

© 1991 г. В. Н. Носкова, Г. П. Белов, Г. И. Давыдова,
Л. Н. Распопов, П. Е. Матковский

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕН-ПОЛИАЦЕТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

Полимер-полимерные композиции, включающие ПЭВП и полиацетилен, получены сусpenзионной или газофазной полимеризацией одного из мономеров на поверхности частиц другого заранее синтезированного полимера. Аналогично синтезированы и тройные композиции, включающие каолин и боксит. В насcentном состоянии получаемые композиции представляют собой порошкообразные продукты с высокой степенью гомогенизации компонентов. Они содержат парамагнитные частицы – 10^{19} – 10^{20} спин/г полиацетилена в композите. Методами термогравиметрии и ДСК установлено, что при нагревании на воздухе композиции присоединяют кислород и термозаиваются.

Полиацетилен является одним из интереснейших представителей класса полимерных сопряженных систем. Большие возможности практического использования полиацетилена не нашли до сих пор широкого применения. Основным препятствием этого является нестабильность полиацетилена к кислороду, влаге, высокой температуре.

В последние годы интерес к полимерным сопряженным системам возрос [1–3]. Интенсивно и многосторонне изучают методы синтеза представителей данного класса, их структуру и свойства, способы повышения проводимости путем допирования, исследуют возможности стабилизации и улучшения перерабатываемости материалов.

Существует несколько способов преодоления указанных выше недостатков, например сополимеризация, создание гибридных структур. Одним из наиболее перспективных является способ введения полиацетилена в смеси с другими полимерами [4–6], которые проявляют большую устойчивость в условиях окружающей среды.

Цель настоящей работы – получение, изучение структуры и некоторых свойств композиций полиацетилена с полиэтиленом. Выбор полиэтилена в качестве термопластичной матрицы для полиацетилена обусловлен его высокими деформационно-прочностными свойствами и сродством к полиацетилену.

Полиэтилен-полиацетиленовые композиты (ПЭ – ПАЦК) получали следующим образом: в реактор загружали порошкообразный ПЭВП (эквивалентный диаметр частиц 0,14–0,315 и 0,315–0,63 мм), дибутиловый эфир (ДБЭ), раствор тетрабутоксида титана (ТБТ) в ДБЭ, дегазировали содержимое реактора, устанавливали заданную температуру. Сусpenзию ПЭВП в ДБЭ насыщали при перемешивании ацетиленом при заданном давлении и после этого вводили в реактор раствор триэтил- или триизобутилалюминия (ТЭА или ТИБА) в ДБЭ. Полимеризацию проводили при интенсивном перемешивании в изотермических и изобарических условиях. Давление в реакторе по мере расходования ацетилена в ходе полимеризации поддерживали периодической подачей его из стеклянной мерной емкости.

Наряду с этим ПЭ – ПАЦК получали также методом газофазной полимеризации ацетилена в порошкообразной ПЭ-матрице, содержащей заранее иммобилизованный в объеме частиц ПЭ катализатор ТБТ – ТЭА. Методика получения ПЭ – ПАЦК газофазным способом описана в работах [4, 7, 8]. Такими же способами синтезировали и трехкомпонентные композиты, включающие ПЭ, ПАЦ и каолин или боксит. Обычно полимеризацию ацетилена проводили в присутствии ПЭ, наполненного указанными минеральными наполнителями.

