песочных часов». Такое аномальное изменение температурной зависимости ω_1' и ω_2'' нетрудно объяснить уменьшением взаиморастворимости компонентов при возникновении ненасыщенных сопряженных связей и частичным структурированием ПВХ [17]. Именно поэтому при построении диаграммы ПВХ – ПММА мы ограничились интервалом температур 433–463 К и $t_{\text{отж}} \leq 30$ мин.

Дальнейшее исследование влияния термостабильности полимеров на совместимость и характер фазовых диаграмм проводили на дублированных образцах ХПЭ – ПММА. Экспериментально полученные кривые растворимости в интервале 393–453 К ($t_{\text{отж}} = 25$ мин) приведены на рис. 4. Можно видеть, что температурная зависимость ω_1' и ω_2'' имеет сложный характер, свидетельствующий о том, что растворение сопровождается химическими превращениями, по-разному протекающими в том или ином температурном интервале. Рассмотрим дегидрохлорирование, наблюдающееся при отжиге такой системы. Из кинетических кривых, представленных на рис. 5, следует, что до 428 К дегидрохлорирование протекает с постоянной скоростью вплоть до $t = 80$ мин, потеря HCl ХПЭ составляет всего 0,03 вес. долей. При 439 К скорость отщепления HCl резко возрастает уже при малых временах температурной экспозиции, а потеря HCl в этом случае составляет 0,23 вес. долей. Повышение температуры отжига до 453 К практически не меняет степени дегидрохлорирования по сравнению с 439 К при малых временах отжига и лишь незначительно изменяет ее (таблица) при больших временах. Таким образом, вначале наблюдается резкое возрастание (выше 428 К), а затем замедление (выше 439 К) скорости выделения HCl после 25 мин отжига, что, вероятно, связано с понижением общего содержания Cl в образцах и возникновением структур ХПЭ большей стабильности [18]. Такой характер кинетических кривых дегидрохлорирования, полученных впервые используемым для этой цели методом фиксации HCl на ЭД-5 с последующим рентгеноспектральным анализом, хорошо согласуется с известными представлениями о термостабильности ХПЭ [19].

Сопоставим данные таблицы и рис. 5 с представленной на рис. 4 диаграммой фазовых состояний. Участок 1 бинодальной кривой показы-

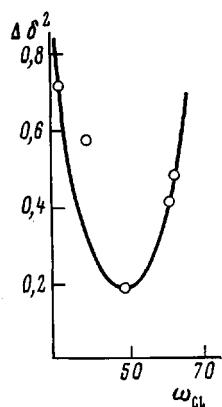


Рис. 6

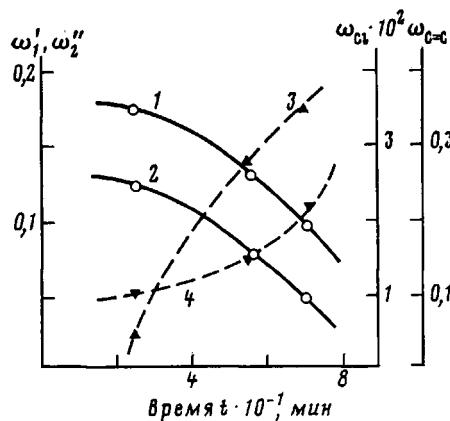


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $(\delta_1 - \delta_2)^2$ от содержания хлора в ХПЭРис. 7. Кинетика изменения ω_1' (1), ω_2'' (2), потери хлора ω_{Cl} (3) и содержания двойных связей $\omega_{c=c}$ (4) в процессе изотермического отжига системы ХПЭ – ПММА при 428 К

вает возрастание взаимной растворимости ХПЭ и ПММА при увеличении температуры до 428 К. Содержание хлора в ХПЭ в этом случае равно 61%. Скачок на участке 2 при 439 К соответствует изменению хлора в ХПЭ с 61 до 39% (этот участок обозначен штриховой линией, поскольку процесс необратим). Увеличение температуры до 453 К при $t_{отж}=25$ мин не изменяет содержание хлора в образце, а значения ω_1' и ω_2'' возрастают (участок 3). Таким образом, очевидно, что данная диаграмма представляет собой сочетание двух систем: ХПЭ (61% Cl) – ПММА и ХПЭ (39% Cl) – ПММА. Обе системы аналогично ПВХ – ПММА характеризуются диаграммой с ВКТС, но ХПЭ с 39% Cl менее совместим с ПММА, чем ХПЭ, содержащий 61% Cl. Полученный тип диаграммы состояния можно отнести к диаграммам со «скрытым максимумом», описанным в металловедении для систем, претерпевающих химические превращения при термическом отжиге [20].

Информация о совместности полимеров с ХПЭ немногочисленна и противоречива. Так, по данным работы [3], смеси ПВХ – ХПЭ (42% Cl) характеризуются равновесием с НКТС при 393 К, а по данным [21], эти смеси лишь ограниченно смешиваются при $T < 393$ К, причем степень хлорирования ПЭ должна быть не менее 48%. При содержании Cl в ХПЭ 30% последний не совместим с ПВХ, ПММА и некоторыми другими полимерами даже при смешении в общем растворителе [22].

