

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1961

О СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ ПРОДУКТА СОВМЕСТНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И САЖИ

*В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлева,
В. П. Шибаев*

С целью повышения физико-механических показателей полимерных продуктов на практике широко применяется введение в них различных наполнителей. Не последнее место среди таких наполнителей занимает углеродная сажа, введение которой, например, в каучук приводит к повышению прочности резины и улучшает ряд других механических свойств. В последнее время появились работы, например [1], в которых с целью повышения эластичности кристаллического полимерного материала, в частности полиэтилена, также осуществляют введение в него сажи в процессе вальцевания с последующей вулканизацией. В настоящей работе была поставлена задача получения привитого сополимера полиэтилена и сажи и изучение его некоторых физических свойств. Кроме того, представляло несомненный интерес исследовать на такой модели ряд структурных явлений, наблюдающихся при прививке аморфных веществ к полимерным системам, способным кристаллизоваться с достаточной легкостью.

Ранее нами было показано [2], что интенсивное механическое диспергирование углеродной сажи приводит к созданию на ее свежеобразованной поверхности активных центров, по-видимому, радикального характера. В то же время известны работы [3, 4], указывающие на то, что в процессе механического дробления полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии, происходит механическая деструкция полимерных цепей с образованием макрорадикалов. Естественно было предположить, что при совместном диспергировании полиэтилена и сажи в соответствующих условиях в такой системе за счет взаимодействия макрорадикалов друг с другом, а также макрорадикалов с насыщенными макромолекулами или с частицами возможно образование привитых сополимеров из этих компонентов.

В работе использовали печную сажу типа ISA F с удельной поверхностью порядка $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и полиэтилен высокой плотности, характеристическая вязкость которого, определенная в декалине при 100° , составляла 1,1. Диспергирование производили с помощью лабораторной эксцентриковой вибромельницы при комнатной температуре по методике, описанной нами ранее [2]. Продолжительность диспергирования составляла 1,5 часа, соотношение полиэтилена и сажи было равно 1 : 1; 2 : 1; 5 : 1; 7 : 1. Молекулярный вес полиэтилена после диспергирования не отличался заметным образом от исходного.

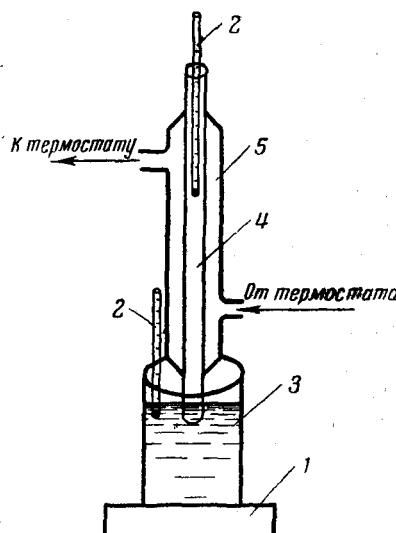
Образующуюся после диспергирования смесь обрабатывали горячим бензolem, в результате чего получали тонкую фильтрующуюся суспензию сажи в растворе полиэтилена, из которой при охлаждении выпадал полиэтилен, захватывавший с собой всю сажу. Полученную не расслаивающуюся при длительном состоянии суспензию исследовали на однородность с помощью прибора, изображенного на рис. 1. При погружении края

бумажного фильтра в исследуемую систему (1%-ный горячий раствор полиэтилена с сажей в *n*-ксилоле) на фильтре можно было видеть непрерывный переход окраски выделяющегося продукта от черного до бесцветного. Величина переходной области на колонке составляла 4 см. В контрольном опыте с механической смесью раздельно диспергированных полиэтилена и сажи при том же соотношении компонентов и той же концентрации исследуемого раствора на колонке была видна четкая граница выделения сажи. Причиной размывания этой границы при изучении совместно диспергированных сажи и полиэтилена является, очевидно, образование химического соединения полиэтилена и сажи, выделение которого на колонке происходит после выделения свободной сажи.

С целью изучения структуры образующихся при совместном диспергировании продуктов использовали электронно-микроскопический метод исследования. Работу проводили на электронном микроскопе типа JEM-5Y при прямом электронно-оптическом увеличении 30 000—60 000. Образцы для исследо-

Рис. 1. Прибор для исследования гомогенности системы:

1 — нагреватель; 2 — термометры; 3 — стакан с исследуемой смесью; 4 — бумажный фильтр; 5 — нагревательная рубашка



вания готовили испарением растворителя при 90° из 0,01%-ных растворов полимера в *n*-ксилоле.