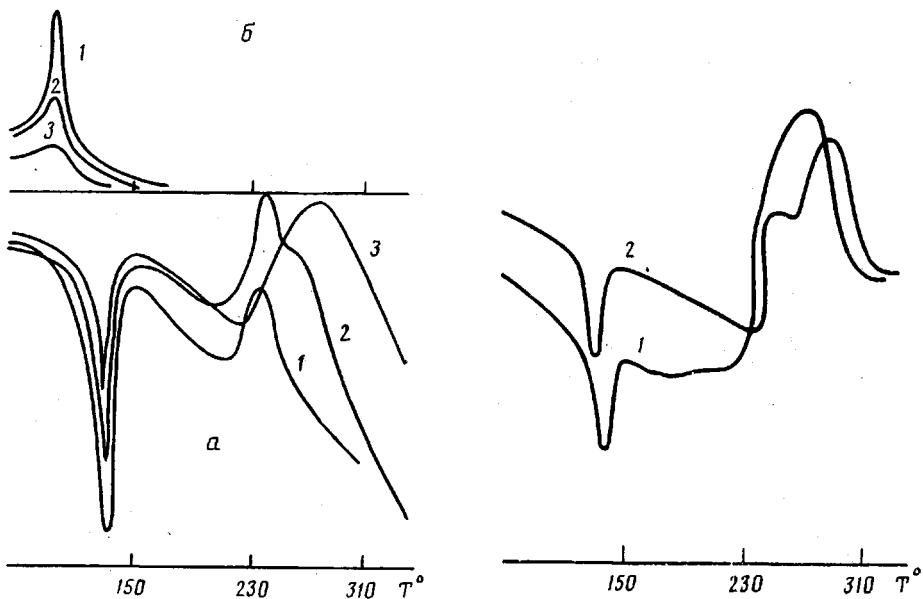


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Влияние способа получения и состава полимер-полимерных композиций, включающих ПЭ и полиакриламид на вид их термограмм в режиме нагревание (а) – охлаждение (б): 1, 2 – композиции ПАЦ на ПЭ (7–5 мас.% ПАЦ, 2 – 95% ПАЦ), 3 – композиция ПЭ на ПАЦ (28,6 мас.% ПЭ)

Рис. 2. Вид термограмм трехкомпонентных композиций: 1 – ПАЦ на ПЭ-бокситовой композиции (6 мас.% ПАЦ, 42 мас.% ПЭ, 52 мас.% боксита); 2 – ПАЦ на ПЭ-каолиновой композиции (5,7 мас.% ПАЦ, 44 мас.% ПЭ, 50,3 мас.% каолина)

После завершения реакции катализатор разрушали этианолом, полученные продукты отмывали этианолом от компонентов катализатора и сушили в вакууме при 50–60°.

Строение ПЭ – ПАЦК изучали методами ЭПР, ДСК, термогравиметрии. Спектры ЭПР ПЭ – ПАЦК снимали на спектрометре ЭПР-2 (КБ ИХФ АН СССР). В качестве эталона сравнения при количественном определении содержания парамагнитных частиц использовали дифенилпикрилгидразил.

Удельную теплоту плавления, температуру плавления, кристалличность, а также температурный интервал и теплоту термозашивки ПЭ – ПАЦК определяли методом ДСК на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М. При этом использовали навески композитов 10 ± 1 мг, скорость нагревания 16 град/мин.

Термогравиметрический анализ композитов проводили на дериватографе Q-1500Д с навесками 90 мг в специальных кварцевых тиглях на воздухе и в инертной атмосфере при скорости нагревания 10 град/мин.

Синтетические композиционные материалы представляют собой порошкообразные продукты. Оптико-микроскопические исследования при 30-кратном увеличении показали, что наиболее однородными по распределению полимера являются композиты ПАЦ – ПЭ – каолин и ПАЦ – ПЭ – боксит. В случае ПЭ – ПАЦК в насcentном состоянии просматривается частичное проникновение одного полимера в другой.

Методом ЭПР установлено, что ПЭ – ПАЦК проявляют парамагнетизм и содержат парамагнитные частицы в количестве 10^{19} – 10^{20} спин/г ПАЦ в композите.

Данные ДСК свидетельствуют о том, что при нагревании ПЭ – ПАЦК наблюдается не только эндотермический эффект, обусловленный плав-

Влияние способа получения и состава полиацетилен – полиэтиленовых композиций на температуры и энталпии плавления, сшивания и кристаллизации композитов

Опыт, №	Состав композита, мас. %			$T_{\text{пл}}$	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$T_{\text{сш}}^{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{сш}}$, Дж/г	$\Delta H_{\text{кр.}}, \text{Дж/г}$
	ПАЦ	ПЭ	наполнитель					
1	5	95	0	134	134,5	245	284,8	57,4
2	9,5	90,5	0	134	150,8	241	202,0	98,0
3	71,4	28,6	0	136	127,0	261	341,9	13,8
4	6,0	42,0	52,0	140	120,2	272	1019,8	–
5	5,7	44,0	50,3	135	145,4	292	683,8	–

Примечание. Опыт 1, 2 — ПАЦ на ПЭ; 3 — ПЭ на ПАЦ; 4 — ПАЦ на ПЭ-бокситовой композиции; 5 — ПАЦ на ПЭ-каолиновой композиции; $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{сш}}$, $\Delta H_{\text{кр.}}$ — энталпии плавления, сшивания и кристаллизации.

лением кристаллитов ПЭ, но и большой экзотермический эффект в области температур 230–280° (рис. 1). Замечено, что с повышением содержания ПАЦ в композите энталпия плавления ПЭ уменьшается. Наличие экзотермического эффекта на кривых ДСК обусловлено сшиванием материала. С повышением содержания ПАЦ в композите энталпия сшивания заметно возрастает, при этом повышается и температура сшивания. Вследствие протекания процесса сшивания энталпия кристаллизации ПЭ при охлаждении понижается (таблица).

