

УДК 66.095.26:678.01:53:678(742+76)-13

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ПРОЦЕССЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ПОЛИЭТИЛЕНА И КАУЧУКА

М. С. Акутин, Б. Н. Артеменко

Одной из основных проблем в химии и технологии полимеров является проблема сохранения полезного комплекса свойств полимера в процессе эксплуатации изделий на его основе. Работами последних лет показано, что изменение свойств полимера со временем, т. е. его старение обусловлено изменением характера и размеров надмолекулярных образований и взаимными структурно-фазовыми превращениями в них. Эти процессы проходят совместно с реакциями окислительной деструкции и сшивания.

Следовательно, управление процессами структурообразования при переработке полимеров позволяет решить задачу повышения стабильности полимерных изделий при их эксплуатации.

Регулирование размеров надмолекулярных образований в полимерах в процессе их переработки может быть осуществлено, в частности, путем проведения реакции гетерогенной блок- и привитой сополимеризации. Одним из практических путей такой структурно-химической модификации является введение в процессе экструзии полиэтилена сравнительно небольших количеств второго полимера и его прививка к поверхности надмолекулярных структурных образований основного компонента смеси механохимическим и пиролитическим методами [1, 2].

Несмотря на то, что гетерогенной привитой сополимеризации посвящено несколько исследований [3—9], в них, однако, уделено недостаточно внимания процессам структурно-фазовых превращений привитых систем.

Представляло интерес исследовать возможность получения блок- и привитых сополимеров полиэтилена высокой плотности с каучуком непосредственно при формировании изделий и разработать эффективный метод регулирования свойств полимера путем таких структурно-химических превращений.

Методика эксперимента

В качестве исходного полимера был выбран полиэтилен высокой плотности без стабилизатора. Индекс расплава 0,4 г/10 мин.; плотность 0,945 г/см³; зольность 0,025%.

Модифицирующим агентом в данной работе являлся бутадиенстирольный карбоксилатный каучук СКС-30-1 (тройной сополимер бутадиена, стирола и метакриловой кислоты). Содержание карбоксильных групп 1,25%; молекулярный вес 112 000.

В качестве вулканизующих добавок были выбраны технические окиси цинка и магния с размерами частиц по данным седиментационного анализа 1 мк.

Полимеры подвергали предварительному смешению на вальцах при температуре 130°. На стадии вальцевания вводили соответствующие вулканизующие агенты.

В дальнейшем полученную композицию перерабатывали на лабораторном экструдере, сконструированном в НИИПМ при температуре в зоне сжатия 170, 190, 210°.

Экструзию осуществляли без создания вакуума или инертной среды, так как в [10] было показано, что количество образующихся макрорадикалов в единице време-

ни значительно больше гибнущих в результате акцептирующего действия кислорода воздуха.

Структурно-химические превращения при модификации полиэтилена исследовали методом дифракции рентгеновских лучей. Образцы готовили в идентичных условиях в виде пленок толщиной 70–80 мк, отпрессованных при давлении 100 кГ/см² и температуре 150°, охлаждение 1,5°/мин. Рентгенограммы получали на приборе УРС-50-И с медным анодом и никелевым фильтром. Определение плотности проводили по стандартной методике в спирто-водной среде.

Термомеханические кривые снимали на весах Каргина при $P = 0,250 \text{ кГ/см}^2$. Скорость повышения температуры 1,5°/мин; время под нагрузкой 10 сек.

Индекс расплава измеряли на приборе типа ИИРТ по стандартной методике при 190°. Диаметр капилляра 2 мм, нагрузка 5 кГ.

Для оценки механических свойств модифицированного полимера образцы в виде лопаток подвергали растяжению на разрывной машине типа WPM, при скорости движения зажима 60 мм/мин и температуре 23°.

Определение температуры плавления, тепловых эффектов и температуры разложения проводили термогравиметрическим методом на деривографе системы МОМ. Скорость нагрева 6°/мин.

Светотепловое старение полученных материалов проводили на везерометре типа «Атлас» в течение 100 час., что соответствует одному году старения в естественных условиях. Образцы имели вид пленок, полученных методом формования из раствора полимера на поверхности горячего глицерина и путем прессования при 150° и давлении 100 кГ/см². Пленки, полученные формированием из раствора, использовали для наблюдения надмолекулярных структур в полимере, а пленки, полученные прессованием, применяли для исследования физико-механических свойств. Вышеизложенные исследования образцов проводили до и после их старения.

