

зистатических испытаниях [7]. Отметим также, что по абсолютной величине E_0 близок к модулю упругости ПММА, определенному в работе [8] по упругому отскоку в начале силовой диаграммы (который также можно назвать «начальным» модулем). Таким образом, на величину модуля упругости в ударных испытаниях определяющее влияние оказывает ангармонизм межмолекулярных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowden P. B., Paha S. A. Phil. Mag., 1974, v. 29, № 1, p. 149.
2. Kisbenyi M., Birch M. W., Hodgkinson J. M., Williams J. G. Polymer, 1979, v. 20, № 10, p. 1289.
3. Lubert W., Rink M., Pavan A. J. Appl. Polymer Sci., 1976, v. 20, № 4, p. 1107.
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978, с. 230.
5. Birch M. W., Williams J. G. Internat. J. Fracture. 1978, v. 14, № 1, p. 69.
6. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 270.
7. Бессонов М. И., Рудаков А. П. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 7, с. 509.
8. Микитаев А. К., Козлов Г. В. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 1, с. 4.
9. Su-Dong Hong, Chung S. Y., Fedors R. F., Moacanin J. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 9, p. 1647.

Институт высокомолекулярных
связей при Кабардино-Балкарском
государственном университете

Поступила в редакцию
3.III.1986

УДК 541.64:539.3

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СОВМЕСТИМОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРОВ И СТЕПЕНЬ ИХ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПРИ ВВЕДЕНИИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Василенко О. И., Кривко М. С.

При создании полимерных материалов на основе гибридных матриц, в качестве которых могут быть использованы смеси линейных полимеров [1], возникает вопрос о взаимосвязи между условиями фазового расчленения компонентов и особенностями их взаимодействия с наполнителем. Как показали проведенные ранее исследования [2–4], введение наполнителя в смесь несовместимых аморфных полимеров приводит к повышению термодинамической устойчивости системы. При этом в определенной области составов смеси и содержаний наполнителя система становится термодинамически совместимой. Вместе с тем проблема подбора соответствующих полимерных пар и наполнителей не решена.

Поэтому цель настоящей работы — установление влияния наполнителей на изменение термодинамической устойчивости бинарных смесей кристаллизующихся полимеров и установление взаимосвязи между параметром термодинамического взаимодействия компонентов в расплаве со степенью кристалличности полимерных смесей, сформированных из таких расплавов. Для решения этой задачи методом обращенной газовой хроматографии были определены параметры термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса χ_{23} между компонентами в расплаве и степень кристалличности смесей, полученных охлаждением расплава от тех температур, при которых определены параметры термодинамического взаимодействия между компонентами расплавленных смесей.

Исследовали системы на основе промышленных полимеров ПЭВП – ПП и ПЭВП – ПОМ. Средневязкостные молекулярные массы равны для ПЭ $2,3 \cdot 10^5$, ПП $1,5 \cdot 10^5$, ПОМ $3,0 \cdot 10^4$. В качестве наполнителя был использован каолин. Смешение компонентов проводили механическим способом из мелкодисперсных порошков полимеров с добавлением наполнителя. Приготовленные смеси подвергали сушке в вакууме с последующим многократным прессованием при температуре плавления компонентов. Для проведения исследований на хроматографе полученные пленки размалывали на мельнице при температуре жидкого азота, отбирали фракции диаметром 200–250 мкм и смешивали со стеклянными шариками диаметром 250–500 мкм. Содержание наполнителя составляло 10 или 20 вес. %.

Параметры термодинамического взаимодействия рассчитывали по измеренным удерживаемым объемам за вычетом вкладов, вносимых адсорбией сорбатов инертной подложкой стеклянных шариков. Нами установлено, что в области температур, при которых рассчитывали значения параметров термодинамического взаимодействия, вклад в удерживаемый объем адсорбции на наполнитель практически отсутствовал, поэтому им пренебрегали. Приготовление образцов и определение параметров термодинамического взаимодействия осуществляли в расплаве.

