

12. Howard E. G., Lipscomb R. D., MacDonald R. N., Glazar B. L. Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development, 1981, v. 20, p. 421.  
 13. Elfstrom B. O., Olejford I. J. Phys. Sci., 1977, v. 16, p. 436.  
 14. Неведов В. И. Поверхность, 1982, № 3, с. 115.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию  
14.V.1984

**STUDY OF MORPHOLOGY OF POLYMERIZATION-FILLED  
POLYETHYLENE BY SCANNING ELECTRONIC MICROSCOPY  
AND X-RAY PHOTOELECTRONIC SPECTROSCOPY**

*Semikolenova N. V., Nesterov G. A., Kryukova G. N.,  
Ivanov V. P., Zakharov V. A.*

**Summary**

The formation of the PE film on the surface of catalysts-fillers prepared by application of  $Zr(BH_4)_4$  and  $Cr(C_6H_5)_2$  onto tuf and kaolin has been studied by scanning electronic microscopy and X-ray photoelectronic spectroscopy methods. The morphology of the filled polymer is shown to depend on the structure of filler particles and PE content. For ~50% content of the polymer in the compositional material practically all particles of the catalyst-filler are covered with the PE film of ~2000 Å thickness. The thickness of the film is nonhomogeneous and there are regions with the film thickness  $\leq 300$  Å.

УДК 541.64 : 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО КОМПОНЕНТОВ  
И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СМЕСЕЙ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ – ПОЛИВИНИЛХЛОРИД**

*Разинская И. Н., Адамова Л. В., Извозчикова В. А., Батуева Л. И.,  
Тагер А. А., Штаркман Б. П.*

Изучено влияние термодинамического средства пластификаторов к ПММА и ПВХ на их распределение между фазами полимеров, степень дисперсности смесей и термодинамическую устойчивость пластифицированных систем. Показано, что пластификаторы распределены в полимерах в соответствии с их термодинамическим средством. Добавление селективного пластификатора приводит к потере системой термодинамической устойчивости и уменьшению степени дисперсности полимеров.

Известно, что присутствие пластификаторов в смеси полимеров меняет взаимодействие полимеров в межфазном слое, адгезию их друг к другу [1] и термодинамическую устойчивость систем полимер – полимер [2]. Наибольшее влияние оказывают пластификаторы, имеющие неодинаковое средство к компонентам полимерной смеси, что, согласно [1], приводит к изменению размера частиц и их способности к ориентации в процессе деформации при переработке и эксплуатации. Это обусловливает изменение свойств смеси и связано с концентрированием пластификатора в одной из фаз. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию термодинамического средства пластификаторов на распределение их между полимерными фазами.

Цель данной работы – исследование влияния термодинамического средства пластификаторов к ПММА и ПВХ на их распределение между фазами полимеров, степень дисперсности смесей и термодинамическую устойчивость пластифицированных систем.

Исследовали смесь ПММА марки ЛСО-М ( $M=98\ 700$ ) и ПВХ марки С-65 ( $M=107\ 200$ ) состава 80 : 20, которая, по данным [3], представляет собой двухфазную систему, имеющую две температуры стекловидности. В смесь вводили 10 и 30% пластификаторов, перечень которых приведен в таблице.

Смешение осуществляли в расплаве в пластографе «Брабендер» при 160–170° в течение 15 мин.

Термодинамическое средство пластификаторов к ПВХ и ПММА, а также пластифицированных полимеров друг к другу оценивали знаком и величиной энергии Гиббса смещения компонентов  $\Delta g_x$ , определяемой по методу Тагера [4]. С этой целью изучали изотермическую сорбцию паров ТГФ на образцах полимеров, пластификатором и пластифицированных смесей и рассчитывали изменение химических

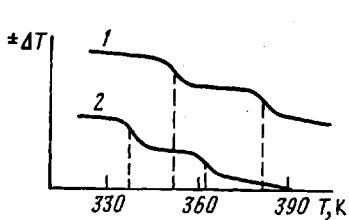


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы смесей ПММА : ПВХ = 80 : 20, непластифицированной (1) и содержащей 10% ДБФ (2)