Оптические исследования проводились на металлографическом микроскопе МИМ-8М ($\times 500$).

Результаты и их обсуждение

Полиэтилен высокой плотности, обладая рядом ценных физико-механических, диэлектрических и термических свойств, чрезвычайно склонен к быстрому старению в эксплуатационных условиях [11–12].

Выбор в качестве модифицирующего агента бутадиенстирольного карбоксилатного каучука мотивирован хорошей совместимостью последнего с полиэтиленом и способностью образовывать с окислами двухвалентных металлов (ZnO , MgO) комплексные средние и основные соли [13–16].

Получение блок- и привитых сополимеров осуществляли механопиролитическим синтезом, используя радикальный характер деструктивного распада полимеров в области начальных температур их разложения [2]. Практически это реализуется введением модифицирующего агента в процессе экструзии при температуре в зоне сжатия экструдера 170–210°.

Привес образцов модифицированного полиэтилена после избирательной экстракции несвязанного модифицирующего агента, появление на ИК-спектрограмме образцов после экстракции характерных полос поглощения бутадиенстирольного карбоксилатного каучука свидетельствует об образовании блок- и привитых сополимеров. На термограммах полученных материалов не наблюдается отклонений и замедлений интенсивности кривой градиентов температур экзотермического пика разложения.

Аналогичные исследования образцов смесей полимеров, полученных на вальцах, показали отсутствие блок- и привитых сополимеров. Термограммы вышеуказанных образцов соответствуют кривым, получаемым наложением термограмм каждого из полимеров, и в области температур начала деполимеризации исходных полимеров указывают на раздельное разложение каучука и полиэтилена.

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного полиэтилена (1) смеси полимеров, полученной на вальцах (2) и продуктов экструзии (3). Содержание модифицирующего агента составляло 5%.

Как видно из приведенного рисунка, интенсивность рефлекса на дифрактограмме образцов модифицированного полиэтилена, соответствующего межплоскостному расстоянию между кристаллитами полиэтилена 7,4 Å, значительно увеличивается.

В отличие от рентгенограмм, на дифрактограммах образцов исходного и модифицированного полиэтилена не был выявлен ряд рефлексов вследствие малой чувствительности прибора.

На рис. 2 приведены кривые изменения интенсивности рефлекса, соответствующего межплоскостному расстоянию между кристаллитами полиэтилена $7,4 \text{ \AA}$ в зависимости от количества введенного модифицирующего агента. Интенсивность вышеуказанного рефлекса оценивали по отношению к интенсивности аналогичного рефлекса на дифрактограмме исходного полиэтилена. Началом отсчета служило основание пика, соответствующего вышеуказанному рефлексу. Как видно из рис. 2, максимальная степень упорядоченности наблюдается у образцов полиэтилена, содержащих 5% СКС-30-1, чему соответствует надмолекулярная структура образца, показанная на рис. 3 ε .

При увеличении количества модифицирующего агента значительно уменьшается степень упорядоченности системы, но до определенного предела. Присутствие в полиэтилене большого количества несвязанного каучука препятствует процессу образования более совершенной структурной надмолекулярной организации материала (3 ε).

Рис. 1. Дифрактограммы исходного полиэтилена (1), смеси полимеров, полученной на вальцах (2), и продуктов экструзии (3). Содержание СКС-30-1 — 5%

