

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ВЯЗКОУПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МОРФОЛОГИЮ

Алигулиев Р. М., Оганян В. А., Хитеева Д. М.

В последнее время большое внимание исследователей привлекают полиолефиновые композиции на основе пластомеров и эластомеров [1–3] с широким диапазоном ценных свойств. В частности, интенсивное развитие получило направление по созданию новых композиций, обладающих свойствами термоэластопластов [2]. В отличие от широко распространенных стиролсодержащих термоэластопластов для полиолефиновых композиций, полученных путем совмещения СКЭП с кристаллическими полиолефинами (ПЭ, ПП), характерны исключительная стойкость к действию агрессивных сред, отличные диэлектрические свойства и, наконец, низкая стоимость [2]. Совокупность свойств, проявляемых указанными композициями, в первую очередь определяется составом и морфологией полимерных смесей.

Однако морфологические особенности структуры термоэластопластов и их влияние на формирование свойств композиций, в том числе на вязкоупругие характеристики, изучены недостаточно, что создает определенные трудности для широкого использования этих материалов в технике. Поскольку вязкоупругие характеристики гетерогенных полимерных композиций непосредственно связаны с их структурой, соответствующие изменения упругих характеристик, в частности модуля упругости, могут быть использованы для оценки морфологических особенностей материала [4]. Представленные в настоящей работе результаты анализа существующих теоретических зависимостей модулей упругости от состава и фазовой морфологии композиций приведены для систем ПЭ+СКЭП и ПП+СКЭП, полученных в строго идентичных условиях и различающихся между собой лишь соотношением исходных компонентов. Для этих же систем проведено сопоставление изученной методом электронной микроскопии фазовой морфологии с эквивалентными физическими моделями, лежащими в основе примененных теоретических зависимостей.

Содержание пропилена в составе эластомера, по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, составило 32 мол. %. Вязкость по Муни (100°, 4 мин) 74 ед. ПЭВП получен в режиме среднего давления в присутствии окисных катализаторов. Степень кристалличности 75 %, индекс расплава 5 г/10 мин. Изотактический ПП характеризовался степенью кристалличности 68 % и индексом расплава 2,6 г/10 мин.

Полимерные композиции получали смешением полимерных компонентов при 190° в режиме динамической вулканизации по методике [3]. Динамические характеристики измеряли согласно работе [4]. Электронно-микроскопические исследования морфологии полученных композиций проводились на приборе «Гесла BS-405» с использованием метода препарирования образцов в кислородной плазме. Для анализа возможных структурных состояний полиолефиновых композиций СКЭП+ПЭВП и СКЭП+ПП из большого количества предложенных математических зависимостей модуля упругости от состава были выбраны лишь имевшие ясное физическое обоснование для конкретного морфологического состояния и получившие широкое применение на практике.

Так, использовали теоретические зависимости, выведенные для двухфазных композиций.

Для морфологии типа «матрица со сферическими включениями дисперсной фазы»

$$E = E_1 (1 + 2.5\varphi_2 + 14\varphi_2) \quad (1)$$

Для структуры с эллипсоидными включениями дисперсной фазы с максимальной гексагональной упаковкой

$$\ln(E/E_1) = K_E \varphi_2 / \left(1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_m}\right) \quad (2)$$

Для структур со взаимными непрерывными фазами обоих компонентов

$$E^{1/5} = E_1^{1/5} \varphi_1 + E_2^{1/5} \varphi_2 \quad (3)$$

Эмпирическая формула (предложена в работе [3])

$$E = \varphi_2^n (n\varphi_1 + 1) (E_{\text{в}} - E_{\text{н}}) + E_{\text{н}} \quad (4)$$

Выведенная нами зависимость

$$E = E_1 + E_2 \varphi_2^n, \quad (5)$$

примененная успешно для полиолефиновых композиций на основе СКЭП и кристаллического полимера.