Параметры термодинамического взаимодействия для смесей оценивали по упрощенной формуле [5]

$$\frac{\chi_{23}}{V_2} = \frac{1}{\varphi_2 \varphi_3 V_1} \left[\ln V_{gc} - \sum \varphi_i \ln V_{gi} + \sum \varphi_i \ln (w_2 v_2 + w_3 v_3) \right], \quad (1)$$

где V_{gc} и V_{gi} – удельный удерживаемый объем сорбата смесью полимеров и индивидуальными компонентами; w_2 , w_3 , φ_2 , φ_3 – весовые и объемные доли компонентов смеси; v_2 , v_3 – их удельные объемы; V_1 – мольный объем сорбата; V_2 – мольный объем одного из компонентов смеси. Кроме того, были рассчитаны параметры взаимодействия сорбата с индивидуальными компонентами как в чистом виде, так и в присутствии наполнителя. В этом случае параметр термодинамического взаимодействия рассчитывали по формуле

$$\chi_{12} = \ln \frac{273 R v_1}{V_{gi} V P_1} - \left(1 - \frac{V_1}{M_i v_i} \right) - \frac{P_1}{RT} (B_{11} - V_1), \quad (2)$$

где M_i – ММ одного из компонентов смеси; P_1 , V_1 , B_{11} – парциальное давление насыщенных паров, мольный объем и второй вариальный коэффициент сорбата при температуре колонки. Для определения степени кристалличности α использовали уравнение [6]

$$\alpha = \left[1 - \frac{V_g(B)}{V_g(A)} \right] \cdot 100\% \quad (3)$$

Использование этого уравнения возможно в том случае, когда наклоны зависимости логарифма удельного удерживаемого объема от обратной температуры ниже и выше температуры переходов одинаковы для данного состава смеси [6]. В нашем случае это условие соблюдалось.

Результаты расчетов параметров термодинамического взаимодействия χ_{12} , χ_{23} для исследованных систем, а также их степени кристалличности в зависимости от составов смеси и содержания наполнителя приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, при добавлении наполнителя к каждому полимеру в отдельности параметр термодинамического взаимодействия полимер – растворитель и степень кристалличности существенно уменьшаются с ростом содержания наполнителя. Это согласуется с полученными ранее данными и свидетельствует об уменьшении плотности упаковки в граничном слое [7–10].

Данные рис. 2 показывают, что исходные смеси ПЭ – ПП и ПЭ – ПОМ в расплаве в изученном интервале температур термодинамически несовместимы, так как $\chi_{23} > 0$. Отметим, что это системы с ВКТС, о чем свидетельствует уменьшение параметра χ_{23} с повышением температуры [11] (концентрационная зависимость χ_{23} при более высоких температурах здесь не представлена). При введении наполнителя в системы резко уменьшается параметр χ_{23} , а следовательно, увеличивается термодинамическая устойчивость смесей при одной и той же температуре. Как видно из рис. 2, а (кривая 2), при 435 К смесь, содержащая наполнитель, термодинамически устойчива в области небольших содержаний ПЭ (параметр $\chi_{23} < 0$), в то время как исходная смесь при этой же температуре

термодинамически неустойчива. Для смеси ПЭ – ПОМ (рис. 2, б) наблюдается уменьшение параметра χ_{23} в области небольших содержаний ПЭ (10–20 вес.%) при введении наполнителя по сравнению с исходной смесью.

Понижение параметра χ_{23} с увеличением содержания наполнителя в смеси можно объяснить образованием переходных слоев с более рыхлой структурой, что в свою очередь улучшает условия взаимодействия обоих компонентов, снижая χ_{23} и, следовательно, увеличивая термодинамическую устойчивость системы. Наблюдающееся небольшое повышение параметра χ_{23} в области 1–5%-ного содержания ПЭ в смеси ПЭ – ПОМ, по-видимому,

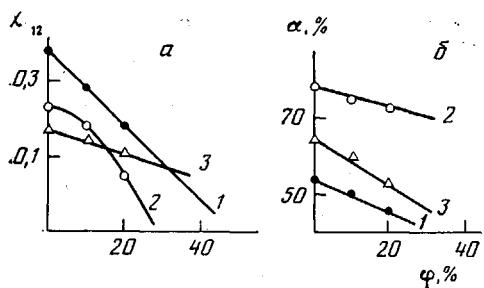


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость параметра χ_{12} термодинамического взаимодействия полимер – растворитель (а) и степени кристалличности α (б) от концентрации φ наполнителя для ПОМ (1), ПЭ (2) и ПП (3)

Рис. 2. Зависимость параметра χ_{23} термодинамического взаимодействия между компонентами (1, 2) и степени кристалличности α (3, 4) для смеси ПЭ – ПП (а) и для смеси ПЭ – ПОМ (б) от содержания ПП при 435 К (а) и для смеси ПЭ – ПОМ от содержания ПОМ при 454 К (б). Содержание наполнителя в смеси 0 (1, 3) и 20 вес. % (2, 4)