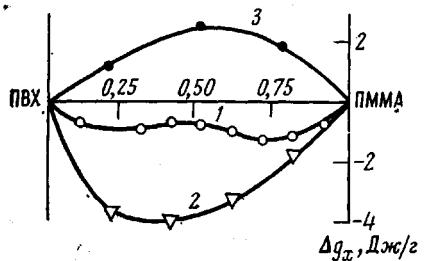


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\Delta g_x$  от состава полимерной композиции для смесей ПММА – ПВХ, непластифицированной (1) и содержащих 10% ДБФ (2) и 16,5% ДОС (3)

потенциалов компонентов, сопровождающие этот процесс. Расчет  $\Delta g_x$  вели по уравнению

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) \quad (1)$$

Здесь  $\Delta G_{III}$  – энергия смешения с ТГФ пластифицированного полимера или пластифицированной смеси полимеров;  $\Delta G_I$  и  $\Delta G_{II}$  – энергия смешения с ТГФ компонентов исследуемых систем;  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – весовые доли компонентов в смеси.

Содержание пластификатора в каждой из полимерных фаз определяли по величине  $T_c$ , измеренной методом ДСК, и электронно-микроскопически по изменению объемной доли фазы ПВХ до и после введения пластификатора. В первом случае по термограмме смеси измеряли  $T_c$  каждого полимера в смеси. На рис. 1 представлены термограммы смесей непластифицированных ПВХ и ПММА (кривая 1) и смеси, пластифицированной 10% ДБФ (кривая 2). Видны два перехода, соответствующие  $T_c$  ПВХ и ПММА. При введении пластификатора в смесь понижается  $T_c$  в соответствии с содержанием пластификатора в каждой полимерной фазе. С помощью калибровочной кривой зависимости  $T_c$  от содержания пластификаторов в индивидуальных полимерах определяли количество последнего в каждой фазе.

Следует отметить, что  $T_c$  дисперсной фазы полимера может быть принята равной  $T_c$  полимера в блоке в случае, если размер частиц превышает критический, составляющий 0,006–0,01 мкм [5]. Для исследованных систем размер частиц ПВХ намного превышает 0,01 мкм.

Степень дисперсности систем оценивали величиной относительной удельной поверхности  $S_r$ . Последнюю определяли методом случайных секущих Салтыкова в комбинации с точечным методом Глаголева [6, 7].

В таблице приведены энергии Гиббса смешения изучаемых пластификаторов с ПВХ и ПММА. Видно, что ДБФ имеет близкое сродство к обоим полимерам, трихлорэтилфосфат (ТХЭФ) лучше взаимодействует с ПВХ, а диоктилсебацинат (ДОС) взаимодействует с ПВХ и не смешивается с ПММА, являясь, таким образом, селективным пластификатором ПВХ.

Из таблицы следует также, что пластификаторы распределены в фазах полимеров неравномерно, что, с одной стороны, обусловлено большим объемом фазы ПММА, с другой – разным термодинамическим сродством пластификатора к полимерам.

Действительно, селективный относительно ПВХ пластификатор ДОС содержится только в фазе ПВХ. Общие пластификаторы – ДБФ и ТХЭФ распределены в полимере.

#### Энергии Гиббса смешения пластификаторов с ПВХ и ПММА, распределение пластификаторов между фазами полимеров и удельная поверхность смесей

Пласти- фикатор	Энергия Гиббса смешения (Дж/г) пла- стифи- каторов с		Количе- ство вве- денного пластифи- катора, об. %	Доля пластификатора в				Содер- жание пластифи- катора в фазе, %	Относитель- ная удельная поверхность			
				ПВХ		ПММА						
	$T_c$	ЭМ		$T_c$	ЭМ							
	ПВХ	ПММА										
ДБФ	-4,3	-3,4	10	0,29	0,23	0,71	0,77	11	7	41,4		
			30	0,35	0,35	0,65	0,65	25	13	51,1		
ТХЭФ	-1,1	-3,3	10	0,06	0,02	0,94	0,98	2	7	60,0		
			30	0,11	0,05	0,89	0,95	9	16	44,7		
ДОС	-1,6	+0,1	10	1,0	-	0	-	30	-	46,7		
			30							20,0		
										27,2		

Примечание. ЭМ – электронная микроскопия.