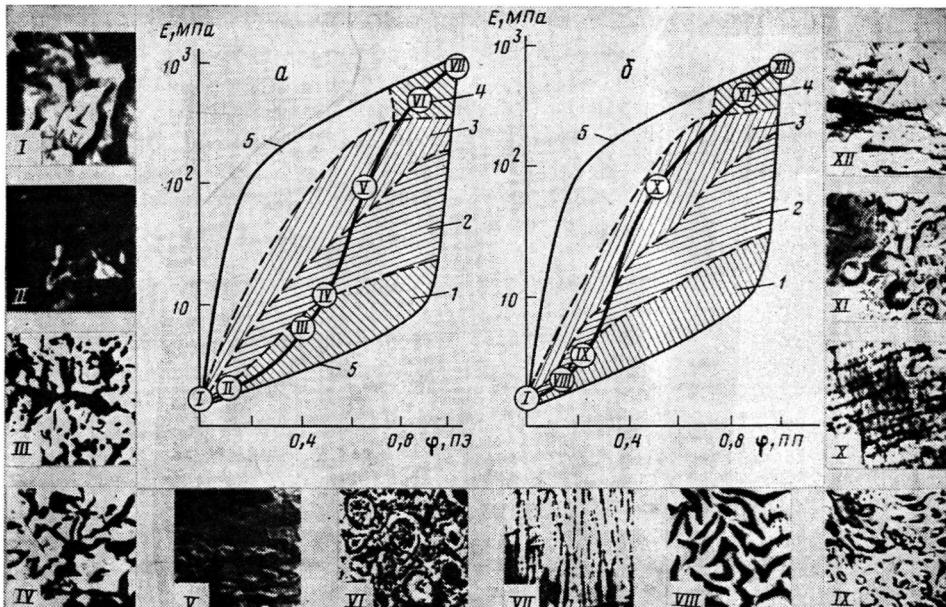


Рис. 1. Влияние объемной доли термопластического компонента φ на морфологические особенности полимерных смесей СКЭП+ПЭВП (а) и СКЭП+ПП (б) и границы применимости уравнений (1) (I), (2) (II), (3) (III), (5) (IV); 4 – экспериментальные данные. Электронные микрофотографии относятся к точкам на рисунке: I, II, VIII, IX ($\times 12\,000$), III, VI, VII, X, XII ($\times 17\,000$); IV, V ($\times 23\,000$)

На рис. 1 представлены рассчитанные области существования указанных морфологических состояний для исследованных композиций при широком варьировании состава. Там же нанесены экспериментально определенные значения модулей упругости для композиций конкретного состава и представлены микрофотографии структуры, полученные методом электронной микроскопии. Как видно, в полиолефиновых композициях реализуются все типы структур, положенных в основу физических моделей, для которых выведены зависимости. Однако интервалы переходов от структуры одного типа к другому зависят от специфики выбранного кристаллического полиолефина. Так, при содержании жесткой фазы (ПП) до 20 об. % включительно экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с расчетами для структур типа I, описываемых уравнением (1). При возрастании объемной доли ПП до 30 об. %, исходя из уравнения (2), имеет место состояние максимальной упаковки дисперсной фазы (область II), причем домены принимают эллипсоидную форму. Динамические свойства исследуемой системы, содержащей выше 30 об. % ПП, описываются уравнением (3), что соответствует модели взаимопроникающих структур (область III). Увеличение объемной доли ПП в матрице СКЭП выше 80% приводит к инвертированной структуре типа I,

где непрерывной фазой уже является ПП, и в ней диспергированы сферические домены СКЭП.

Для подтверждения структурно-морфологического состояния полимерных композиций был привлечен метод релаксационной спектрометрии, позволивший выявить существенные различия в их поведении в механических силовых полях. На рис. 2 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ механических потерь при частоте 1 Гц для композиций СКЭП+ПЭВП и СКЭП+ПП, характеризующихся конкретными типами морфологических структур. Для сравнения даны спектры внутреннего трения исходных компонентов композиций, полученных при тех же частотах деформирования.