В качестве критерия взаиморастворимости исследованных полимеров были взяты разности их параметров растворимости $\delta_1 - \delta_2$. Величины δ_i , рассчитанные по аддитивным вкладам различных групп, возникающих в ХПЭ после дегидрохлорирования, приведены в таблице. Параметр растворимости ПММА δ_2 принимали равным 9,5 кал^{1/2}/см^{3/2} [23]. Зависимость $(\delta_1 - \delta_2)$ от содержания Cl в ХПЭ имеет экстремальный характер (рис. 6) и хорошо объясняет уменьшение растворимости компонентов при убывании Cl в ХПЭ от 61 до 39% (рис. 4). Характерно, что ХПЭ (57% Cl), близкий по составу к ПВХ, лучше совместим с ПММА, чем ХПЭ, содержащий 61% Cl. Максимальной растворимости ХПЭ с ПММА (минимум на зависимости $(\delta_1 - \delta_2)^2$ от содержания Cl) соответствует 45–50% Cl в полимере. Нетрудно показать, что экстремальный характер зависимости растворимости ХПЭ от содержания Cl (рис. 6) типичен для смесей его не только с ПММА, но и с многими другими полимерами и должен быть принят во внимание при объяснении взаиморастворимости [21, 22]. Из этого следует, что кинетика термораспада хлорсодержащих полимеров оказывает определяющее влияние на их совместимость с другими полимерами. При этом экстремальный характер зависимости растворимости от содержания Cl предполагает существование обеих тенденций взаимораствори-

мости (как в сторону уменьшения, так и в сторону ее возрастания), зависящей от скорости термораспада. Так, более медленное разложение ХПЭ, обусловленное, как известно, структурой исходного ПЭ, условиями и степенью хлорирования [19], смещает положение ω_1' и ω_2'' в сторону больших значений, а положение участка 2 (рис. 4) — в область более высоких температур.

Известно, что при дегидрохлорировании ХПЭ структурируется. Этот процесс обнаруживается по понижению взаиморастворимости компонентов в режиме длительного изотермического отжига. Так, если проследить за изменением ω_1' и ω_2'' во времени при $T=\text{const}$, то в отличие от наблюдавшегося постоянства этих значений для систем ПВХ — ПММА (рис. 2), в системе ХПЭ — ПММА обнаруживается закономерное их понижение антибаттно выделению HCl и образованию двойных связей (рис. 7). Этот эффект указывает на структурирование, начинающееся после индукционного периода $t \approx 25$ мин. Таким образом, длительность термического отжига при определении совместимости систем, включающих в качестве компонента ХПЭ, лимитирована не только индукционным периодом начала термического разложения полимера, но и периодом образования поперечных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cauz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1979, v. 23, № 2, p. 621.
2. Nishi T., Wang T. T., Kwei I. *Macromolecules*, 1975, v. 8, p. 227.
3. Doube C. P., Walsh D. J. *Polymer*, 1970, v. 20, № 10, p. 1115.
4. Кеев Т., Уэнг Т. В кн.: Полимерные смеси. М.: Мир, 1982, т. 1, с. 211.
5. Кулезнэв В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 302.
6. Paul D. R., Barlow J. W. *J. Macromolec. Sci.* C, 1980, v. 18, № 1, p. 109.
7. Кренцель Л. Б., Литманович А. Д., Пастухова И. В., Агасандян В. Д. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2489.
8. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 238, № 5, с. 2603.
9. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.
10. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979, с. 423.
11. Заявка 2374354 (Франция); Пат. 53—60948 (Япония).
12. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 169.
13. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1860.
14. Walsh D. J., Mckown J. G. *Polymer*, 1980, v. 21, № 11, p. 1330.
15. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 11, с. 835.
16. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1978, с. 271.
17. Минскер К. С. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1972, т. 1, с. 447.
18. Cantocino P. J. *Encyclopedia of Polymer Sci. and Technol.*, 1978, v. 5, p. 447.
19. Ронкин Г. М. Пластмассы, 1981, № 6, с. 17.
20. Штейнберг С. С. Металловедение. М.: Металлургия, 1961, с. 219.
21. Shur J., Ranby B. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1976, v. 20, № 11, с. 3105.
22. Fries K. Plaste und Kautschuk, 1965, B. 12, S. 90.
23. Shurer J. W., Challa G. *Polymer*, 1975, v. 16, № 2, p. 201.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
21.VIII.1983

THERMAL STABILITY OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS AND ITS INFLUENCE ON THEIR COMPATIBILITY WITH POLYMETHYL METHACRYLATE

Chalykh A. Ye., Sapozhnikova I. N.

Summary

The phase diagrams of PVC-PMMA and chlorinated PE-PMMA systems have been obtained by electron-probe microanalysis method. The kinetics of dehydrochlorination of chlorinated samples during isobaric-isothermal annealing was studied. The dependence of solubility of polymers on the degree of dehydrochlorination was shown. The influence of conditions of preparation of blends on compatibility of components and its change during annealing was studied. Thermoinduced phase separation in blends under study was shown to be a result of mentioned kinetic processes.