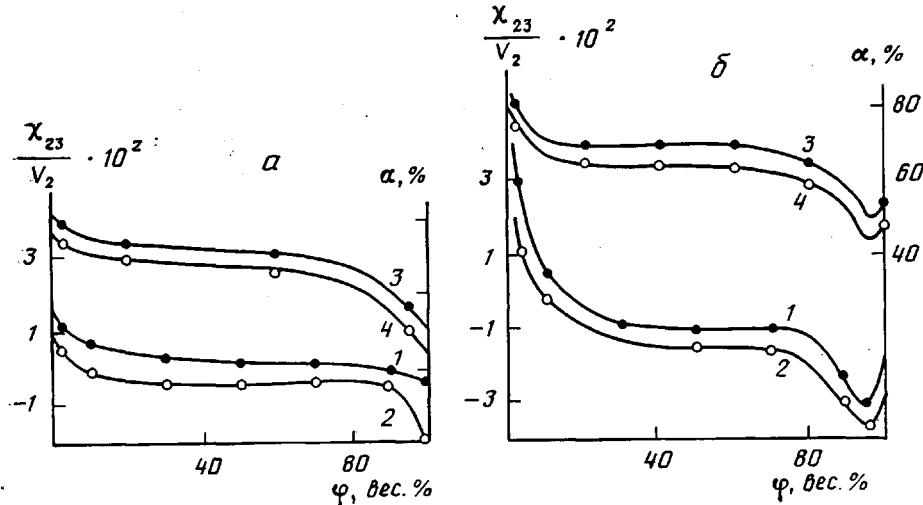


Рис. 2

связано с тем, что в данной области концентраций смеси при содержании наполнителя 20% происходит флокуляция его частиц, приводящая к уменьшению общей поверхности наполнителя, доступной для адсорбции высокомолекулярных фракций полимера. Следовательно, введение наполнителя в бинарную смесь кристаллизующихся полимеров, как и в случае смесей аморфных полимеров, приводит к повышению термодинамической устойчивости системы в области выше температуры плавления обоих компонентов.

Анализ изменения степени кристалличности исследованных систем позволил сделать вывод о том, что для систем ПЭ – ПП и ПЭ – ПОМ проявляется удивительная симбатность в характере изменения параметров термодинамического взаимодействия χ_{23} (определенных при температурах, от которых смеси охлаждали до комнатной температуры) и степе-

ни кристалличности смесей от состава. Максимуму χ_{23} отвечает максимум степени кристалличности и наоборот. Следовательно, если в расплаве смесь термодинамически менее устойчива, то степень кристалличности системы увеличивается. При повышении термодинамической устойчивости в расплаве степень кристалличности смеси при ее охлаждении уменьшается. Эти данные свидетельствуют о том, что при кристаллизации из расплава, где компоненты смеси термодинамически совместимы, при равных скоростях охлаждения фазовое расслоение заторможено, что ведет к понижению степени кристалличности системы [5, 10]. В случае, когда система в исходном состоянии термодинамически неустойчива, разделение на фазы за то же время идет более полно, вследствие чего повышается степень кристалличности [5, 10]. Действительно, для всех систем при формировании их из расплава, где компоненты термодинамически совместимы, следует ожидать понижения степени кристалличности. Причиной уменьшения степени кристалличности смесей, полученных из расплавов в условиях термодинамической совместимости компонентов, может быть резкое замедление кинетики фазового расслоения при охлаждении системы.

Из теории следует [12], что чем ниже температура (т. е. больше разность между температурой, соответствующей спинодали, и температурой, до которой система охлаждена), тем меньше размер доменов, образующихся при начале фазового расслоения. Следовательно, быстрое охлаждение системы может привести к ситуации, когда домены вообще не смогут образоваться, и получается структура переохлажденного расплава [13], причиной чего является большая вязкость системы. Мак-Мастер показал, что даже при температуре, близкой к температуре фазового разделения, прогревание пленок из смеси сополимера стирол-акрилонитрил с ПММА в течение 2 ч приводит к увеличению доменов лишь вдвое, т. е. в результате быстрого охлаждения расплава имеется возможность получить метастабильное состояние системы, которое может сохраняться очень долго. В этом случае такие системы могут рассматриваться как квазиравновесные [14], примером чему могут служить результаты исследования системы ПС – поливинилметиловый эфир [15]. Система, сформированная в условиях термодинамической совместимости компонентов, в определенных интервалах температур расслаивается на две фазы в течение недель и даже месяцев.