Поскольку исследованиям подвергали образцы, полученные непосредственно после помола, то в этих продуктах наряду с ожидаемым привитым сополимером полиэтилена и сажи могли находиться также и не вступившие в реакцию свободные полиэтилен и сажа. Действительно, при наблюдении образцов в электронном микроскопе (рис. 2, а) на снимке видны частицы сажи, находящиеся в поле зрения вместе с полимерными образованиями. Эти агрегаты сажи по размеру и форме совершенно аналогичны частицам отдельно диспергированной сажи (рис. 2, б).

В исследуемых образцах продуктов совместного диспергирования полиэтилена и сажи наблюдались, так же как это следует из рис. 2, в, сферолитные образования. Известно, что полиэтилен при охлаждении раствора обычно выделяется в виде сферолитов, легкость образования которых обусловлена высокой регулярностью макромолекул последнего. Наличие в изученных системах сферолитов связано с присутствием в продукте диспергирования чистого полиэтилена.

Однако, наряду с агрегатами сажи и сферолитами полиэтилена, в образцах были обнаружены также пачечные образования, микрофотография которых приведена на рис. 2, а и г. Пачечные структуры полиэтилена, как известно, удается наблюдать с большим трудом из-за большой склонности последнего к образованию сферолитов. Одному из авторов совместно с Корецкой [5] лишь в очень жестких условиях при получении пленок из весьма разбавленных растворов (0,002—0,02 мг в 100 мл) удалось наблюдать первичные структурные образования полиэтилена. Наличие пачек в исследуемых образцах свидетельствует о существовании в системе третьего компонента, помимо полиэтилена и сажи. Таким компонентом является, очевидно, привитый сополимер полиэтилена и сажи. Действительно, если в процессе диспергирования образуется подобный

сополимер, то при кристаллизации полиэтилена из раствора сажа не может проникнуть внутрь пачек полиэтилена из-за значительных размеров своих частиц. В этих условиях молекулы полиэтилена смогут образовать кристаллическую пачку лишь расположившись таким образом, что частицы сажи будут находиться в межпачечном пространстве, будучи химически связаны с полиэтиленом. Можно предположить также, что кристаллические пачки образовались и из чистого полиэтилена, кристаллизация которого затруднена наличием в системе привитого сополимера и диспергированной сажи. Образование из этих пачек вторичных структур (сферолитов и монокристаллов) будет весьма затруднительным. Электронная микродифракция с этих пачечных образований подтвердила их кристаллический характер.

В контрольном образце, представляющем собой механическую смесь раздельно диспергированных полиэтилена и сажи, мы наблюдали только сажевые структуры и полимерные сферолиты, аналогичные приведенным на рис. 2, б и в. Таким образом, типичными образованиями для продуктов совместного диспергирования полиэтилена и сажи следует признать, наряду со сферолитами, и кристаллические пачки полиэтилена. Сопоставляя эти данные с результатами, полученными при изучении структуры привитых сополимеров изотактического и атактического полистиролов [6], можно сделать вывод о том, что для привитых сополимеров, состоящих из упорядочных и неупорядочных компонентов, набор морфологических структур уменьшается и образование высших структурных форм сферолитов и монокристаллов становится весьма затруднительным, если, в отдельных случаях, не невозможным.

Попутно заметим, что при электронно-микроскопическом исследовании структуры чистого полиэтилена нам удалось наблюдать ранее не известные для полиэтилена структуры типа изображенных на рис. 2, д. В этом случае из-за быстрой кристаллизации процесс образования совершенных монокристаллов был затруднен, и процесс кристаллизации макромолекул остановился на стадии образования таких своеобразных плоскостей, собранных в растянутую спираль.

Рентгенографическое исследование продуктов совместного диспергирования полиэтилена и сажи показало, как это следует из рис. 3, а, что дифракционные картины в этом случае не отличаются сколько-нибудь существенным образом от дифракционной картины чистого полиэтилена (рис. 3, б). В свете вышеизложенного этот факт следует признать совершенно закономерным, так как наличие кристаллических пачек привитого сополимера, наряду со вторичными структурными образованиями — сферолитами, не может дать изменения дифракционной рентгеновской картины. Специфика обычного рентгеноструктурного анализа в этом случае состоит в том, что он в значительной степени не улавливает наличия вторичных полимерных структур. Несмотря на различие в электронно-микроскопических данных, характер дифракционной картины в обоих случаях обусловлен наличием кристаллических пачек, только в одном случае они не образуют вторичных структур, а в другом — образуют.