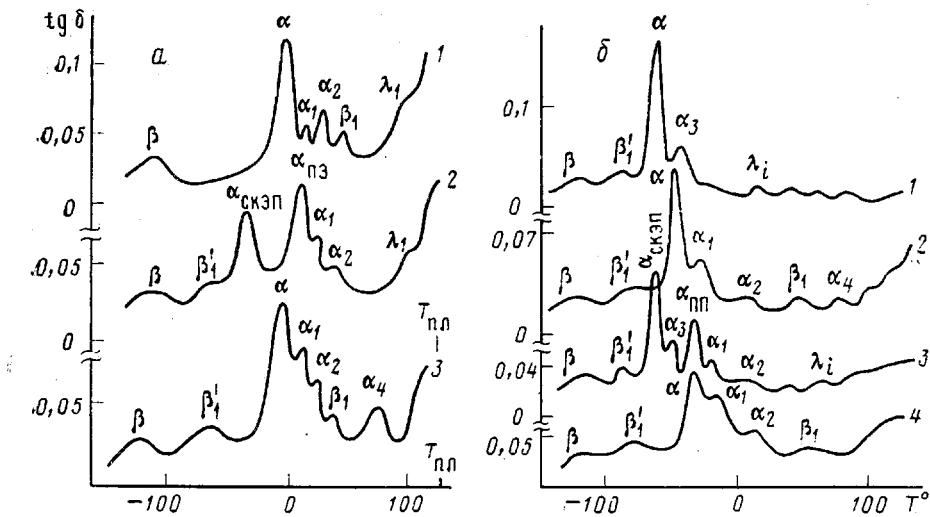


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ при частоте 10 Гц. а: 1 – ПЭВП, 2, 3 – его композиции со СКЭП, содержащие 25 (2) и 40% эластомера (3); б: 1 – СКЭП, 4 – ПП, 2, 3 – композиции СКЭП+ПП, содержащие 50 (2) и 30% эластомера (3)

Приведенные кривые отчетливо свидетельствуют о том, что в области β -релаксационного перехода морфологические превращения не сказываются столь существенно: по температурному положению β -переход в композитах не отличается от наблюдавшихся в исходных полимерах, поскольку β -переход имеет ту же природу, что и в исходных полимерах – это мелкомасштабная подвижность нескольких групп CH_2 в основной части аморфной фазы [8]. Однако непропорциональное изменение количества релаксаторов в этом процессе для композиций с взаимопроникающими сетками связано, по-видимому, с дефектами, образующимися вследствие слабого искажения решетки и понижающими потенциальный барьер процесса переориентации цепей [9].

Природа мелкомасштабных β_1 - и β'_1 -переходов интерпретирована в работах [10, 11]. Их присутствие в спектрах внутреннего трения объясняется наличием самостоятельных зон эластомера и пластомера для двухкомпонентной композиции с морфологией типа матрица – сфера. Для композиций с взаимопроникающими цепями наблюдается усиление интенсивности β'_1 -перехода и его уширение за счет усиления молекулярного контакта различных участков цепей аморфной фазы с кристаллической составляющей композита.

Проявлением сложности структурно-морфологического строения композитов является резко изменяющаяся область α -релаксации. Ранее нами была показана множественность процессов сегментальной подвижности в ПЭВП [12], ПП [13] и СКЭП [14], возникающая вследствие различий

энергетического состояния сегментов в различных морфологических подуровнях структуры. В композитах с превалирующим количеством пластиомера наблюдаем достаточно четкую картину спектров внутреннего трения как ПЭВП, так и ПП. При значительном преобладании СКЭП имеет место характерная для последнего температурная зависимость $\text{tg } \delta$, однако в ней добавляется типичный α -переход исходного полимера значительно меньшей интенсивности, чем α -переход в эластомере. В то же время в композитах с взаимопроникающими цепями исчезают оба пика сегментальной подвижности в дискретных структурах СКЭП и термопласта и появляется новый α -переход, температурное положение которого находится в промежуточной области. Местоположение максимума пика потерь для композитов с указанным типом структур, как было описано в работе [15], является функцией весовых долей компонентов в полимерных смесях и удовлетворительно описывается в интервалах существования взаимопроникающих структур зависимостью

$$\frac{1}{T_\alpha} = \left(\frac{\omega_1}{T_{\alpha 1}} + \frac{B\omega_2}{T_{\alpha 2}} \right),$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли компонентов 1 и 2, B — коэффициент, величина которого близка к единице.

Подобная зависимость довольно реально отражает существование структуры с взаимопроникающими цепями и подтверждает наличие более тесного взаимодействия сегментов различных макроцепей, находящихся в аморфной фазе, нежели это могло иметь место в случае морфологии иного типа.

В отличие от теоретических зависимостей (1)–(3) эмпирические зависимости (4) и (5) позволяют описать динамические характеристики полиолефиновых термоэластопластов во всем интервале соотношений полимерных компонентов, при этом эмпирический коэффициент n в случае композиций ПП+СКЭП принимает значение 3,2. Однако следует подчеркнуть, что этот коэффициент лишен физического содержания, что снижает информационную ценность данного подхода к установлению связи между структурными особенностями исследованных полимерных систем и их реофизическими характеристиками, хотя важность этого вопроса неоспорима.

Таким образом, модельные представления, лежащие в основе математических зависимостей, подтверждаются данными электронной микроскопии и релаксационной спектрометрии, что позволяет судить о наличии корреляционных зависимостей между морфологией и вязкоупругими характеристиками исследованных полиолефиновых композиций.