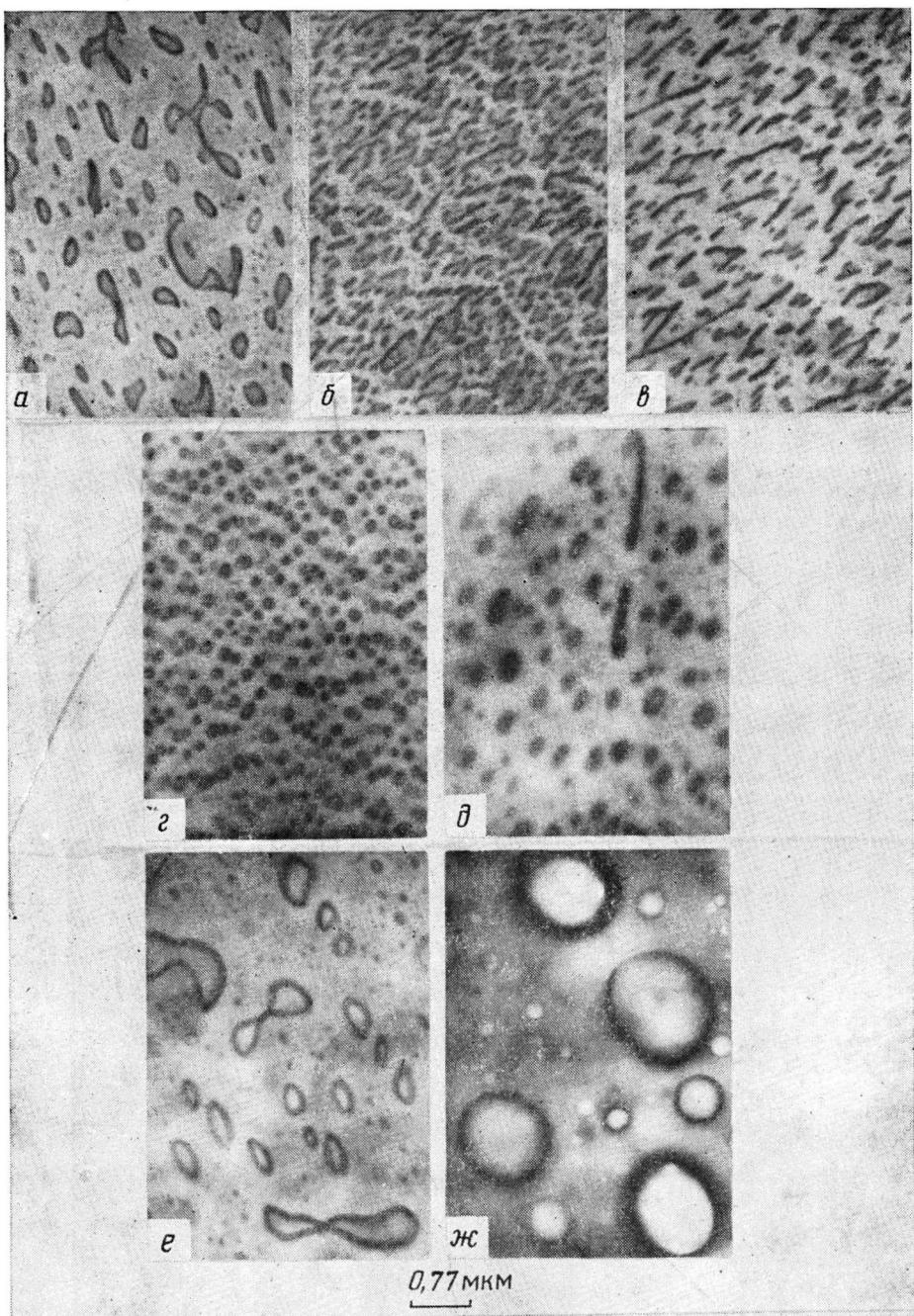


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смеси ПММА – ПВХ (полученной смещением в расплаве), непластифицированной (а) и содержащей 10 (б) и 30% ДБФ (в), 10 (г) и 30% ТХЭФ (д), 10 (е) и 30% ДОС (ж)

рах в соответствии с их термодинамическим средством: чем выше средство, тем большая часть пластификатора содержится в данном полимере. ДБФ, являющийся термодинамически хорошим пластификатором обоих полимеров, более равномерно распределен в них по сравнению с ТХЭФ, который в соответствии с термодинамическим средством поглощается в основном фазой ПММА.