Для полного изучения свойств полученных систем образцы были подвергнуты механическим испытаниям. Известно, что образование вторичных структур в случае полиэтилена придает материалу жесткость и повышенную прочность. Если часть этих структур разрушена, полимер должен стать более эластичным. В то же время введение сажи в полимер обычно повышает жесткость материала [1]. В исследуемом случае, когда в смеси, помимо привитого сополимера, имеется химически не связанная с полиэтиленом сажа, продукт должен стать более жестким и хрупким по сравнению с чистым полиэтиленом, но более мягким и эластичным по сравнению с механической смесью полиэтилена и сажи.

Результаты механических исследований на динамометре типа Поляни приведены на рис. 4. Образец для испытаний механической смеси разде-

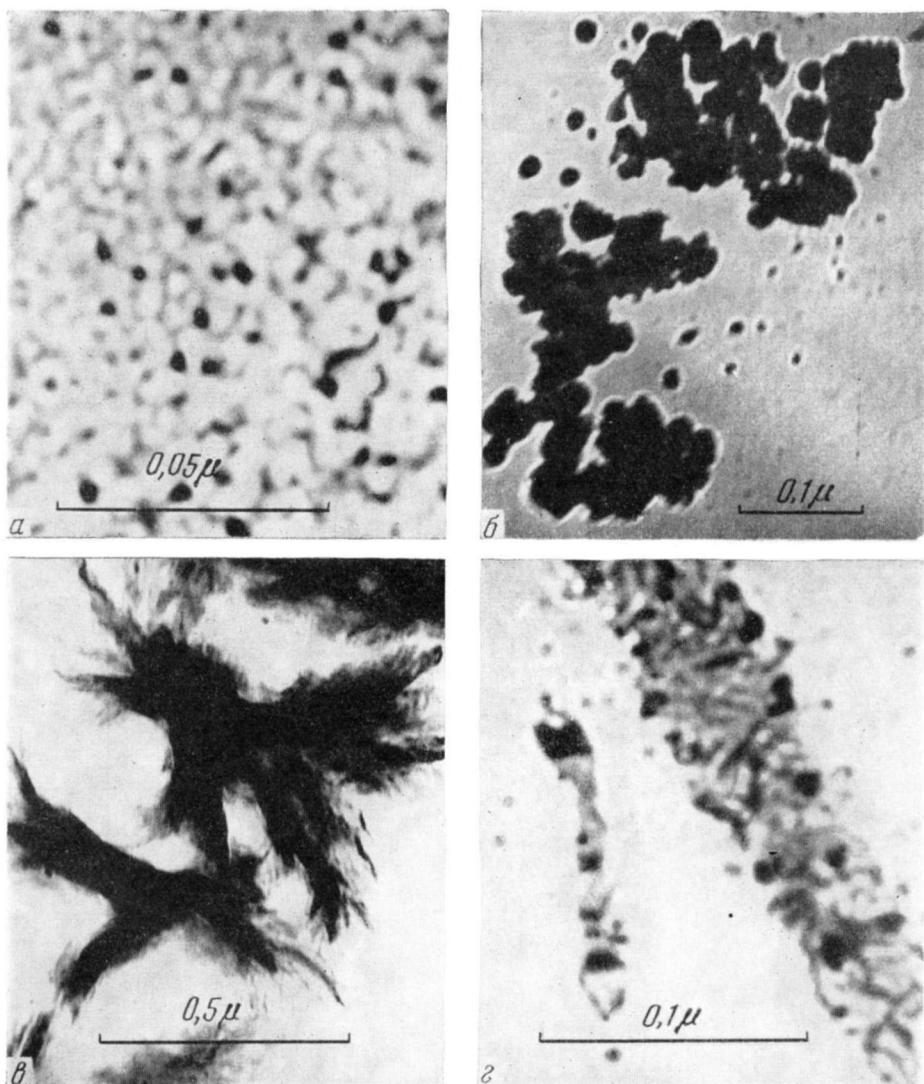


Рис. 2. Электронная микрофотография: *а* — продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи (5 : 1); *б* — сажи; *в* — продукта совместного диспергирования полиэтилена и сажи (7 : 1); *г* — то же (2 : 1); *д* — полиэтилена высокой плотности (см. на обороте вклейки)

(Линейный масштаб на приведенных микрофотографиях следует уменьшить для *а* и *г* в 4,5 раза;
для *б*, *в* и *д* — в 2,5 раза)