Наполнители (каолин и боксит) существенно влияют как на температуру, так и на энталпию плавления, сшивания и кристаллизации. Из рис. 2 и таблицы видно, что ПЭ в ПАЦ — ПЭ — каолин, а особенно в ПАЦ — ПЭ — боксит плавится при более высоких температурах, чем ненаполненный ПЭ. Под действием наполнителей температура и энталпия сшивания существенно возрастают. При охлаждении рассматриваемых композитов экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией ПЭ, не наблюдается (таблица). Все это свидетельствует о том, что в процессе термообработки композитов происходит сшивание ПЭ и что в этом процессе участвуют наполнители. Очевидно, высокой степени сшивания ПЭ в рассматриваемых синтетических композитах благоприятствует высокий уровень гомогенизации компонентов.

Изучение ИК-спектров композитов показало, что они представляют собой суперпозицию ИК-спектров ПЭ и ПАЦ. В ИК-спектре ПАЦ существует ярко выраженная полоса 1020–1050 см⁻¹, определяемая вне плоскостными деформационными колебаниями С—Н в двойных связях *транс*-конфигурации, а также слабо выраженная полоса 670–700 см⁻¹, наличие которой обусловлено вне плоскостными деформационными колебаниями С—Н в двойной связи *цикло*-конфигурации. Интенсивность полосы 1020–1050 см⁻¹ намного выше, чем полосы 670–700 см⁻¹. Это указывает на то, что ПАЦ в ПЭ — ПАЦК находится в *транс*-форме.

Процесс сшивания композитов исследовали методом термогравиметрии. Установлено, что при термообработке на воздухе масса композита возрастает на 1–1,5% по сравнению с исходной. В соответствии с литературными данными [9] присоединение кислорода воздуха к ПАЦ происходит преимущественно по двойным связям *транс*-конфигурации и приводит, видимо, к образованию пероксидов.

Ключевой стадией механизма термозашивки композитов ПАЦ — ПЭ является стадия инициирования. В рассматриваемом случае инициирование может происходить при распаде пероксидных групп, возникающих при хранении и термообработке композитов на воздухе, а также в результате термоактивации присутствующих в композите стабильных при обычных условиях парамагнитных фрагментов макромолекул ПАЦ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что исходные реакционноспособные и термозащитные полимер-полимерные композиционные материалы на основе ПЭ и ПАЦ представляют собой новый перспективный материал, который характеризуется повышенной реакционной способностью и повышенной термостойкостью, что позволяет расширить области применения ПЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новосельская И. Л., Рахматкариева Д. А., Адоньева Г. А. Электропроводящие материалы на основе полиакрилена. Патентная ситуация. Ташкент, 1989.
2. Лопырев В. А., Мячина Г. Ф., Шевалеевский О. И., Хидекель М. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2019.
3. Симон Ж., Андре Ж. Ж. Молекулярные полупроводники. М., 1988. 344 с.
4. Galvin M. E., Wnek G. E. // Polymer. 1982. V. 23. № 4. P. 795.
5. Galvin M. E., Wnek G. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21. № 11. P. 2727.
6. Sasakide H. // Polymer Appl. 1984. V. 33. № 11. P. 535.
7. Galvin M. E., Wnek G. E. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1982. V. 23. № 1. P. 99.
8. Lee K. I., Jopson H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1983. V. 4. № 6. S. 375.
9. Магнишян А. А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 656.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.01.91

УДК 541.64:539.2:546.47:547.458.81

© 1991 г. Д. Д. Гриншпан, Т. Д. Бильдюкович, Т. А. Савицкая,
Л. Г. Лущик

ОБРАЗОВАНИЕ СФЕРОЛИТНЫХ СТРУКТУР В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗА — ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ В ХЛОРИДЕ ЦИНКА

В смесях целлюлоза — ПАН обнаружены сферолитоподобные образования разной степени совершенства вплоть до 90%-ного содержания ПАН. Формирование таких образований может служить указанием на несовместимость данной полимерной пары в водном растворе хлорида цинка.

Известно [1], что в растворах целлюлозы (Ц) в хлориде цинка возникают сферолитные образования, которые с течением времени разрастаются. В растворах ПАН подобные структуры в аналогичных условиях не образуются. Представляло интерес исследовать структурообразование в растворах смесей Ц с ПАН в 65%-ном растворе хлорида цинка в зависимости от соотношения компонентов и времени хранения растворов. Для этого приготовленный смешанный раствор поместили между поверхностями двух стекол, зазоры между которыми тщательно парафинировали; наблюдение за растворами в поляризованном свете проводили с помощью микроскопа марки «Amplival» ($\times 25$).

Оказалось, что при добавлении ПАН к Ц сферолитоподобные образования разной степени совершенства наблюдаются вплоть до 90%-ного содержания ПАН в смеси. Однако если для смесей Ц — ПАН состава 90 : 10; 70 : 30; 50 : 50 в тонком слое раствора сферолиты наблюдаются уже на следующий день после его приготовления, то для смесей состава 30 : 70 и 10 : 90 — только на третий и десятые сутки соответственно. Количество сферолитных образований уменьшается по мере возрастания