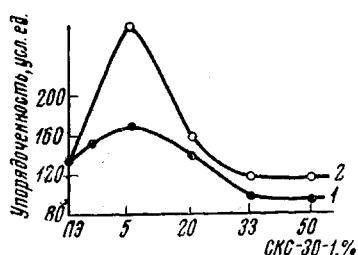
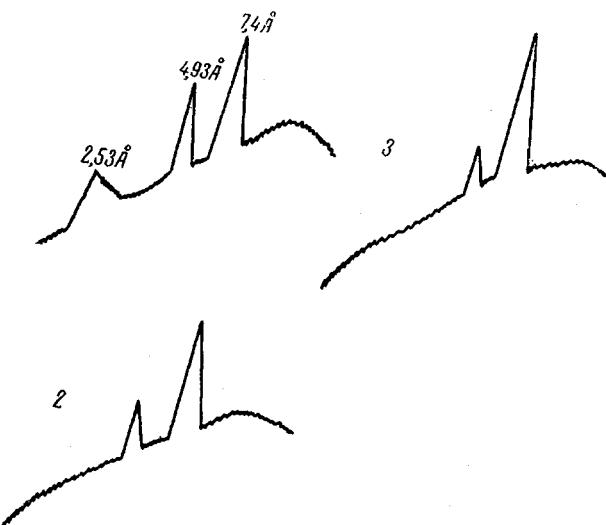
Образцы смеси полимеров, полученной на вальцах, обладают значительно меньшей степенью упорядоченности (кривая 1, рис. 2) по сравнению с продуктами экструзии, что видно из сравнения рисунков 3б и 3 ε .

Введение вулканизующих агентов существенно не изменяет величину рефлексов, хотя несколько уменьшает размеры надмолекулярных образований (3 ε).

Введение 5% СКС-30-1 увеличивает плотность исходного полиэтилена, что объясняется возникновением более совершенной мелкокристаллической структуры материала (3 ε).

Рис. 2. Изменение степени упорядоченности механической смеси, полученной на вальцах (1), и продуктов экструзии (2) в зависимости от количества введенного модифицирующего агента

Степень кристалличности экструдатов, определенная методом ядерного магнитного резонанса [17—18], изменяется незначительно (табл. 1). Наличие вулканизующих агентов и большого количества каучука, а также введение каучука в процессе вальцевания приводит к формированию менее упорядоченных структурных образований (3б, ε), уменьшению плотности образцов и значительному понижению степени кристалличности исходного полиэтилена.



Для изучения температурных областей переходов модифицированного полиэтилена и влияния структурных изменений на свойства полимера были проведены термомеханические исследования полученных материалов. На рис. 4 представлены термомеханические кривые исходного (кривая 1) и модифицированного полиэтилена (кривые 2—4). У модифицированного полиэтилена появляется участок высокоэластической деформации. Одно-

временно наблюдается сдвиг температуры плавления в сторону более высоких температур, что дает возможность расширить область

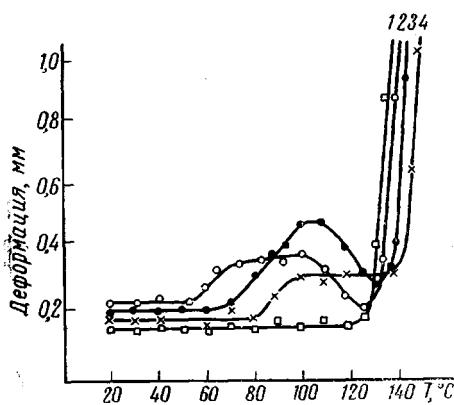


Рис. 4

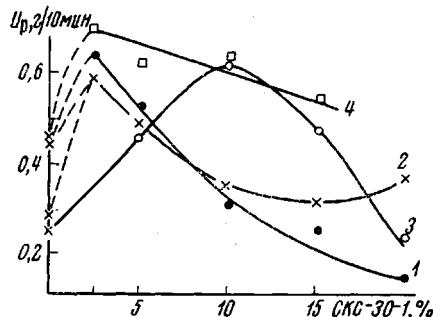


Рис. 5

Рис. 4. Термомеханические кривые исходного полиэтилена (1), экструдатов с содержанием СКС-30-1 5% (2); 5% + 1% ZnO (3), 5% + 1% MgO (4)

Рис. 5. Изменение индекса расплава модифицированного полиэтилена от количества введенного каучука: механическая смесь, полученная на вальцах без вулканизующего агента (2) и с введением 1% ZnO (1); продукты экструзии без вулканизующего агента (3) и с введением 1% ZnO (4)

применения полиэтилена. Наблюдаемый сдвиг температуры плавления объясняется изменением морфологии и размеров надмолекулярных образований полиэтилена в результате его структурно-химической модификации (рис. 3в). Дальнейшее незначительное уменьшение деформируемости образцов объясняется дополнительным процессом кристаллизации полимера, когда подвижность структурных элементов достаточно велика.