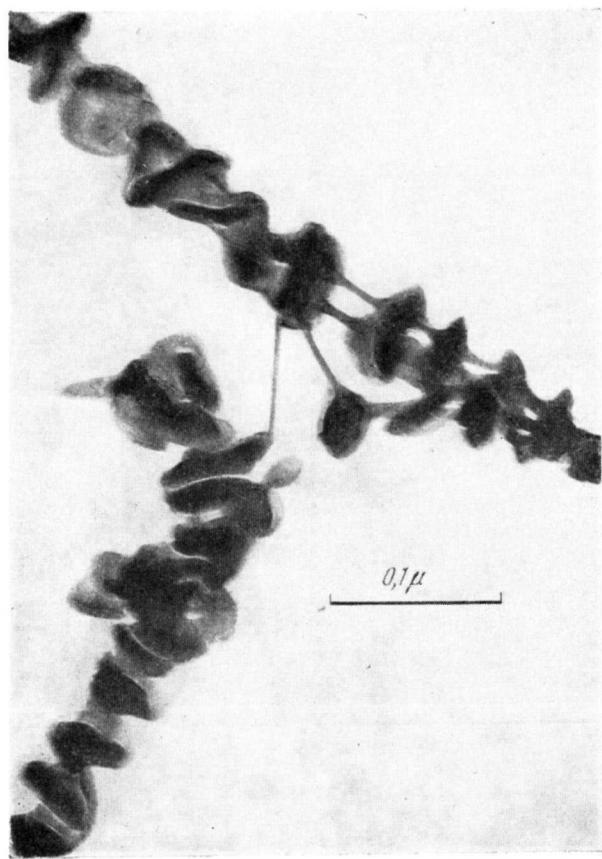


Рис. 2, ∂

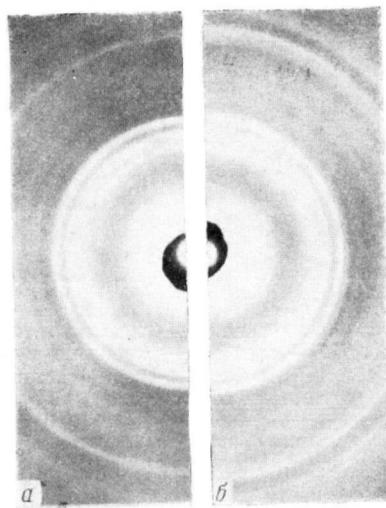


Рис. 3. Рентгенограммы:

a — продукт совместного диспергирования полиэтилена и сажи (2 : 1); b — исходный полиэтилен

но диспергированных полиэтилена и сажи для равномерного распределения компонентов готовили выделением продукта из горячего раствора в *n*-ксилоле. Из этих данных следует, что жесткость полиэтилена после диспергирования с сажей повысилась за счет химически не связанный с полимером сажи. В то же время по сравнению с механической смесь тех же компонентов исследуемая система обнаруживает большую эластичность. Это подтверждает тот факт, что в исследуемом образце содержится относительно меньшее количество сферолитов за счет наличия пачек привитого сополимера. Результаты механических испытаний подтверждают данные электронно-микроскопического исследования. В продукте совместного диспергирования

полиэтилена и сажи какая-то часть сферолитных образований полиэтилена не может сформироваться из-за того, что пачки полиэтилена раздвинуты друг относительно друга включениями химически связанный сажи. За счет этого образец становится более мягким, т. е. происходит своеобразная межпачечная пластификация полиэтилена сажей. Этот заметный, но небольшой по своей величине эффект связан с маленьким по абсолютной величине содержанием привитого сополимера в исследуемом продукте. Последний вывод подтверждается, кроме того, и измерениями электропроводности горячего (70°) раствора полиэтилена, наполненного сажей, в толуоле. Сопротивление этой

системы в два раза больше сопротивления контрольного образца (механической смеси раздельно диспергированных компонентов). Действительно, проводимость, которая имеет место в этих суспензиях, обусловлена наличием контактов между частицами сажи. Если эти частицы химически связаны с полиэтиленом, то число контактов их друг с другом уменьшено и сопротивление системы возрастает.