Средство пластификаторов к полимерам оказывает также существенное влияние на характер фазовой структуры смесей, что видно из рис. 3, и значений удельных поверхностей, приведенных в таблице.

Термодинамически хороший пластификатор обоих полимеров ДБФ способствует лучшему диспергированию системы, степень дисперсности при этом увеличивается в тем большей степени, чем больше пластификатора содержится в смеси. ДОС, яв-

ляющийся селективным пластификатором ПВХ, значительно уменьшает степень дисперсности системы.

В промежуточном случае – при пластификации смеси ТХЭФ – степень дисперсности изменяется очень незначительно по сравнению со смесью, не содержащей пластификаторов.

Различное распределение пластификаторов между фазами ПММА и ПВХ и их влияние на степень дисперсности связано с термодинамической устойчивостью пластифицированных систем, что следует из рис. 2. Так, для непластифицированной смеси кривая зависимости энергии Гиббса смешения полимеров от состава лежит в отрицательной области  $\Delta g_x$  и имеет выпуклый участок, для которого  $\partial^2 g / \partial \omega_x^2 < 0$ , т. е. в этой области составов должно произойти фазовое разделение. Однако вследствие большой вязкости системы макрорасслаивания не происходит, и двухфазная система находится в метастабильном равновесии [8].

Добавление пластификатора ДБФ, хорошо взаимодействующего с обоими полимерами, как и в случае систем полимер – полимер – растворитель [9, 10], способствует улучшению взаимной растворимости компонентов [11], и это приводит к образованию более термодинамически устойчивой системы (кривая 2). В противоположность этому добавление селективного пластификатора ДОС, взаимодействующего только с одним из полимеров (ПВХ), приводит к ухудшению взаимодействия ПВХ с ПММА. Система становится термодинамически неустойчивой. Аналогичным образом ведет себя ТХЭФ, который практически является селективным пластификатором относительно ПММА. Введение его в смесь приводит к положительным значениям  $\Delta g_x$  (5,9 Дж/г при 10% и 8,4 Дж/г при 40%).

Изменение термодинамической совместимости пластифицированных полимеров друг с другом приводят к изменению степени дисперсности смесей: улучшение совместимости ПВХ с ПММА в присутствии ДБФ приводит к увеличению степени дисперсности компонентов. При ухудшении термодинамической совместимости ПММА и ПВХ в присутствии ДОС компоненты диспергируются хуже, и степень дисперсности уменьшается (рис. 3).

Представленные в работе данные свидетельствуют о существенном влиянии природы пластификатора на степень дисперсности полимерных смесей. Высокодисперсные композиции полимер – полимер можно получить при введении в них пластификатора, являющегося хорошим растворителем обоих компонентов полимерной смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 261.
2. Адамова Л. В., Агеева В. А., Разинская И. Н., Тагер А. А., Штаркман Б. П. Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 5, с. 926.
3. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 24, № 8, с. 1860.
4. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978. 534 с.
5. Couchman P. R., Karasz F. E. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 6, p. 1037.
6. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. 3-е изд. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
7. Разинская И. Н., Батуева Л. И., Штаркман Б. П. Коллоид. журн., 1974, т. 36, № 2, с. 291.
8. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
9. Zeman L., Patterson D. Macromolecules, 1972, v. 5, № 4, p. 513.
10. Hsu C. C., Prausnitz J. M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 3, p. 320.
11. Финдей А. Правило фаз и его применение. М.: ГНТИ, 1932. 304 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
6.XI.1984

Научно-исследовательский институт химии  
и технологий полимеров им. В. А. Карагина

#### THERMODYNAMIC AFFINITY OF COMPONENTS AND PHASE STRUCTURE OF PLASTICIZED POLYMETHYL METHACRYLATE – POLYVINYL CHLORIDE BLENDS

Razinskaya I. N., Adamova L. V., Izvozchikova V. A.,  
Batueva L. I., Tager A. A., Shtarkman B. P.

#### Summary

The influence of thermodynamic affinity of plasticizers to PMMA and PVC on their distribution between polymer phases, degree of dispersity of blends and thermodynamic stability of plasticized systems has been studied. Plasticizers are shown to be distributed in polymers according to their thermodynamic affinity. Addition of the selective plasticizer results in the loss of thermodynamic stability of the system and decrease of dispersity of polymers.