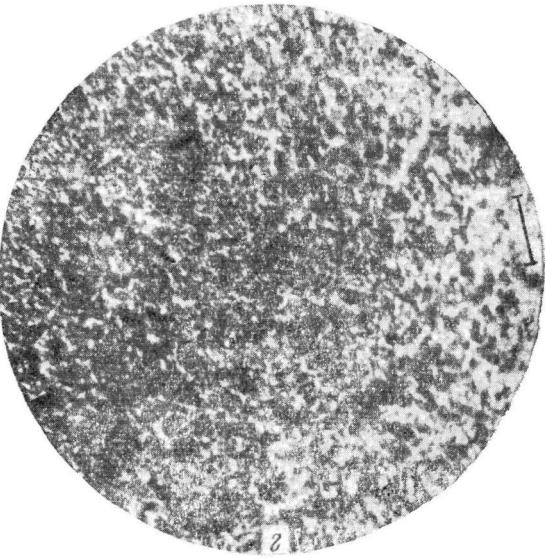
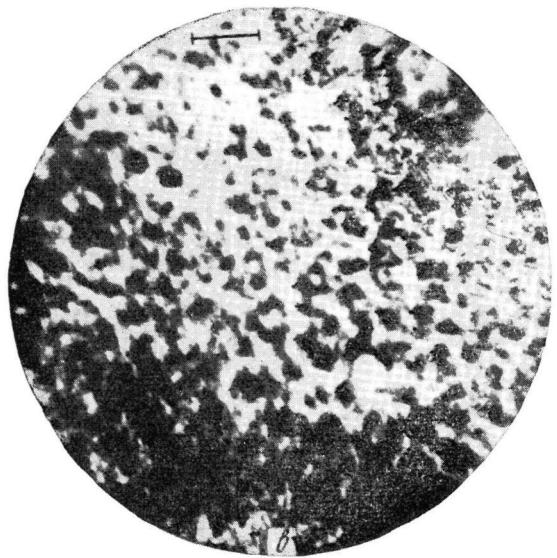
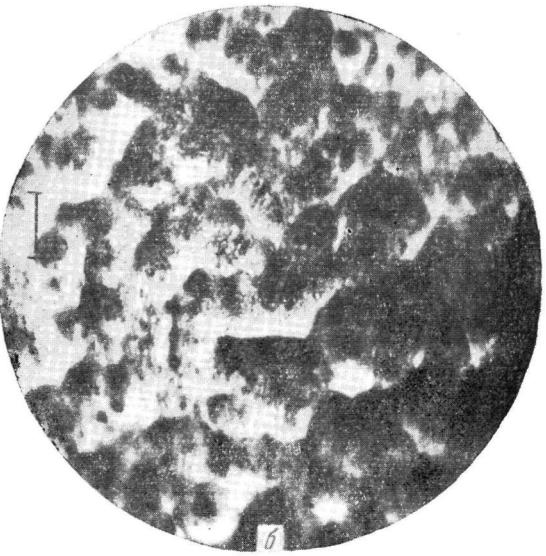
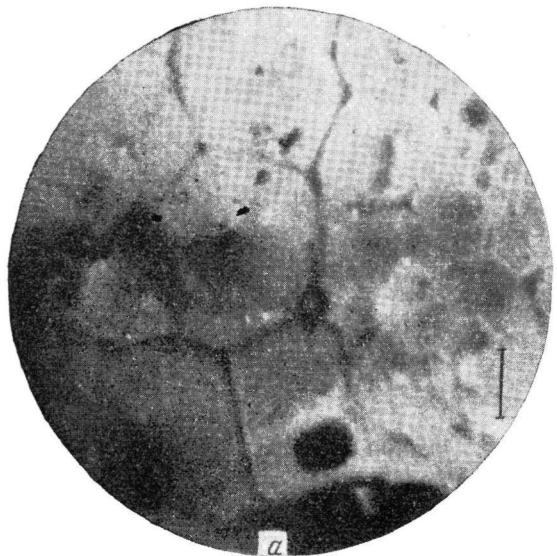
Таблица 1

Степень кристалличности и плотность исходного и модифицированного полиэтилена

Материал	Плотность, г/см ³	Степень кри- сталличности по ЯМР
Полиэтилен нестабилизированный, высокой плотности	0,945	85
+5% СКС-30-1 (экструдат)	0,959	83
+5% СКС-30-1+1% ZnO (экструдат)	0,956	80
+5% СКС-30-1 (смесь полимеров)	0,943	77
+10% СКС-30-1 (экструдат)	0,948	—

Введение окислов существенно не изменяет общую картину деформации образцов.