В заключение отметим, что поскольку мы не обнаружили существенного изменения молекулярного веса полиэтилена при его вибропомоле при комнатной температуре (выше точки стеклования, но ниже температуры плавления), то следует полагать, что образование привитых продуктов полиэтилена и сажи связано в первую очередь с взаимодействием активных участков свежеобразованной поверхности сажевых частиц, при их интенсивном обдире с насыщенными макромолекулами полиэтилена.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при совместном вибропомоле полиэтилена и сажи образуется небольшое количество привитого сополимера этих компонентов, что приводит к некоторому повышению эластичности полимерной композиции по сравнению с механической смесью полиэтилена и сажи. Кроме того, совмещение полиэтилена с сажей в этих условиях вызывает образование гомогенизированной системы, не расслаивающейся при стоянии, что дает возможность ввести в полиэтилен большие количества сажи, без нарушения однородности смеси. Высокоэластичные продукты на основе полиэтилена и сажи могут быть получены, по-видимому, только в результате последующей вулканизации смеси, образовавшейся после совместного диспергирования. Только один факт прививки сажи к полиэтилену в настоящих условиях

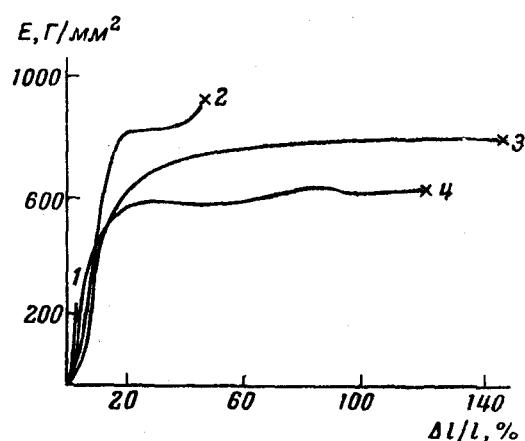


Рис. 4. Зависимость деформации от напряжения при 25° :

1 — механическая смесь раздельно диспергированных полиэтилена и сажи (7 : 1); 2 — продукт совместного диспергирования полиэтилена и сажи (7:1); 3 — исходный полиэтилен; 4 — полиэтилен, диспергированный без сажи

не приводит к полному разрушению сферолитных образований, необходимому для существенного повышения эластичности. Последнее можно осуществить, проводя вулканизацию подобных наполненных продуктов.

Выводы

1. Показано, что при интенсивном механическом диспергировании полиэтилена совместно с сажей происходит химическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию привитого сополимера.

2. Согласно электронно-микроскопическим данным, типичными структурными образованиями привитого сополимера полиэтилена и сажи являются кристаллические пачки цепей полиэтилена. Процесс образования высших структурных форм в этом случае затруднен. Показана неэффективность использования обычного рентгенографического метода для оценки структурных изменений, происходящих при подобной прививке сажи к полиэтилену.

3. Образование привитого сополимера полиэтилен — сажа вызывает некоторое повышение эластичности продукта по сравнению с механической смесью этих компонентов. Высказано предположение о межпачечной пластификации полиэтилена частицами сажи в этих условиях.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8 X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Dappenberg, M. Jordan, M. Harvey, J. Polymer Sci., 31, 127, 1958.
2. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
3. H. Grohn, K. Bischof, Plaste und Kautschuk, 6, 361, 1959.
4. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, А. Э. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомолек. соед., 1, 865, 1959.
5. В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 1771, 1959.
- 6*. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF JOINT DISINTEGRATION PRODUCTS OF POLYETHYLENE AND CARBON BLACK

V. A. Kargin, N. A. Plate, V. G. Zhuravleva, V. P. Shibaev

Summary

It has been shown that by intensive mechanical disintegration of high density polyethylene with carbon black at room temperature a chemical reaction takes place leading to the formation of a graft copolymer. According to electron microscopic data, in this system typical structural aggregates, besides polyethylene spherulites, are crystalline packets of polyethylene chains. The formation of higher structural forms is hindered. The use of ordinary x-ray analysis to determine the structural changes taking place in the grafting of carbon black to polyethylene is ineffective. The graft copolymer is a somewhat more elastic product than that formed by a mechanical mixture of the components. It has been suggested that under the above conditions interpacket plasticization of polyethylene by the carbon black particles takes place.

* В опубликованном тексте статьи следует читать: стр. 301, 17 строкка снизу: «составляет 300—400 Å, что соответствует 30—40 молекулярным цепям»; 14 строкка: «толщиной до 100 Å»; 12 строкка «(80—100 Å)»; стр. 303, 16 строкка снизу: «составляет 80—100 Å». На рис. 3, «линейный масштаб изображения следует уменьшить в 2 раза».