Эти закономерности характерны и для системы ПЭ – ПОМ. Действительно, небольшие добавки ПЭ к ПОМ (10–20 вес.%) приводят к резкому снижению параметра χ_{23} и степени кристалличности. Следовательно, наблюдается резкое торможение процесса кристаллизации ПОМ из расплава. Эти небольшие добавки ПЭ могут рассматриваться как стабилизаторы дисперсной фазы, возникающей при кристаллизации из расплава. Наблюданное незначительное увеличение степени кристалличности и параметра χ_{23} при содержании ПЭ в системе 1–5 вес.%, по-видимому, может быть связано с тем, что кристаллизация ПЭ происходит в присутствии уже сформированных частиц ПОМ, которые должны рассматриваться как твердый наполнитель. Поскольку из-за высокой вязкости системы частицы ПОМ не могут выделиться в самостоятельную сплошную фазу, они могут быть центрами кристаллизации (зародышами) по аналогии с обычными минеральными наполнителями [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Механика композит. матерпалаов, 1983, № 5, с. 771.
2. Шифрин В. В., Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 2, с. 269.
3. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Шифрин В. В. Докл. АН СССР, 1984, т. 276, № 2, с. 213.
4. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гудима Н. П., Храмова Т. С. Докл. АН УССР. Б, 1985, № 11, с. 44.

5. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д., Лашук А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2665.
6. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 234 с.
7. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 671.
8. Nesterov A. E., Lipatov Yu. S. Macromolecules, 1976, v. 8, № 6, p. 889.
9. Липатов Ю. С., Шифрин В. В., Демченко С. С., Бесклубенко Ю. Д., Привалко В. П. Докл. АН УССР. Б, 1984, № 8, с. 48.
10. Рымаренко Н. Л. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Киев: ИХВС АН УССР, 1984. 16 с.
11. McMaster L. P. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 760.
12. McMaster L. P. Macromolecules, 1974, v. 7, № 4, p. 254.
13. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С., Игнатова Т. Д. Докл. АН УССР. Б, 1975, № 3, с. 629.
14. Пригожин И., Дефей К. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966. 298 с.
15. Kwei T. K., Niski T., Roberts R. T. Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 667.
16. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
3.III.1986

УДК 541.64:542.952

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ИНГИБИТОРОВ

Иванов А. А.

Синергические эффекты при ингибиции радикальной полимеризации бинарными (в основном донорно-акцепторными) системами обусловлены главным образом высокой радикальной реакционноспособностью комплексов и других продуктов взаимодействия электронодонора, электроакцептора и радикалов роста [1–4]. При этом могут наблюдаться необычные кинетические закономерности, вплоть до превращения пероксида бензоила [5] или серной кислоты [6] в компоненты ингибирующей системы, а также появление областей критических концентраций ингибиторов или инициатора [7]. В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности полимеризации ММА в присутствии смесей антрапена (АЦ) с фентиазином (ФТ) и олигофентиазином (ОФТ) — продуктом окислительной дегидроконденсации ФТ.

ММА очищали от ингибитора и дважды перегоняли в токе азота. Инициатор — ДАК перекристаллизовывали из метанола, т. пл. 103°. ФТ и АЦ очищали возгонкой под вакуумом, т. пл. 180° и 216° соответственно. ОФТ с $\bar{M}_n=600$ получали окислительной дегидроконденсацией ФТ в расплаве при 200°. Кинетику полимеризации в растворе хлорбензола изучали дилатометрически при 60°, объемное соотношение MMA : хлорбензол = 1 : 1, концентрация ДАК $0,61 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На рисунке представлены зависимости индукционных периодов τ_i полимеризации MMA от концентрации ОФТ и АЦ при постоянной концентрации второго компонента смеси ОФТ — АЦ. Указанные зависимости имеют необычный экстремальный характер: синергические эффекты при увеличении концентрации ингибитора сверх оптимального значения резко уменьшаются.

Поскольку в отсутствие инициатора полимеризация в этих системах не протекает, т. е. смесь ОФТ — АЦ не инициирует полимеризацию, можно предположить, что причиной снижения τ_i после максимума является либо регенерация цепи ингибиторными радикалами, либо аномально