В связи с этим представляло интерес изучение процессов течения таких систем. В работе [19] различными методами была доказана устойчивость стабилизированных надмолекулярных образований при температуре значительно выше температуры плавления. Поэтому мы вполне были ожидать, что модифицированный полиэтилен, имеющий мелкокристалли-



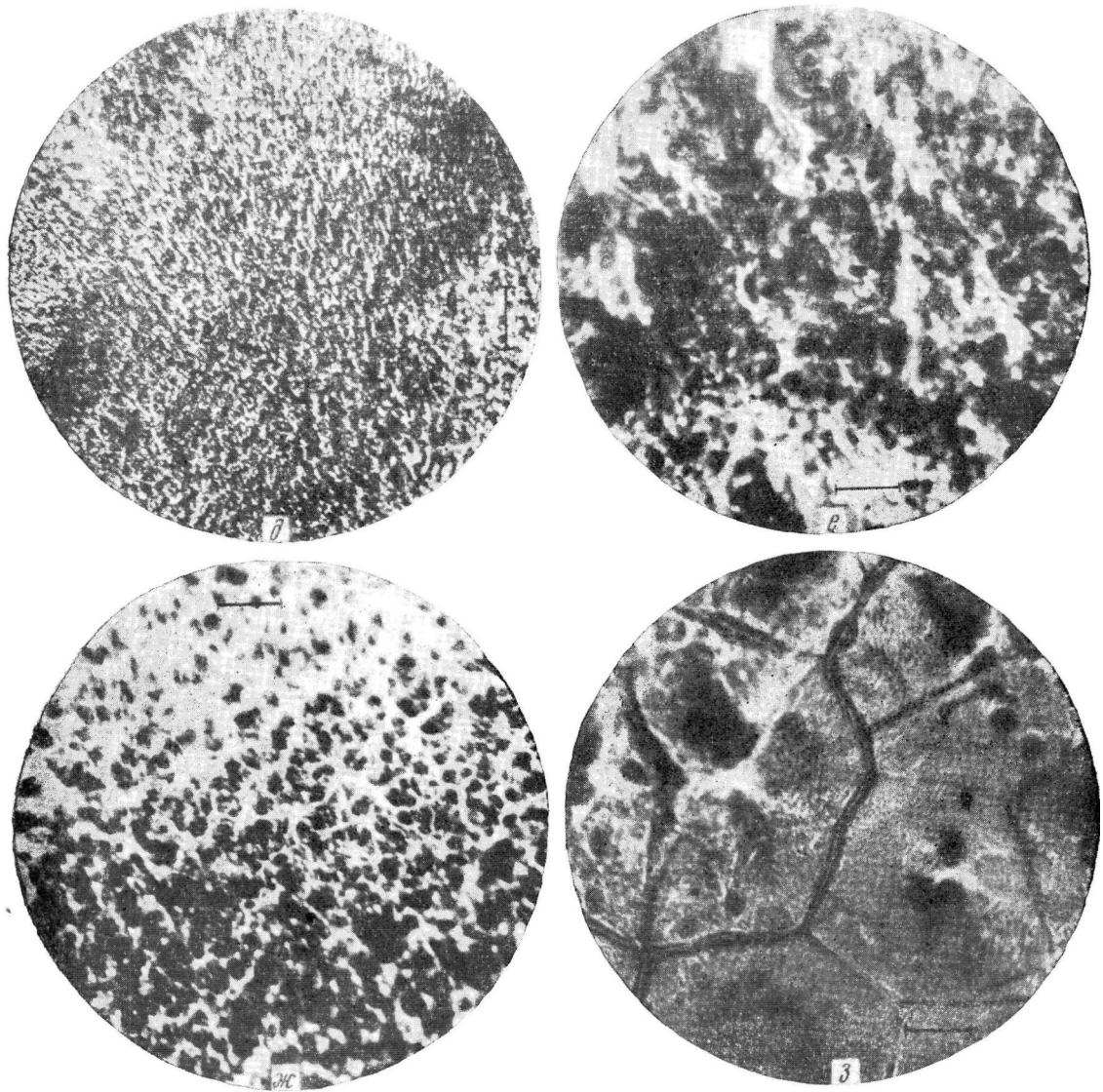


Рис. 3. Микрофотографии образцов:

исходного полиэтилена (а); смеси полимеров, полученный на вальцах (б), мо-
дифицированного полиэтилена с содержанием СКС-30-1 5% (в), 5% + 1% ZnO (г), 10% (д) и
20% (е); модифицированного полиэтилена с содержанием СКС-30-1 5% (ж) и исходного поли-
этилена (з) после 100 час. старения

ческую структуру, будет обладать иным характером вязкого течения по сравнению с исходным. На рис. 5 представлены кривые зависимости индекса расплава полиэтилена высокой плотности от количества введенного модифицирующего агента. Кривые имеют максимум по величине индекса расплава при содержании от 2,5 до 5% СКС-30-1. Увеличение текучести системы приводит к возможности уменьшения температуры переработки

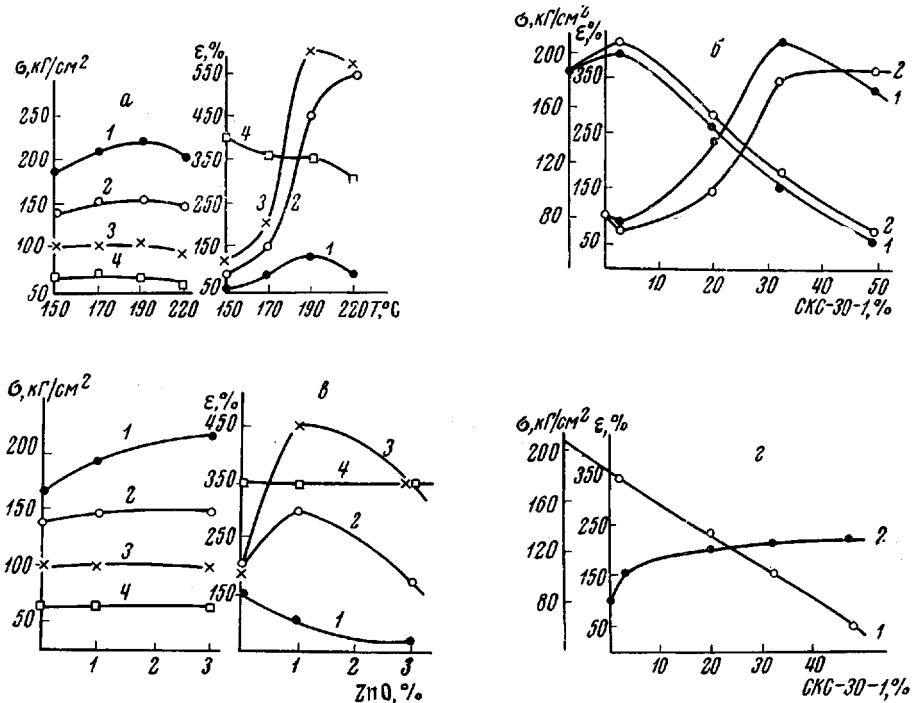


Рис. 6. Зависимость предела прочности при растяжении и относительного удлинения модифицированного полиэтилена:

а — от температуры переработки: 1 — 5; 2 — 20, 3 — 33, 4 — 50% СКС-30-1. Содержание ZnO — 1%; б — от количества введенного каучука: 1 — 1, 2 — 2—3% ZnO; в — от количества вулканизующего агента (ZnO): 1 — 5, 2 — 20, 3 — 33, 4 — 50% СКС-30-1; г — смеси полимеров, полученной на вальцах: 1 — предел прочности при растяжении; 2 — относительное удлинение

материала, снижению роли деструктивных процессов при формовании изделий.

Содержание каучука выше этого предела (более 5%) приводит к росту вязкости системы и уменьшению индекса расплава образцов. Существенного влияния на величину индекса расплава вулканизующие добавки не оказывают. Описанные выше результаты исследований показывают возможность осуществления структурно-химической модификации полиэтилена высокой плотности путем прививки модифицирующего агента в процесс механопиролитического синтеза блок- и привитых сополимеров. Как следствие наличия более совершенной надмолекулярной организации в модифицированном полиэтилене, увеличивается плотность образцов, повышается текучесть, возникает участок высокой эластичности.