ЛИТЕРАТУРА

- Ношай А., Мак-Грат Д. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 233 с.
- Вострякова Н. В., Галил-оглы Ф. А. Свойства и применение термоэластопластов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. 36 с.
- Пол Д., Ньюман С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981. 540 с.
- Дики Р. А. В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы/Под ред. Ричардсона М. М.: Химия, 1980. С. 147.
- Сейдов Н. М. Новые синтетические науки на основе этилена и олефинов. Баку: Элм, 1981. 234 с.
- Алигулиев Р. М., Алиев Г. М., Хитеева Д. М., Ахундова Ф. А., Мамедов А. А. Докл. АН АзССР, 1981, т. 37, № 4, с. 49.
- Кулезнев В. Н. Полимерные смеси. М.: Химия, 1981. 220 с.
- Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. 440 с.
- Алигулиев Р. М. Азерб. хим. журн., 1981, № 5, с. 121.
- Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Оганян В. А. В кн.: Тр. ВНИИОлефин: Полиолефины. Получение, модификация, переработка и применение. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981, с. 53.
- Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
- Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 23, № 9, с. 2003.

13. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1236.
14. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М., Ботуров К. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2355.
15. Khiteyeva D. M., Aligulyev R. M., Oganyan V. A., Ivanova A. K., Akhundova P. A. In: Structure and Properties. IUPAC MACRO'83. Bucharest, 1983, p. 273.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
4.II.1986.

УДК 541.(64+127):547.39

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К АЛЬГИНАТУ НАТРИЯ

Кисленко В. Н., Берлин Ад. А.

Стабильные водные дисперсии, полученные радикальной прививочной полимеризацией акриловых мономеров к альгинату натрия, предложено использовать в качестве пленкообразователей для отделки волокнистых материалов [1], стабилизаторов бурильных жидкостей [2] и для других целей. Прививкой акрилонитрила к альгинату кальция получены прочные, устойчивые к действию органических растворителей, разбавленных кислот и щелочей, биостойкие, не мнущиеся волокна [3]. В связи с этим актуально изучение кинетики привитой полимеризации метилакрилата (МА) к альгинату натрия в водной среде. Имеющиеся литературные сведения по этому вопросу явно недостаточны: дилатометрическими исследованиями установлена лишь общая скорость процесса привитой полимеризации МА к альгинату при низких концентрациях реагирующих веществ, найдены эффективная энергия активации и частные порядки реакции без их теоретического обоснования [4].

Настоящее исследование предпринято с целью изучения кинетики радикальной привитой полимеризации МА к альгинату натрия, инициированной персульфатом аммония.

Привитую полимеризацию проводили в атмосфере аргона при 55–70° ($\pm 0,1^\circ$), pH 7,5, концентрации мономера 0,23–0,93 моль/л, персульфата 2,2–8,8 ммоль/л, альгината 2,5–30 г/л в стеклянном реакторе по методике [5]. Использовали альгинат натрия с $M=21,3 \cdot 10^3$, очищенный переосаждением из водного раствора подкисленным соляной кислотой ацетоном. МА очищали по методике [6] и дважды перегоняли в инертной атмосфере, персульфат аммония был перекристаллизован из воды.

По кинетическим кривым изменения конверсии мономера S определяли общую скорость полимеризации, причем конверсию МА находили гравиметрически (взвешиванием сухого остатка в пробах, отобранных из реактора через определенные промежутки времени). Скорость собственно прививки устанавливали по кинетическим зависимостям от времени произведения конверсии на эффективность прививки S_0 . Эффективность прививки b , представляющую собой долю привитого полиакрилата от массы заполимеризованного мономера, определяли по результатам исчерпывающей экстракции гомополимера МА из пленки привитого сополимеризата ацетоном в аппарате Сокслета.

Как видно из кривых рис. 1, общая скорость полимеризации МА и скорость собственно прививки его к альгинату натрия на начальных участках практически постоянны.

Порядок общей реакции полимеризации, найденный методом начальных скоростей, оказался близок к единице по мономеру и к нулю по альгинату, а по инициатору изменялся от нуля (при концентрации альгината ниже 10 г/л) до $1/2$ при концентрации последнего 20 г/л и выше. При этом порядок собственно прививки равен $1/2$ по персульфату, а по мономеру и исходному полимеру изменялся в пределах от нуля до единицы в зависимости от концентрации. Эффективная энергия активации общего процесса