В связи с этим представляют интерес выяснение влияния наблюдаемых структурных превращений на физико-механические и эксплуатационные свойства полиэтилена.

На рис. 6, а — г приведены изменения прочностных (σ) и деформационных (ϵ) свойств образцов модифицированного полиэтилена в зависимости от температуры переработки, соотношения исходных полимеров, типа и количества вулканизующего агента.

Как свидетельствуют результаты исследований, оптимальной температурой экструзии является температура 190°, при которой, вероятно созда-

ются наиболее благоприятные условия для образования и рекомбинации макрорадикалов (рис. 6, а).

Введение 5% каучука и оптимальное содержание ZnO увеличивают прочность образцов модифицированного полистирила на 15%. Удлинение несколько снижается. Введение каучука выше этого предела нежелательно вследствие уменьшения прочности исходного полимера (рис. 6, б).

Оптимальное количество окислов, как видно из рис. 6, в, соответствует 1 вес. % смеси. В этих условиях происходит наиболее полная вулканизация.

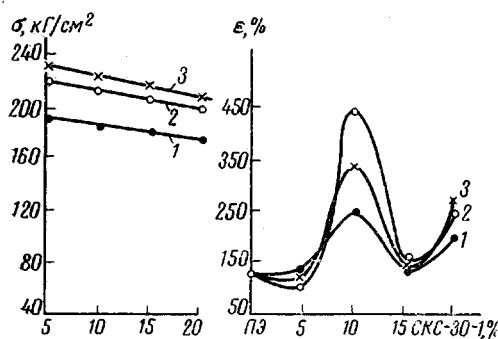


Рис. 7. Зависимость прочностных и деформационных свойств модифицированного полиэтилена при содержании СКС-30-1 от 5 до 20%:

1 — смесь гомополимеров, полученная на вальцах; 2 — экструдат, 3 — экструдат + 1% ZnO

ция модифицирующего агента и сводится к минимуму наличие несвязанных окислов, которые явились бы источником местных напряжений при деформации образцов. Отсутствие вулканизующих агентов не приводит к повышению прочности образцов модифицированного полиэтилена. Использование в качестве вулканизата окиси цинка более предпочтительно, нежели окиси магния, вследствие специфиичности образующихся солевых комплексов [20].

Из кривых, представленных на рис. 6, 2, видно, что образцы смеси полимеров, полученной на вальцах, имеют значительно меньшую прочность и относительное удлинение по сравнению с продуктами

экструзии.. Характер надмолекулярной организации этих механических смесей, представленный на рис. 3б, свидетельствует о незначительном изменении структурной организации материала по сравнению с исходным полиэтиленом (рис. 3а).

В интервале содержания карбоксилатного каучука от 5 до 20% наряду с незначительным падением прочности интенсивно растет деформируемость модифицированного полиэтилена (рис. 6, б). Аналогично вышеизложенным исследованиям были проведены испытания образцов, содержащих 5, 10, 15 и 20% СРС-30-1.

Как видно из результатов исследований, представленных на рис. 7, введение в полиэтилен в процессе экструзии 10% каучука и оптимального количества вулканизующего агента приводит к увеличению деформируемости материала в 3 раза. В то же время прочность системы и в этом случае превышает прочность исходного полиэтилена.

Таким образом, варьируя количество вводимого каучука и используя оптимальную температуру переработки, можно получить материал с повышенными прочностными и деформационными свойствами.

Таблица 2

Потери в весе образцов модифицированного полиэтилена

Материал	Т. пл., °С	Т. разл., °С	Потери в весе, %	
			300°	400°
Полиэтилен высокой плотности	130	260	1,7	17,8
+5% СКС-30-1	135	290	0,5	7,5
+5% СКС-30-1+1% MgO	140	310	0	13,7
+5% СКС-30-1+1% ZnO	145	330	0	5,3

В табл. 2 приведены потери в весе образцов исходного и модифицированного полиэтилена, подвергнутых термообработке при 300 и 400°. Как видно из таблицы, системы с содержанием 5% СКС-30-1 обладают большой термостабильностью по сравнению с исходным полиэтиленом.

Если термоокислительная деструкция полиэтилена начинается при 270°, то у исследуемых образцов максимум на кривой разложения сдвигается в область 330°. Температура плавления образцов модифицированного полиэтилена также имеет некоторую тенденцию к сдвигу в область более высоких температур.

Как видно из сравнения микрофотографий 3ж и з, в процессе старения заметно увеличиваются размеры надмолекулярных образований исходного полиэтилена и почти не изменяется структурная организация модифицированного полиэтилена. Следствием структурных превращений в исходном полиэтилене в результате старения является уменьшение его прочности на 30%. В то же время максимальное понижение прочностных показателей образцов модифицированного полиэтилена составляет 14% (табл. 3). Это свидетельствует о значительном вкладе в эффект стабили-

Таблица 3

Изменение прочностных показателей модифицированного полиэтилена в результате старения

Материал	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²		Потеря прочности при старении, %
	до старения	после старения	
Полиэтилен высокой плотности	248	170	30
+5% СКС-30-1	257	230	12
+5% СКС-30-1+1% ZnO	310	280	10
+5% СКС-30-1+1% MgO	295	255	13
+10% СКС-30-1	206	170	14

зации структур использования структурно-химической модификации полимера методом гетерогенной прививки на нем второго полимерного компонента.

Выводы

1. Показана возможность регулирования надмолекулярных структур полиэтилена путем гетерогенной прививки небольших количеств (до 5%) эластомера в процессе высокотемпературной экструзии.

2. Полиэтилен, подвергнутый гетерогенной прививке, отличается мелкозернистой, менее дефектной надмолекулярной структурой. О формировании более совершенной надмолекулярной структуры можно судить по сдвигу температуры плавления, по изменению плотности, а также по результатам исследования полимера рентгенографическим методом и изучения характера и морфологии структурных образований при помощи оптической микроскопии.

3. Структурная модификация полиэтилена гетерогенной прививкой на нем эластомера приводит к повышению механических свойств и текучести полиэтилена.

4. Установлено значительное повышение стабильности модифицированного полиэтилена к термоокислительной и фотодеструкции.

Московский химико-технологический
инstitut им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбый, Механохимия полимеров, Машгиз, 1962.
2. М. С. Акутин, Б. М. Kovarskaya, A. N. Shabadas, B. E. Konovalova. Докл. АН СССР, 154, 369, 1964.
3. В. А. Карагин, Современные проблемы науки о полимерах, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1962.
4. Н. А. Платэ, Диссертация, 1966.
5. В. А. Карагин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 3, 299, 1961.
6. В. А. Карагин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлева, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 3, 650, 1961.
7. Н. Марк, Ann. Acad. Sci., 57, 445, 1953.
8. I. Groodman, Res., 6, 428, 1953.
9. Ct. Notta, E. Beatti, F. Severial, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
10. Н. К. Барамбый, Ж. физ. химии, 32, 1251, 1958.
11. Полиэтилен низкого давления, под ред. Н. М. Егорова, Госхимиздат, 1960.
12. D. H. Weichert, Plast und Kautschuk, 12, 664, 1965.
13. Б. П. Копылов, Э. Т. Лазарьянц, В. Г. Эпштейн, Высокомолек. соед., 7, 523, 1965.
14. В. Н. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Каучук и резина, 1957, № 3, 14.
15. M. P. Brown, Rubber Chem. and Techn., 30, 1347, 1957.
16. Н. П. Браун, Пат. США 26 62874, 1953.
17. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 809, 1962.
18. И. В. Александров, Успехи химии, 29, 1138, 1960.
19. Ю. С. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., А9, 449, 1967.
20. Е. А. Догадкин, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 233.

STRUCTURE-CHEMICAL TRANSFORMATION IN COURSE OF HETEROGENEOUS GRAFT-COPOLYMERIZATION OF POLYETHYLENE AND RUBBER

M. S. Akutin, B. N. Artemenko

Summary

Possibility of regulation of supermolecular structures in polyethylene by heterogeneous grafting of minor amounts (up to 5%) of elastomer at high temperature extrusion has been shown. The treated polyethylene has fine-grain, less defect supermolecular structure. The more perfect structure is revealed by shift of melting temperature, density, by X-ray study and optical observation of character and morphology of structures. The modification results in better mechanical properties and fluidity of polyethylene, in its higher resistance to thermooxidation and photodegradation.
